

ALZIRA LOURENÇO DEPPE

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA DESTILAÇÃO
FRACIONADA COM CARREADOR NA
DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA
DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS E
ÍTRIO EM MATRIZ DE ÓXIDO DE TÓRIO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA A ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

SÃO PAULO - BRASIL

ERRATA

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA DESTILAÇÃO FRACIONADA COM CARREADOR
NA DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS E
ÍTRIO EM MATRIZ DE ÓXIDO DE TÓRIO

Alzira Lourenço Peppe

?AG. LINHA ONDE SE LE: LEIA-SE

10	25	têm sido ...	tem sido ...
11	33	nas eparações prévias.	nas separações prévias
13	21	eram ocasionados pelo...	eram ocasionadas pelo...
16	28	e por unidade de volume..	e por unidade de tempo,
18	23	específica, sistema...	especifica são:preparação de amostras e padrões, condições de excitação, sistema ético,...
21 ;	9	extremamente e complexo,	extremamente comp&exo
21	25	natureza os compostos	natureza dos compostos...
30	8	precisão a exatidão	precisão e exatidão...
31	10	densitometria...	densitometria.
35	6	reprodutibilidade a sensibilidade	reprodutibilidade e sensibilidade
35	16	átomosfera...	atmosfera...
41	17	o tória leve obtido	a tória leve obtida...
42	19	dez gramos...	dez gramas...
:r44	23	sentava pureza ...	apresentava pureza...
'47	22	que tem uma temperatura.	que tem temperatura...
51	19	quando quando assume valores.	quando assume valores elevados.
51	27	SP-9066 as quais	SP-9066 os quais...
.52	12	de transmitancias..	de transmitância ...
64	25	metade comparado com 5%.A perda	metade quando comparada com 5%, a perda
64	26	àquela última concentra ção,	aquela concentração,
71	14	amostras. As relações..	amostra. As relações
76	21	posteriormente separado da	posteriormente há separação da
81	16	€om meio de ...	Como meio de ...
91	31	encont vam-se nas ..	encontravam-se nas...
94	12	1 internos intérbio ou ...	internos Itérbio ou...

ALZIRA LÓUREÇO VEVPE

* APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA DESTILAÇÃO

FRACIONADA COM CARREADOR NA DETERMINAÇÃO

ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS

E ÍTRIO EM MATRIZ DE ÓXIDO DE TÓRIO*

VIVÁAO de EngnkcuUa. QuZmica

In&tJUu&o dt EneAgia Atômica

OnÁmtadoK

P/W^UAO VoutOK O*GOA Bt/UAtfcflm LouAGJtÇO*



foJUúctUcA da Uiu.HfAAidade, dt

Sm Paulo pana a obtmçwo do

titulo dt " MESTRE EM CIÊNCIAS"

A

LothânÂx)

ptta. colaboração, InctntLvo t cmpKttMao

Ao VnoluiÔK Voutox Oðcan BmgÁÍABm Lountnco, da CadeÀAa dt Qyumita inohaânica t Gmal da UnðjeAéidadt dt Sío 'Paulo, dt quem nctebi a ofUtntação no dt&envolvimento dtita duétnl&çãu, hou Ámtn&ammtt gnata.

Bou Atconhtcida ao Voutoi Alcídio AbnÕo, Chtit da Vivi&ão dt EngtnhoKia Química do Instituto dt EneAgia Atômica, qut lempKt demonétAou inttÚA&t no dt&mvolvimnto dtitt tAabalho.

Ao ?nol<Ui>Ôh, Vouto/L Rómulo RibóJAO FieAoni, ViAttox do ImtUato dt EneAgia Atômica, a minha gratidão pta oportunidade, iaciLidadtò t poÁóbididadtò oieAtcidaò áuAantt a minha pvmancnia ei inentt do Labonatônio dt Empecinogfia^ia da Vivi&ão dt EngtnhoKia Química.

Pe um modo panticMÁaA dtujo &xpH,eAAon. meu fitconhtcimnto pela colaboKocão &empit tiitimtt t attncioða do Stnhon. Antonio Rob fito LohdeJULO t da Stnhona Ro&a Renata T-uAini MaAtin&, component ti do LaboHotônio dt E&ptctAognja.ia» A StnhotUta MaxílmT TeAnandtA, meta agnadtcimntoi pelo txctltntt tAabalho dt datilogKaiiA.

Htòth agnadtcimntoò não podtAia mt (uAtoA a oponXunidadt dt citan, o nomt do Twitudi Voutox ?aulo 'oAaiva dt Toledo, Chtit da Vivi&ão dt flòica dt RtatoKtò, ÍEA , pelo Jjictntivo, apoio t condòlhol com qut AempKt me t&timulou em pnxi&tguiA mexu pnojttOA,

INDICE

	página
SUMÁRIO	1
 <u>CAPÍTULO I.</u>	
INTRODUÇÃO	2
 <u>CAPÍTULO II.</u>	
ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANALISE ESPECTROQUÍMICA	15
2.1. Evaporação	• 13
2.2. Destilação com Carreadores	21
2.2.1. Natureza do Efeito do Carreador	21
2.2.2. Aplicação do Fenômeno da Destilação Fracionada	23
2.2.3. Propriedade do Carreador	24
2.3. Preparação de Padrões e Amostras	26
2.3.1. Exatidão dos padrões	27
2.3.2. Preparação de padrões	28
2.3.3. Padrão Interno	• 30
2,4. Processo fotográfico	» 30

3.2.7. Efeito dos Carreadores®	51
3.3. Determinação dos Elementos Lantanídeos e ítrio em Oxido de tório pelo método da destilação fracionada	66
3.3.1. Preparação de Padrões	66
3.3.2. Curvas de Calibração e Analíticas.	67
3.3.3. Fator de Correção.	71
3.3.4. Análise de uma amostra natural.	76
3.3.5. Determinação de lantanídeo e ítri® na fase de lavagem de extração por contracorrente com TBP.	78
3.3.6. Análise de óxido de tório nuclearmente puro	78

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.	80
Limites de Detecção.	86
Conclusões.	93

SUMARIO

Propõe -se um método para a determinação de micro_gramas de terras raras e ítrio em óxido de tório por espectrografia de emissão, sem separação prévia ou concentração destes óxidos na amostra. Este método direto envolve a volatilização das impurezas refratárias preferencialmente ao tório, usando-se cloreto de prata como carreador.

A técnica da destilação fracionada, combinada a uma dispersão relativamente elevada ($2,47 \text{ A}^\circ / \text{mm}$) e a atmosfera isenta de nitrogênio, possibilita análises em níveis de concentração somente alcançados até recentemente por métodos de pré-concentração.

Treze elementos dos lantanídeos e ítrio foram analisados em óxido de tório em tempo inferior a oito horas de trabalho, com uma precisão de cerca de 10%.

Apresenta-se uma discussão das curvas de volatilização desses elementos sob o efeito de diversas substâncias carreadoras.

CAPITULO I-

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA DESTILAÇÃO FRACIONADA COM CARREADOR
NA DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS E
ÍTRIO EM MATRIZ DE OXIDO DE TÓRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O advento dos reatores e a possibilidade de utilização de tório como combustível ocasionaram a investigação de diversos métodos para a determinação dos elementos contidos nesse combustível em nível de traços. De fato, a purificação de qualquer combustível nuclear exige um controle bastante severo no que diz respeito às impurezas metálicas, especialmente aquelas que encerram elementos de elevada seção de choque de absorção para neutrons térmicos. Assim, em particular, os elevados valores dessa propriedade de certas terras raras, principalmente gadolínio, európio, samário e disprósio, tomam necessária extrema purificação dos materiais a fim de eliminar seu efeito perturbador.

A determinação analítica dos elementos lantaní-

deos por processos clássicos, em nível de fracas, tornou-se um problema de difícil solução, uma vez que e de todo interesse a utilização de métodos simples, mas sensíveis, da ordem de parte por milhão. Neste sentido, a similaridade química que os elementos do grupo das terras raras apresentam, tornou o uso de métodos químicos de análise impraticável, porque exigem a manipulação de grandes quantidades de amostra para a obtenção de alguns miligramas de impurezas e subsequente separação em seus componentes individuais.

Por outro lado, as possibilidades dos métodos físicos, em geral, são mais promissoras. A utilização dos espectros de Raios-X, no entanto, não apresenta boa sensibilidade (1) apesar das inúmeras vantagens deste método. O mesmo acontece com os métodos baseados nas propriedades magnéticas que, além do mais, exigem a utilização de uma técnica complexa de medida, a temperaturas próximas do zero absoluto.

A espectrografia de massa, ora em desenvolvimento, aparenta ter grandes possibilidades no que se refere à sensibilidade desses elementos. É impraticável, no entanto, quer pelo alto custo da aparelhagem empregada, quer pela manutenção técnica altamente especializada que é continuamente exigida.

O método da análise por ativação apresenta, indubitavelmente, grande futuro, tendo já sido aplicado em determinações diretas de quantidades extremamente pequenas de európio e de disprósio. Entretanto, a investigação direta da atividade de uma amostra irradiada nem sempre possibilita a identificação das impurezas nela contidas, nem tão pouco a determinação da concentração, tornando-se necessário separar quimicamente os elementos das terras raras do componente básico da amostra. Assim, o processo total é bastante longo, envolvendo ativação da amostra, separação e determinação. (*)

No caso especial do európio e disprósio, determinados sem separação das outras terras raras, o processo só se tornou possível após o isolamento químico das terras raras totais da matriz.

À utilização dos métodos, espectrofotométricos para a determinação de pequenas quantidades de Gd, Eu e Sm, igualmente não satisfaz. Cálculos realizados e respeito (1) têm mostrado que, para uma análise com a sensibilidade requerida, seria necessária uma coluna de vários quilômetros. Igualmente, a sensibilidade da determinação pelas propriedades fluorescentes das terras raras provou ser insuficiente (10 %Gd em Th). É possível, no entanto conseguir um limite de detecção baixo pela análise por luminescência, dependendo este processo do material fosforescente usado»

«A análise por emissão dos elementos das terras raras tem sido relativamente pouco utilizada nos últimos anos» uma vez que o grande número de linhas dos espectros desses elementos diminuiu de muito a possibilidade de aplicação do método com alta sensibilidade. No entanto, a partir de 1956, com o aperfeiçoamento dos retículos de difração foi publicada uma série de trabalhos, nos quais o método da espectroscopia de emissão para pequenas quantidades de terras raras, foi utilizado com êxito, até 1966, nenhum dos métodos de análise espectroquímica corrente oferecia a possibilidade de uma determinação direta»

Para uma determinação de gadolínio, samário e europio, era necessário que as terras raras totais fossem isoladas do material a ser analisado, ou que a amostra fosse, enriquecida em aproximadamente 10 000 vezes. Após essas operações, podiam ser empregadas várias técnicas espectrográficas para análise do produto enriquecido. Para evitar o processamento de grandes quantidades da substância a ser analisada, era importante selecionar um método caracterizado por alta sensibilidade absoluta de determinação. No entanto, a partir dos trabalhos de Mykytiuk e colaboradora (2) e Schoenfeld (59), alguns pesquisadores tem desenvolvido métodos espectroquímicos de análise direta, deixando antever grandes possibilidades nesta direção.

Como grupo, os elementos das terras raras apresentam uma sensibilidade espectroquímica razoavelmente elevada, aplicando-se para quase todos os elementos um limite de detecção, em sensibilidade absoluta, de cerca de 30 milimicrogramas. É possível, dispor de dois esquemas para a determinação por métodos espectroquímicos

- a) enriquecimento previo através de métodos de separação química;
- b) determinação direta.

O exame de «uma série de trabalhos publicados no período de 1934 a 1969, relacionados com a determinação de pequenas quantidades de terras raras por espectroscopia de emissão, permite concluir que os procedimentos espectroquímicos, pelo método da separação prévia resumem-se nas seguintes operações:

1. colocação da amostra em solução com introdução do arrastador, e remoção dos elementos das terras raras totais do componente básico da amostra
2. purificação do concentrado de terras raras;
3. análise espectrográfrica do concentrado.

A primeira operação é específica para cada problema analítico e depende das propriedades químicas do elemento a ser analisado. As operações 2 e 3 são praticamente idênticas em todos os casos, embora a purificação do concentrado deva ser feita de modo diferente, dependendo dos contaminantes. Os elementos lantanídeos, uma vez separados como grupo são determinados segundo diversas técnicas espectrográficas:

1. excitação por arco - o resíduo em forma de óxido obtido através dos métodos de separação referidos acima é colocado no topo do eletrodo e queimado;
2. excitação por centelha - a amostra é depositada

da sobre eletrodo de cobre ou grafite;

3. as soluções podem ser examinadas através da técnica do "disco rotatório", da "cavidade à vácuo" ou da "cavidade porosa".

Os métodos correntes de separação das terras raras podem ser resumido[®] em;

1. separação por precipitação;
2. separação pela extração das terras ou matriz com diversos solventes orgânicos;
3. separação por troca iônica ou cromatografia.

A necessidade de um método rápido de separação prévia de quantidades em nível de traços em compostos de tório provocou a publicação de uma grande variedade de métodos de separação»

O método de remoção do tório por precipitação das terras ou daquele elemento (46,17 e 24) pode resultar em perdas das últimas ou tornar-se laborioso e prolongado quando as quantidades de tório excedam a ordem de miligramas. Não tem sido muito aplicado por serem as concentrações baixas em amostras de rotina, o que torna a remoção quantitativa impraticável. Seu maior uso (36) é como meio complementar da purificação do grupo das terras já isolado anteriormente de alguns elementos interferentes, por outro método.

Gordon e colaboradores (24) aplicaram a separação por precipitação usando reagentes especiais a fim de concentrar as terras raras. Utilizaram a precipitação com ácido «tilenodiaminote[^]tracético (EDTA) seguido da precipitação do oxalato, sendo, entretanto, a separação feita por troca iônica. O método é muito lento.

À concentração dos íons lantanídeos pelo emprego da coluna de celulose (14) tem sido largamente utilizada. Contudo, as eluições e subseqüentes precipitações são morosas e prolongam o tempo de análise das amostras, além de acarretar grande consumo de reagente. É possível obter a análise quantitativa dentro dos limites das especificações de tório nuclearmente puro a partir de 25 gramas de um sal de tório ou 10 gramas de tório, aplicando a técnica de concentração dupla em coluna de celulose (15). O tório é eluído com éter etílico • ácido nítrico», ficando as terras retidas na coluna.

Um procedimento modificado (27) é o de agitação do elemento tório com éter etílico • ácido nítrico • celulose e posterior filtração. As terras ficam retidas na celulose e são removidas com o ácido nítrico diluído a pH igual a dois. Este procedimento tem sido combinado com a extração do tório residual pelo reagente alfa-tetrametiltrifluoroacetona (TTA) (21).

Técnicas de troca iônica, quer pela adsorção em resina catiônica quer em aniônica, têm sido amplamente empregadas. O volume considerável de solução, resultante das numerosas lavagens que asseguram remoção quantitativa das terras, é difícil de ser manipulado. Certos procedimentos utilizam a separação dos elementos lantanídeos dos compostos de tório pela eluição dos nitratos em coluna aniônica (Dovex-1-X10) previamente lavada com ácido nítrico (28), sendo o tório fixado na coluna. Vários trabalhos foram publicados descrevendo a remoção de tório de uma solução 4N HCl pela adsorção em coluna de troca catiônica tal como a Dovex-50 (24, 25 e 29).

Del Grosso e Landis (36) separam por resina Dowex-50, precipitando posteriormente os fluoretos para assegurar a purificação de outros elementos, e finalmente os oxetos para descontaminar de cálcio e magnésio.

A técnica de extração por solventes oferece as vantagens de rapidez unidas à facilidade de manipulação, o que leva inúmeros analistas a preferi-la a outros métodos. Os coeficientes de distribuição do tório e de algumas terras raras nos sistemas fosfato

de tributílica (TBP) + ácido nítrico tem sido investigados (16, 41, 42 e 43). São bastante favoráveis para adaptação de tal sistema de extração para uma separação analítica. As terras raras são também extraídas por TBP apesar de sua extratibilidade ser bastante pequena (16). Por este motivo sua recuperação em um sistema analítico envolvendo TBP fica reduzida de mais ou menos 20%.

Alguns autores (20, 23 e 44) usam a extração com TBP diluído em tetracloreto de carbono (CCl_4) ou TBP em Soltrol (34). Entretanto, o coeficiente de extração para tório em TBP-CCl_4 é bastante baixo e *ma* aumento da relação solvente/fase aquosa e de um número maior de extrações seria necessário, para reduzir o conteúdo de tório a um nível tolerável.

Um método com sensibilidade na escala de frações de ppm (26) envolve a combinação de extração do tório com TBP-CCl_4 e o tório remanescente com TTA diluído em benzeno. A recuperação das terras raras por este procedimento é de cerca de 85% com uma sensibilidade média de 0,2 ppm. O complexo quelado de TTA e tório tem uma solubilidade limitada em solventes conhecidos, o que resulta no uso de grande8 colunas de solvente para extrair amostras de tório nas quantidades requeridas; assim, a combinação destes dois sistemas de extração apresenta a solução satisfatória para a separação.

O emprego do óxido mesitílico (19) na extração de tório foi relatado em uns poucos trabalhos. As terras raras são extraídas em quantidades menores do que 1%.

O solvente orgânico dibutoxytetraetilenoglicol, comumente conhecido como pentaéter foi selecionado por diversos laboratórios (22) devido à sua alta seletividade (47) para tório em uma solução saturada de nitrato de alumínio, em 0,4M de ácido nítrico, contendo tório e terras raras. A separação do tório é quase completa com este sistema; contudo, o isolamento subsequente das terras raras mostrou certa dificuldade devido à alta concentração de nitrato de alumínio.

Alguns autores (22, 31, 32 e 33) preferem um pro-

cedimento analítico para a extração de maior volume de tório com pentater + ácido nítrico, seguida de extração com 8-quinolínol em cloroformio ou ácido acético para remover o tório residual. A recuperação de Sm, Eu, Gd, Dy e Er por este método é de cerca de 90%. A separação requer quatro horas, sendo, portanto, muito rápida»

Grande número de métodos apresentados utilizam arrastadores químicos como lantânio (22, 31 e 32), ítrio (36, 25 e 12) ou mesmo alumínio (17), para obter um resíduo mais volumoso e fácil de manipular ao final da separação. É possível, assim, excitá-lo espectrograficamente como matriz, além de se assegurar uma recuperação mais elevada para os elementos que se encontram em quantidades muito reduzidas nas amostras e que são arrastados devido à sua semelhança química com o arrastador.

Entre as técnicas de excitação espectrográfica aplicadas após a separação química, a da centelha em cobre (28), é a que apresenta maior sensibilidade para os elementos lantanídeos. Foi desenvolvida por Fred (13) e consiste na impermeabilização de eletrodos de topo, de cobre, com uma solução, em geral a piezon era éter de petróleo, a deposição no topo do eletrodo de alíquotas da solução, obtida através de qualquer um dos métodos de separação químicos descritos anteriormente, e secagem sob lâmpada de infravermelho. A excitação é produzida com centelha, utilizando-se 100 y H de indutância, 4 u F de capacitância e 0,4 ohms de resistência, parâmetros estes que podem receber diferentes valores nos diversos laboratórios. Os eletrodos de cobre produzem fundo pouco intenso, pela ausência de bandas de cianogênio, o que permite determinações da ordem de 0,05 ppai de algumas terras raras.

O método de excitação por centelha em eletrodos de grafite (15, 26 e 27), muito semelhante ao do cobre, apresenta sensibilidade inferior. Em geral, é aplicado quando as soluções a serem analisadas contêm ácido nítrico, o que desfavorece o emprego de eletrodos de cobre (*). Outra vantagem advém da facilidade de obtenção

(*) Não obstante têm sido observados casos de impermeabilização cuidadosa dos eletrodos de cobre tornando-os à prova de

em relação aos de cobre, que devem ser torneados e lavados com ácido para limpeza. A desvantagem proveniente da presença de bandas de cianogenio, quando da excitação de grafite por centelha em ar, tem sido facilmente superada pelo uso de atmosfera livre de nitrogênio. Feldman e Ellenburg (27) apresentam limites de detecção da ordem de 0,2 microgramas do elemento em tório, aplicando este método. Como padrão interno têm sido usados, em geral, escândio ou paládio»

Nos procedimentos em que lantânio ou ítrio são usados como arrastadores, a determinação espectrografica dos lantanídeos, é feita na matriz de óxido de ítrio ou lantânio. Observa-se que o ítrio pode servir como arrastador em quase todas as separações de terras raras. Assim a mesma técnica espectrografica pode ser aplicada (36) a determinação final de concentrados de elementos das terras, separadas de uma grande variedade de materiais. O arrastador em geral é acrescentado após a separação das terras totais da matriz, em concentração final da ordem de 5mg de ítrio por mililitro de solução. O precipitado de ítrio contendo as terras arrastadas torna-se a **B** matriz espectrografica e é calcinado a óxido, misturado a uma quantidade de grafite de grau espectrografico, e então transferido a eletrodos deste mesmo material. A sensibilidade absoluta **d**este método é inferior à conseguida através **d**os dois últimos esquematizados acima. Como valor médio para as terras raras o limite de detecção é da ordem de 1 micrograma.

Como se viu, a análise de terras raras em matrizes tais como óxido de tório têm sido efetuada, tradicionalmente, através dos métodos de separação destes elementos em grupos, seguida da análise do concentrado pelas técnicas da espectrometria de emissão. O conjunto destes procedimentos prolonga o tempo de análise e a torna, por essa razão, dispendiosa. Um método direto capaz de determinações ao nível de 1 ppm seria, logicamente, preferível.

Métodos diretos de análise dos elementos lantanídeos em vários materiais outros que tório tem sido publicados (48, 49 e 50). Contudo os limites de detecção destes métodos são insuficientes para o caso de materiais nuclearmente puros; são baseados naquei

ma total, quando ambos (matriz e impurezas) são volatilizados e excitados. O fundo obtido com esta técnica obscurece as linhas das terras raras quando em concentrações baixas. Somente a partir de 1966, com os trabalhos da Mykytiuk (2), foi tentada a sua determinação em tório pelo método da excitação direta. Até então todos os autores acreditavam na impossibilidade de uma análise deste tipo e aconselhavam o método da separação prévia como solução. Assim, por exemplo, ainda em 1960 Nakazima e Fukushima (43) mostraram a impraticabilidade do uso do método da destilação fracionada, para volatilização preferencial das terras em relação à matriz de tório, devido à pequena diferença entre seus pontos de ebulição. Esta opinião se apoiava não somente nas insensibilidades relativas das linhas mais intensas das terras, mas também na complexidade do espectro de tório (2). Outro fator seria o fundo intenso causado pela excitação deste material refratário.

A primeira tentativa para determinação direta foi publicada por Mykytiuk, Russel e Berman (2). Empregaram a técnica da destilação fracionada pela qual as terras raras e o itrio volatilizam de preferência ao tório, num processo semelhante ao da determinação de impurezas não refratárias em óxido de urânio e tório. Esta técnica fora já descrita por Scribner e Mullin (45), em 1946, para a determinação de traços de impurezas em base de urânio; aparentemente, até 1966, não havia sido tentada para as terras raras em tório. Neste trabalho, Mykytiuk/c, experimentaram uma série de carreadores a fim de estudar seu efeito nas terras raras, em matriz de tório. Selecionaram, entre diversas substâncias, o cloreto de prata como única que provocava o efeito de destilação fracionada. A par deste efeito utilizaram um retículo de alta dispersão, resultando daí um método com limite de detecção baixos para as terras raras chamadas leves e o Itrio. A sensibilidade absoluta alcançada por esses pesquisadores é inferior à obtida pela técnica da centelha em cobre; igual, e algumas vezes superior, a do grafite; e supera a dos métodos com arrastadores empregados nas separações prévias.

Fotografando os espectros de quarta ou quinta ordem com a utilização de um selecionador de ordens, a fim de eliminar as superposições, estudaram o efeito da concentração de cloreto de pia

ta sobre as terras em amostras de tório através da curva de volatilização do cério. A melhor relação linha-fundo foi obtida com 5% de halogeneto em óxido de tório. Com amostras superiores a 10 miligramas não obtiveram resultado satisfatório. O óxido de erbio foi escolhido como padrão interno. A exatidão do método é boa e, a precisão, em média da ordem de 3%.

Quase na mesma época, Nelms e Vogel (5) publicaram um método de determinação espectrométrica direto para Dy, Eu, Gd e Sm em óxido de tório de elevada pureza e estudaram as características de volatilização de alguns elementos das terras através de sua interação com vários carreadores. Suas conclusões coincidiram com as de Mykytiuk/c (2) selecionando o cloreto de prata como a substância mais efetiva na volatilização seletiva das terras em tório. Usaram uma curva de gadolínio como típica para todas as terras. Utilizaram uma atmosfera livre de nitrogênio, para prevenir a formação do espectro de bandas de cianogênio. Padronizaram o uso de um material base de óxido de tório com determinadas características de densidade e de área específica como o adequado para análise por destilação fracionada. Denominaram este material de "tória leve" e apresentaram um método para conversão da chamada "tória densa" em "tória leve". Empregaram neodímio como padrão interno. A exatidão do método é boa e sua precisão é de cerca de 10%. À linha de samário empregada sofre interferência da linha do tório, não tendo os autores levado isto em consideração. Trabalharam com o espectro da segunda ordem, com uma dispersão de 2,5 Å/m.

Em fins de 1969, Avni e Boukobza (6) desenvolveram um método direto para a determinação de terras raras em urânio, zircônio e tório. Após o estudo minucioso de vários parâmetros do arco de corrente contínua, estabeleceram a região do cátodo como sendo a mais adequada para a solução deste problema.

As possibilidades que este método encerra foram expostas em 1967 por Peppard (51) ao estudar os resultados de análises de elementos correntes em urânio pelo método da excitação direta na região do cátodo. Referindo-se a estes resultados, ressaltou as

características da destilação fracionada do método sem contudo fazer uso de carreador. Avni e colaboradores, mistura o fluoreto da própria matriz para aumentar a volatilização das terras, e demonstra que a intensidade espectral da matriz na região catódica, a 0,2 mra abaixo do cátodo é diminuída drasticamente, enquanto a intensidade espectral das impurezas é aumentada. A sensibilidade e a precisão do método ainda estão aquém da destilação fracionada para tório. Entretanto para a determinação de terras raras em urânio e zircônio surge com tanta possibilidade, tendo em vista a ausência de informações na literatura com relação a análise direta dentro da sensibilidade requerida, e as dificuldades encontradas na aplicação da técnica do carreador a estas duas matrizes. Esses AA, apresentam os limites de detecção para toda a série dos elementos lantanídeos, inclusive para túlio, xtrio e escândio.

A análise das terras raras exige muita habilidade e experiência na identificação das linhas espectrais de seus elementos. No curso do desenvolvimento dos métodos espectrográficos para a análise dos elementos das terras raras, várias incorreções nas tabelas de comprimento de onda (52) chamaram a atenção de diversos autores. Consistem elas em identificações errôneas ou discrepâncias nas intensidades assinaladas para as linhas. Ambas eram ocasionadas pelo aparente não reconhecimento de impurezas de terras raras naquelas cujos espectros foram investigados.

A fim de estabelecer se as linhas em questão foram corretamente identificadas, foram examinados espectrográficos de terras raras, de elevada pureza, por diversos autores. De grande valia para esta identificação e correção dos erros foi o trabalho de Kníseley, Velner, Fassel e Lentz (37). Esta publicação contém os erros das tabelas, os comprimentos de onda com as correções determinadas pelos autores e as interferências correspondentes.

As discussões antecedentes sobre a importância da análise do Óxido de tório para os elementos lantanídeos e ítrio, já seriam suficientes para justificar a escolha do tema desta dissertação. Acrescente-se a estas razões a ausência de métodos rápidos e sensíveis de controle.

Um dos objetivos presente neste trabalho e a familiarização do autor com a análise destes elementos a fim de que outros problemas da análise de lantanídeos, de solução mais delicada possam ser, no futuro, iniciados» Outrossim, contribuir para o conhecimento dos problemas da análise espectroquímica destes elementos e do ítrio, como também ressaltar os recursos necessários para a aplicação da técnica de destilação com carreadores na determinação de elementos em forma refrataria em matrizes de constituição semelhante.

A aplicação da técnica da destilação fracionada ao problema de determinação de terras raras em óxido de tório foi experimentada como solução rápida, simples e adequada no controle de pureza do material produzido pela Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

No capítulo II, alguns aspectos teóricos dos processos de volatilização, destilação fracionada, padronização e processamento serão apresentados visando apenas dar uma idéia geral dos conhecimentos teóricos e práticos necessários para o estabelecimento de um método desta natureza.

A seguir, no capítulo III, será descrito o procedimento experimental aplicado. Estará dividido em três partes: o equipamento; o estudo de volatilização dos elementos lantanídeos em matriz de óxido de tório, como fase precursora do desenvolvimento da análise espectroquímica propriamente dita; e, finalmente, a determinação de terras raras em óxido de tório.

O capítulo IV, tratará da discussão dos resultados, conclusões e comparação com alguns métodos espectroquímicos.

CAPITULO II

CAPITULO II

ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA

O objetivo da análise espectroquímica de emissão consiste em deduzir a composição atômica de uma amostra a partir da medida da quantidade de radiação emitida pelos seus componentes quando excitados convenientemente. A radiação é emitida em fase gasosa, quer a amostra seja sólida ou líquida, sendo, assim, as fases de excitação a emissão precedidas pelas de volatilização e atomização.

Com o objetivo de elucidar o desempenho das diversas fases no arco, Mendel'shtam (53), segundo De Galan (7), dividiu o processo geral em partes convenientes, na seqüência seguinte:

$$c-l-Q \rightarrow -i-j \text{ } ^s \text{ } E \text{ } ^6 \text{ } X \quad (1)$$

c - indica o objeto da análise. As outras fases intermediárias o li

gam ao sinal observado X e são assim especificadas:

1. evaporação - O processo de evaporação determina o tempo necessário para a completa volatilização da quantidade f de um elemento presente na amostra; o número de partículas que, por unidade de tempo, deixa a amostra e entra na fase gasosa, mede a velocidade de evaporação (ou de entrada no arco) e é designada por Q ;
2. transporte - Tendo chegado à zona de descarga, as partículas ficam sujeitas a várias forças que determinam o seu tempo de permanência nesta zona. O resultado final dos processos de evaporação e de transporte é o estabelecimento de uma concentração n , número de partículas de um elemento por unidade de volume, incluindo-se tanto átomos neutros como íons e possíveis moléculas;
3. excitação - Durante seu percurso através da zona de descarga, as moléculas da amostra dissociam-se mais ou menos completamente em átomos, que apresentam vários estados de excitação, alcançando mesmo níveis de energia bastante elevados e ionização. O mecanismo que engloba todo este processo é chamado excitação ; (*).
4. emissão - A quantidade de energia, emitida por unidade de volume e por uni-

(*) A parte mais crítica da análise espectroquímica está nas três primeiras fases apresentadas na seqüência (1) : evaporação, transporte e excitação.

dade de volume e por unidade de tempo, proveniente de uma transição particular, é chamada emitância J ; é determinada pela concentração de piitícul «a excitada» ao nível superior da transição;

5. detpçao - Apenas a fração da radiação emitida dentro de um angulo sólido definido alcança o sistema de deteção que, a mais, só distingue duas das três dimensões da fonte. Assim, a quantidade fotoroétrica observada pelo detetor é a integral da emitância tomada ao longo do eixo ótico, durante o tempo de exposição;
6. registro - A quantidade de luz recebida pelo detetor, chamada exposição, gera o sinal X que é a quantidade realmente observada.

Em análise espectroquímica usa-se o espectro de emissão de átomos e ions (algumas vezes de moléculas) e a intensidade das linhas espectrais para detetar e determinar as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra. Portanto, a base da análise quantitativa é uma relação empírica simples entre o conteúdo G de um elemento na amostra e a intensidade I de uma linha espectral. Esta relação é usualmente expressa através da equação de Scheibe-Lomakin - (39):

$$I = K \cdot G^n \quad (2)$$

ou outra equivalente. O uso desta equação implica em admitir, em princípio, a intensidade seja proporcional à concentração. Os desvios desta proporcionalidade, principalmente aqueles causados por au

to absorção,, são levados em consideração através do expoente m .É utilizada freqüentemente em sua forma logarítmica:

$$\log I \ll m \cdot \log G \bullet \log K$$

O grafico traçado com log I (*) versus log G e comumente denominado curva de trabalho, sendo que, na prática, o analista usa as determinações experimentais cujas curvas apresentam mesma inclinação e a mesma constante log K, para cada linha (ou par de linhas) de análise selecionada. Qualquer que seja o método escolhido para a construção da curva de trabalho, o analista a deve fazer em condições tais que a intensidade seja proporcional à concentração. Isto envolve o preenchimento da condição de que todos os fatores que modificam a intensidade da linha analítica ou a relação de intensidade do par de linhas escolhido, excluído o da concentração do elemento escolhido, sejam rigorosamente constantes. O ideal consistiria em considerar as diversas variáveis em detalhe e estabelecer acuradamente que medidas devam ser tomadas para eliminar sua influência nos resultados analíticos. Há muitas variáveis, como por exemplo: a grande diversidade de amostras; os diferentes tipos de arco, centelha, "plasma Jet"; a diversidade de equipamentos para dispersar a radiação emitida em um espectro; o registro do espectro, etc.. No caso da medição das intensidades das linhas espectrais e do fundo, as variáveis que devem ser consideradas, mesmo levando em consideração uma categoria particular de amostra e uma fonte de excitação específica, sistema ótico, processos de registro e medida, avaliação, e interpretação dos resultados.

2.1. • - Evaporação

(*) Em geral o valor de I não é uma medida absoluta, mas a relação entre as intensidades da linha de análise e de uma linha convenientemente escolhida como referência.

Foi dito anteriormente que os processos que se verificam no arco são extremamente complexos, sendo determinados, primariamente, pelo mecanismo de conversão da amostra sólida ou líquida ao estado gasoso e pela natureza da influência dos componentes da amostra. Ambos os processos estão intimamente ligados e deveriam ser considerados em conjunto porque a composição da descarga, em qualquer instante, é determinada pela marcha da evaporação e pelas velocidades de difusão dos vários componentes na zona de descarga. Portanto, o método de introdução da amostra no interior da fonte de excitação e um dos fatores a serem considerados, no processo da análise espectral. A entrada e saída dos vapores, no arco, não são independentes uma da outra, pois a composição instantânea da nuvem de descarga controla principalmente as condições de excitação como a temperatura, a pressão eletrônica, e os parâmetros de transporte no plasma.

Por outro lado, a velocidade de entrada depende da distribuição da temperatura no eletrodo a qual, a seu turno, é afetada pelas condições do plasma. A interrelação completa é bastante complexa para permitir a obtenção de um valor quantitativo.

Esses aspectos tornam o processo da volatilização menos fácil de estudar que o do plasma que pode ser visualizado por meio de alguns parâmetros físicos. Boumans (59) mostra que esta é uma fase vital em análise espectroquímica, pois que um processo irregular influencia os resultados desfavoravelmente. Este aspecto depende muito do tipo de amostra e de sua composição, considerando-se, por isso, a evaporação como contribuidora proeminente no efeito de matriz.

Infelizmente, poucos trabalhos existem para explicar a natureza do processo, particularmente o papel que exerce na seqüência de fases abrangendo a excitação. A maioria dos estudos publicados limita-se aos efeitos globais da matriz sobre as intensidades das linhas espectrais, não havendo portanto análise dos "sub-efeitos" relativos a variações de temperatura, pressão eletrônica, distribuição espacial, e parâmetros de transporte. As explicações possíveis encontradas na literatura sobre este processo limitam-se a espe-

culações, com exceção do trabalho de De Galan (7) motivo porque não pode ser dada uma explicação adequada sobre a influência da volatilização nos resultados analíticos. Entretanto, o aumento e diminuição **de** volatilização da diversas matrizes pela adição de várias substâncias, e sua relação com as reações químicas processadas no interior da cavidade do eletrodo, têm sido motivo de um estudo sistemático.

Segundo Boumans (39), três pontos devem ser discernidos quando se discute a importância da volatilização:

- a) O mecanismo pelo qual as características de evaporação da amostra afetam a precisão e a exatidão dos resultados nos procedimentos de energia total, isto é, quando as amostras são queimadas completamente;
- b) Como estão relacionadas essas características com as reações, químicas na cratera do eletrodo;
- c) Qual o meio de promovê-la seletivamente para determinados constituintes, presentes como impurezas nas amostras, a fim de criar circunstâncias mais favoráveis para a análise de traços.

A velocidade de entrada da amostra na coluna de descarga influencia fortemente as intensidades das linhas espectrais, como tem sido comprovado através de estudos dos parâmetros de transporte e excitação. Esta influência é mais pronunciada quando **a** amostra contém grandes quantidades **de** elementos facilmente ionizáveis. Por outro lado a ação da composição do plasma sobre as condições **de** excitação do vapor é tão grande **que** nenhuma experiência pode excluí-la. Apenas quando o arco é convenientemente tamponado e que

as conclusões podem ser baseadas em condições de excitação constantes no plasma. Uma mudança gradual de temperatura, de umas poucas centenas de graus, durante o período de queima não é perigosa. Por outro lado as concentrações instantâneas dos elementos na zona de descarga são proporcionais as suas velocidades de evaporação, desde que as condições de excitação no plasma sejam constantes.

2.2. - Destilação com Carreadores

Algumas vezes é necessário suprimir a emissão de um elemento que produz um espectro extremamente e complexo, além de fundo geralmente intenso devido à radiação contínua. Ambas as propriedades baixam a sensibilidade e causam interferência.

A importância da evaporação é demonstrada pela introdução de técnicas especiais de análise baseadas no fenômeno de volatilização seletiva. Entre estas técnicas sobressai-se o "Método da Destilação com Carreadores". Este método emprega a influência positiva exercida sobre as intensidades das linhas de análise pela adição à amostra de quantidades pequenas de um terceiro elemento, ou seja, o carreador.

2.2.1. - Natureza do Efeito do Carreador

O efeito do carreador tem sido recentemente objeto de muitas investigações» particularmente na elucidação de alguns tópicos de evaporação e transporte. Atualmente sabe-se que as velocidades e a ordem de volatilização dos elementos, ocorrida na cratera dos eletrodos contendo a amostra, dependem da natureza dos compostos químicos aí presentes.

E.Schroll (54) obteve resultados indicando essa dependência para vários elementos. Usou então

tes dados para explicar o efeito do carreador tomando como base diferentes reações termoquímicas que ocorrem na amostra e a conseqüente mudança na volatilização dos vários elementos. De Galan (7) opina contra a explicação de Schroll por esta não ser conclusiva.

Por outro lado, Samsonova (55), tentando explicar o efeito do carreador, mostrou que, para maioria dos elementos, a influência do carreador nas intensidades de linha não pode ser devida a variações nas condições de excitação do arco. Suas conclusões levam-na a condicionar este efeito às influências no mecanismo de transporte no arco.

Os estudos de Raikhbaum e Ma lykh (38) levou-os a conclusão de que as partículas permanecem por mais tempo no espaço de descarga quando o carreador está presente. Além disto, concluíram que a ação do carreador depende do potencial de ionização dos átomos-impurezas e esta ligada a distribuição do campo elétrico na coluna do arco. Ao mesmo tempo, mostraram que o gradiente radial do campo na coluna do arco, decresce com a presença do carreador, disto resultando o decréscimo da velocidade de difusão dos íons positivos na atmosfera circunvizinha e o aumento do tempo de permanência dos átomos no arco. Segundo ainda esses autores, o efeito pode ser causado pelo aumento de íons negativos na descarga provocado pela entrada dos vapores do carreador no arco.

As experiências de De Galan mostraram, que a variação nos parâmetros de transporte está associada com as mudanças de temperatura e pressão eletrônica que podem ser provocadas pela simples adição de uma substância ao plasma do arco.

Atualmente, aceita-se que cada um dos três processos (volatilização, transporte e excitação) pode contribuir para o efeito, do carreador, dependendo da concentração do elemento analisado e do carreador empregado. Assim, a composição, em dado momento, da nuvem de descarga é determinada pelo modo como se processa a evaporação da amostra e pela velocidade de difusão dos vários componentes da amostra na zona de descarga.

4 contribuição da presença de carreador no plasma sobre « condições de excitação, isto é, « a influência na temperatura, na pressão eletrônica e nos parâmetros de transporte, identifica os pontos espectrográficos.

2.2.2 - Aplicação do Fenômeno da Destilação Fracionada.

A aplicação deste fenômeno, na separação dos constituintes com diferentes temperaturas de volatilização foi primeiramente descrita por De Rubies (56) e mais tarde por Preuss (57).

Mais tarde, Scribner e Mullin (45), investigaram este efeito aplicando-o à análise de impurezas voláteis em materiais a base de urânio. Pela primeira vez foi adicionada uma substância à matriz de urânio a fim de arrastar consigo as impurezas e, ao mesmo tempo, estabilizar o arco e permitir maior reprodutibilidade na excitação dos elementos impurezas. O carreador foi usado para suprimir a destilação da matriz refratária. A maioria dos elementos a serem determinados completavam sua destilação antes de a matriz iniciar a sua e o seu espectro complexo ser registrado*

A expressão "Carrier Distillation" foi proposta por esses autores para se referir ao efeito de uma substância como Ga_2O_3 , em mistura com óxido de urânio.

Como ficou claro pela exposição acima, a presença do carreador diminui a emissão do espectro de urânio como também do fundo promovendo uma volatilização seletiva dos elementos impurezas da base. O resultado é o notável abaixamento dos limites de detecção para um grande número de elementos. Anteriormente foi dito que a natureza deste efeito tem sido e ainda está sujeita a investigações e discussões. Contudo considerava-se até o momento, « a influência do carreador na volatilização « através de reações químicas e

formação de compostos voláteis ou agindo sobre as condições do plasma. Ambos os efeitos ocorrem e, argumentos em favor de um ou de outro ponto de vista, tem sido apresentados,

atenção especial deve ser dada a pesquisa de um procedimento para analisar impurezas refratárias em materiais semelhantes. Pelo estudo sistemático da seqüência de entrada dos componentes de uma amostra no arco é possível estabelecer as condições apropriadas para o uso da sublimação fracionada como meio de aumentar a sensibilidade das determinações da composição das diversas substâncias. A seleção de um método de análise requer a execução de experiências com objetivos concretos. Assim, o fenômeno da destilação fracionada tem sido aplicado no desenvolvimento de métodos de análise espectrográfica de um grande número de materiais usados em tecnologia atômica.

2.2.3. - Propriedades do Carreador

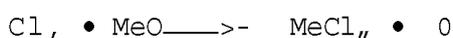
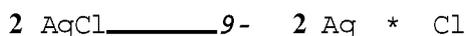
Um dos problemas mais importantes no controle da pureza dos materiais de reatores é a análise de tório. Pelas razões já mencionadas, como a complexidade do espectro de tório, do fundo espectral, e outras, é necessário converter as amostras deste elemento em um óxido de difícil volatilização, usando rodos de grafite de construção especial que permita a distribuição uniforme da temperatura no volume total da amostra e finalmente o óxido deve ser misturado a uma quantidade pequena de um carreador. Este deve fornecer combustão estável do arco durante alguns segundos, o suficiente para a completa ou quase completa evaporação dos elementos a serem detetados. A quantidade de tório na zona de descarga deve ser desprezível»

Outra propriedade da substância é a sua volatilidade, que deve ser "média", de modo que o fluxo de vapores não seja muito intenso, mas deve ser suficiente durante a exposição. Além disto, o potencial de ionização do carreador deve ser tal que a temperatura de descarga do plasma seja

favorável a excitação do espectro de um grupo considerável de elementos. O carreador deve possuir um espectro simples, a fim de evitar a superposição de suas linhas com as linhas analíticas das impurezas, mesmo quando introduzido na amostra em quantidades ponderáveis.

Quando um carreador é introduzido em amostras de difícil volatilização, observam-se três períodos diferentes de combustão do arco. No primeiro, o arco queima instavelmente, nele entrando vapores dos elementos mais voláteis. O período seguinte, o de combustão estável do arco, coincide com a entrada dos vapores do carreador na zona de descarga, sendo que, após sua evaporação recomeça a queima instável. Por último, inicia-se a queima da matriz, de difícil volatilização.

A entrada do carreador na plasma e sua distribuição espacial variam com a natureza do composto químico empregado. É claro que, como essas substâncias reagem quimicamente com a matriz e as impurezas durante o processo de aquecimento no arco, sua adição pode causar variações substanciais na velocidade de evaporação da amostra. Esta reação química se processa quando se usam haletos como carreadores, sendo pouco provável no caso de óxidos. A introdução do cloreto de prata influencia muito a velocidade de evaporação de um grande número de impurezas, fenômeno este que é explicado pelo fato de ocorrerem reações químicas dos tipos abaixo, com o aumento da temperatura, tendo como consequência a formação de cloretos das impurezas que são bastante voláteis:



A formação destes compostos voláteis pode levar a um aumento da sensibilidade da análise. É claro

ro que esta ação é seletiva por natureza e seria difícil esperar que tal adição resultasse num aumento simultâneo de sensibilidade para vários elementos contaminantes.

2.3. - Preparação de Padrões e Amostras

O conteúdo de um elemento a ser determinado, a composição química, a estrutura e o estado físico da amostra são fatores decisivos que afetam as intensidades das linhas espectrais. Estas influências internas, atribuídas à amostra, são geralmente conhecidas como "efeitos de matriz".

Os métodos espectroquímicos de análise são, comumente, baseados na comparação das intensidades das linhas nos espectros das amostras e nas dos padrões, sendo essencial que as condições de excitação sejam idênticas. A exatidão dos resultados obtidos é determinada pela relação da composição e de estrutura dos padrões para a da amostra. Portanto, as propriedades de padrões considerados ideais, devem coincidir com as das amostras, diferindo delas apenas no conteúdo do elemento a ser analisado, uma vez que pequenas diferenças em estruturas podem levar a erros consideráveis.

É óbvio a impossibilidade de obter uma identidade completa entre amostras e padrões, sendo desejável, no entanto, prepará-los de maneira que contenham concentrações das impurezas que reproduzam a relação destas no material a ser analisado. A limitação a este requisito advém das diferenças na composição e da estrutura das amostras e padrões. Ela pode ser contornada ao se evitar a introdução de algum erro sistemático que exceda os limites de possibilidade de erro da análise. No desenvolvimento de um novo método analítico deve-se determinar que variações na composição e propriedades dos padrões podem introduzir erros sistemáticos permissíveis, de acordo com as condições do problema dado. Algumas vezes não tem sido dada atenção suficiente a este aspecto, sendo os resultados, mencionados na literatura, publicados em termos de reprodutibilidade e não de exatidão.

Um estagie igualmente importaste na p_{tf}e
 paração de padrões e a obtenção de uma base espectrográficamente pura
 ou, quando isto não é possível» através de métodos de purificação» . a
 aplicação do método da adição, levando em consideração -o conteúdo ini
 ciai das impurezas na base ao preparar os padrões,

2.3.1., - Exatidão dos padrões

Um aspecto que deve ser leva
 do em consideração» ao se preparar os padrões, é a exatidão com que
 devam ser feitos e os fatores que a limitam. O erro devido ao conteu
 do residual do elemento a ser analisado no padrão, deve ser conhecido
 e considerado no resultado da análise em forma de erro sistemático pa
 ra todas as determinações que fizerem uso deste padrão, sendo essen
 ciai que a inexatidão na composição dos padrões seja substancialmente
 menor do que o erro que determina a reprodutibilidade do método analí
 tico. Naturalmente, a base empregada deve ser pura no que diz respe_i
 to aos elementos a serem analisados, de maneira que, se o conteúdo
 inicial (residual) de um elemento for c^{\wedge} e a concentração menor
 que se deseja determinar for c^{\wedge} , a concentração c^{\wedge} deve ser me
 nor ou igual a c^{\wedge} . (1).

Os critérios de pureza das site
 tâncias introduzidas na base, como impurezas, são geralmente menos ri
 gorosos, pois são adicionadas em concentrações pequenas e as contami
 nações que porventura contenham praticamente não influenciam as inten
 sídaães das linhas dos espectros, embora em casos excepcionais isto
 possa ocorrer. Assim, podem ser utilizados, para a padronização, re_a
 gentes com grau de pureza usual.

O conteúdo residual do elêKn
 to de interesse, na base, deve ser bem conhecido, no entanto, é fim
 áe ser possível calcular com precisão suficiente a quantidade introdju
 zida. Assim, por exemplo, se a substância usada para a preparação do
 padrão apresentar 95-98% de pureza, ela pode ser utilizada se a preci
 são da análise estiver entre 10% e 20%, não devendo ser introduzida

correção para sua contaminação. Padrões com baixas concentrações do elemento a ser analisado devem ser preparados a partir de diluições sucessivas com base pura, de um padrão mais concentrado.

2.3.2. - Preparação de Padrões

Os métodos de preparação de padrões a partir de óxidos foram longamente discutidos por Zaidel e colaboradores (1). Em geral usa-se esta forma química para matriz por levar a um aumento de sensibilidade relativa, ser de fácil manuseio e possuir uma fórmula estequiométrica estável. É bastante simples preparar padrões em bases deste tipo e há diversos métodos que podem chegar a resultados diferentes pois não são equivalentes:

- a) o óxido da base pode, por exemplo, ser dissolvido em um ácido adequado, como o nítrico, e as quantidades necessárias de nitratos de todas as impurezas de interesse serem adicionadas à solução contendo a matriz, após, a solução é evaporada à secura e os nitratos decompostos a óxidos por calcinação;
- b) a base e as impurezas estão na forma de óxidos e a preparação dos padrões pode ser através da mistura mecânica desses óxidos;
- c) finalmente, quantidades ade

quadas de soluções de nitratos das impurezas podem ser adicionadas à base constituída do óxido seco, seguindo-se mistura e calcinação **com** a decomposição dos nitratos.

Os padrões obtidos por estes três métodos, conquanto não difiram em sua composição química, podem diferir na natureza da distribuição das impurezas na base. No primeiro método tem-se uma distribuição uniforme das impurezas e da base em solução. Quando a solução é evaporada, esta uniformidade é prejudicada, pois a base passara ao estado sólido em primeiro lugar e antes das impurezas, porque sua concentração é consideravelmente maior. Naturalmente, este fato pode ser contornado pela coprecipitação e cristalização simultânea das impurezas sendo adsorvidas nos cristais da base. Os elementos comportam-se diferentemente a este respeito; entretanto, como resultado do processo total é possível obter após decomposição dos nitratos e mistura, no ato da pulverização dos óxidos obtidos, uma distribuição mais uniforme e finamente dispersa de impurezas no retículo dos cristais da base.

No segundo método, mesmo com pulverização cuidadosa em almofariz, a mistura dos cristais das impurezas com a base não é completamente uniforme.

O terceiro método, deveria apresentar resultados intermediários em relação àqueles obtidos pelos anteriores. Os cristais da base dos padrões preparados desta maneira podem se dissolver parcialmente na solução adicionada contendo a impureza, principalmente se esta estiver acidificada; ao secar a mistura, a base precipita junto com as impurezas como no primeiro método. Contudo, inversamente àquele, as impurezas se concentram principalmente na superfície dos microcristais da base.

A^{dimensões} médias dos grãos

como também a estrutura química * * ' é >mens podem ser fontes de «é rios efeitos de matriz. Nestes casos a exatidão tende a ser pobre se os padrões, preparados pela simples pulverização dos óxidos com a base, são relacionados com amostras onde os elementos a serem pesquisa dos estão intimamente ligado® aos retículos cristalinos da base.

2.3.3» - Padrão Interno

Um progresso substancial na obtenção de maior precisão a exatidão em análise espectroquímica e alcançado pela aplicação do princípio do padrão interno, enunciado por Gerlach (1925) e Schweitzer (1927), mas raramente usado na sua forma original. Faz uso da suposição de que um elemento referência (padrão interno) ou uma linha-referência podem ser usados na análise, e de que a relação entre as intensidades da linha em análise e a da linha de referencia deve ser insensível às variações das condições de excitação. Para que esta condição possa ser preenchida subas as linhas devem ser de mesma natureza, isto e, ou ser atômica ou iônica. Frequentemente se encontram na literatura, referências aos potenciais de excitação, sendo iguais. Entretanto, apenas se as energias de ionização da linha empregada como padrão interno e daquela do elemento de análise são semelhantes.

Nos casos de excitação com arco de grafite por corrente contínua, quando pode ocorrer destilação fracionada, deve ser dada atenção considerável às propriedades de volatilização do padrão interno e dos elementos a serem determinados. Como se vê, é difícil selecionar o elemento e as linhas de referência satisfazendo a todos os requisitos.

Em caso» ideais, os efeitos &?. «it'5-i.r ma 'Completamente anulados por standardização interna.

2.4 . - O Processo Fotográfico

Em análise espectroquímica quantitativa é necessário medir as intensidades relativas das linhas. Para este fim pode ser empregada uma emulsão fotográfica como detetor. Denomina-se resposta fotográfica (40) ao efeito conseguido pela exposição da emulsão à energia radiante seguida do processamento daquela»

A quantidade de energia E , medida pelo produto da intensidade I que incidiu sobre a emulsão com o tempo t durante o qual a radiação agiu, e é denominado exposição. A relação entre a resposta fotográfica e a exposição à radiação incidente, no caso presente uma linha espectral, é o objeto da densitometria.

O microfotômetro, também conhecido como densitômetro, é o instrumento usado na medida precisa da resposta fotográfica. Neste aparelho, projeta-se um feixe luminoso delgado de intensidade constante i_0 sobre a região exposta da placa que se quer medir. A luz transmitida de intensidade i ativa uma fotocélula cuja corrente de resposta é registrada pela deflexão de um galvanômetro, através de uma escala de 100 divisões. Pode ser obtida, então, a relação linear entre a intensidade de luz incidente na fotocélula do microfotômetro e a deflexão do galvanômetro:

$$D = \log \frac{i_0}{i} = \log \frac{d_0 - d_{\bullet}}{d - d_{\bullet}}$$

D é a densidade, comumente empregada como medida da resposta fotográfica, d° é a deflexão do galvanômetro para i° (luz transmitida por uma área perfeitamente clara na placa fotográfica), d_{\bullet} é a deflexão quando nenhuma luz alcança a célula fotoelétrica (40). Por conveniência a escala é ajustada para $d_{\bullet} = 0$, assim,

Colocando-se em gráfico, os valores das densidades correspondentes às diversas exposições, obtém-se uma curva de calibração da emulsão. Esta curva é empregada para converter valores de respostas de linhas em intensidades. Para isto lança-se em coordenadas logarítmicas a intensidade da linha de análise ou a razão de intensidades do par de linhas, retirados da curva de calibração, em função da concentração do elemento analisado de cada um dos padrões e obtém-se a curva de trabalho.

CAPÍTULO I I I

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

A primeira parte deste capítulo trata de um estudo preliminar envolvendo a volatilização dos óxidos de terras raras, comportamento destes elementos frente às várias substâncias misturadas à matriz para provocar o efeito de destilação com carreadores, as propriedades físicas da matriz, e visa à escolha das melhores condições para análise espectroquímica direta dos lantanídeos em óxidos de tório.

Na etapa seguinte, com os dados obtidos nesta primeira parte, desenvolveu-se um método direto, simples e rápido, que apresenta sensibilidades somente possíveis por métodos de enriquecimento prévio.

As características da aparelhagem utilizada em ambas as fases destas experiências são descritas, de um modo geral, a seguir.

3.1. ~

a) Espectrógrafo de Emissão

Utilizou-se o modelo Ebert da Jarrell-Ash Co.» de 3,4 metros. É um aparelho de precisão, para medidas fotográficas, equipado com um retículo plano de 30.000 linhas por polegada, de dispersão linear recíproca em tomo de $2,47 \text{ \AA}^\circ/\text{mm}$, na primeira ordem do espectro e talhado para maior luminosidade em 3000 \AA . O equipamento foi descrito por Jarrell (9), possibilitando ótima sensibilidade em baixas concentrações e reprodutibilidade máxima devido à excelente relação linha/fundo espectral resultante de alta dispersão e definição, a imagem estigmática e ao completo isolamento da câmara de toda a radiação incidente.

O ângulo do retículo foi fixado, em todas as determinações, em $13,009^\circ$ cobrindo a escala de comprimentos de onda de 3100 \AA a 4350 \AA ; utilizou-se fenda de 9,5 mm de altura por 10 micra de largura.

b) Fonte de Excitação

Utilizou-se o modelo Jarrell-Ash, Standard-Variac. A excitação é feita com arco de corrente contínua de 12 amperes, com espaçamento entre os eletrodos de 4mm.

c) Eletrodos

Foram utilizados eletrodos de grafite, grau AGKSP, isto é, de mais elevada cristalinidade, produzida e controlada dentro de limites restritos. Oferece ótimas propriedades

para aplicações espectroscópicas pois tem condutividade térmica maior que aqueles feitos com material de qualquer outro grau.

Utilizou-se um ânodo de tipo especial para destilação fracionada, AGKSP-9066 da Union Carbide Corporation; possui geometria dentro de precisão elevada, garantindo, deste modo, a reprodutibilidade e a sensibilidade dos resultados (8).

A Fig.1 esquematiza a geometria do ânodo[®] e do pedestal (1.-3719) utilizado como suporte para o ânodo e como contra-eletrodo.

d) Câmara de gás

A excitação das amostras foi efetuada em atmosfera de Argônio (80%) e Oxigênio (20%) (*), para evitar a formação do espectro de banda de cianogênio e permitir o uso de linhas sensíveis nas regiões normalmente obscurecidas por estas bandas, além de diminuir a radiação de fundo.

A câmara para o controle de atmosfera isenta de nitrogênio é mostrada na Fig.2. Foi confeccionada em latão, na oficina mecânica do Instituto de Energia Atômica, segundo o modelo utilizado no Laboratório de New Brunswick, USA.

Consiste em três partes principais: a parte inferior (A) possui um orifício que se prolonga para o interior do tubo (onde é colocado o pedestal) e é atarrachada à parte (B). Esta consta de um tubo de entrada para a mistura de gases, contendo em seu interior um anel perfurado para permitir uma melhor distribuição do gás. Finalmente, a peça (C), envolvendo parte do ânodo, permite a saída do gás mais perto do mesmo por causa do afunilamento superior. A altura do ânodo no espaço externo é 2,0 mm.

(*)

Mistura fornecida pela Oxigênio do Brasil S.À.

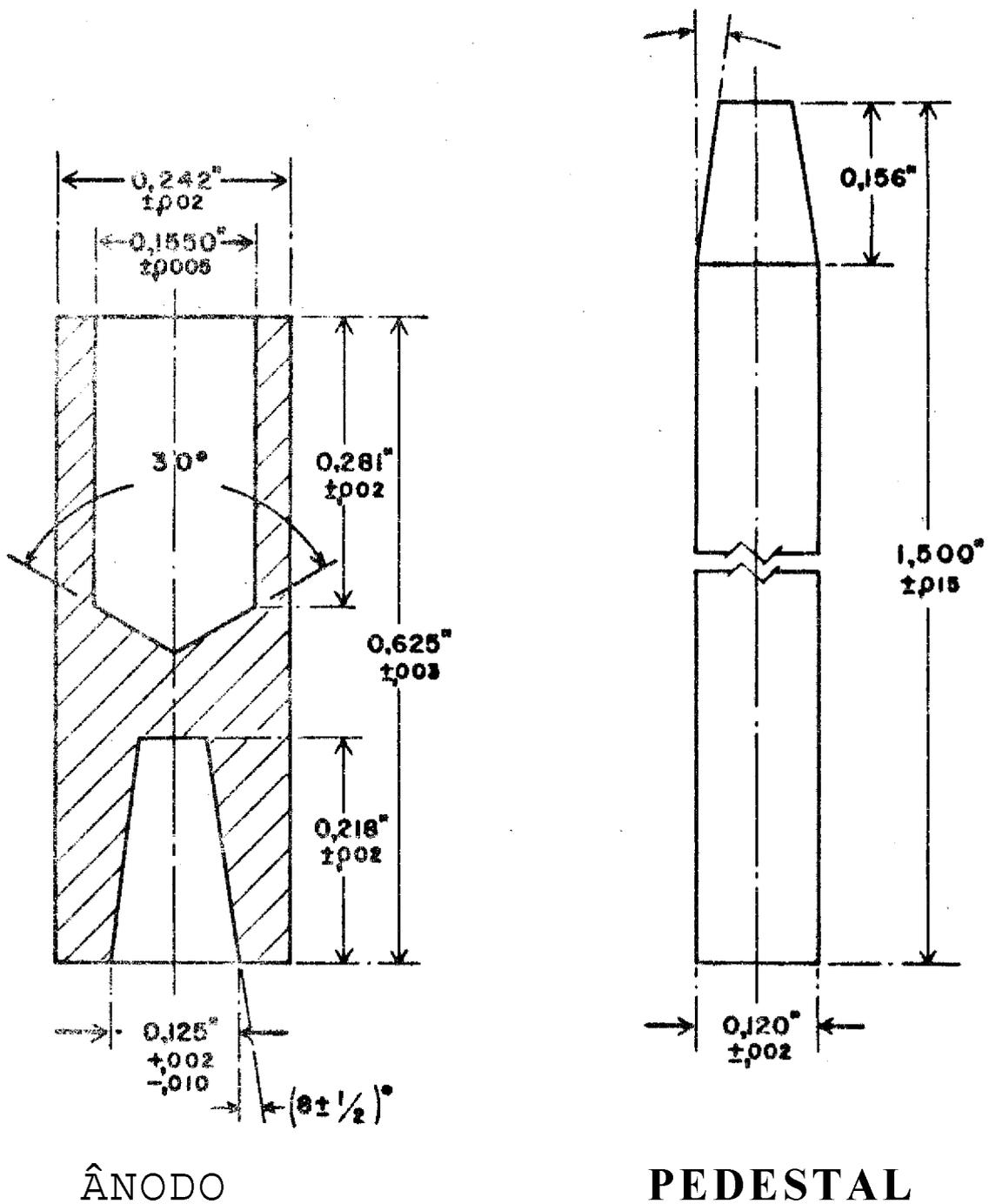
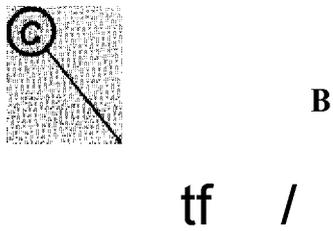


FIGURA 1. Geometria dos eletrodo» de grafite etpectrográficoe



EXIGIA_2 Câmara para controle de atmosfera, entre os eletrodos (anodo colocado em posição no suporte, com 2 mm de altura no exterior.

A câmara é colocada no suporte, dentro do local de excitação do material (fig.3), com, cerca de metade do tubo de entrada saindo por um orifício aberto na porta da "casa do aço". Deste modo» o resfriamento do latão é mais rápido, permitindo a ligação com o medidor de vazão (debímetro) por meio de tubo plástico. Para diminuir a propagação térmica no latão foi feita uma junção de tubos a cerca de 4 cm da câmara, o orifício na porta serve também para a ignição direta da amostra **com** barra de grafite (envolvida em lucite) evitando assim os problemas surgidos pela projeção de material no arco com o uso de ignição por centelha.

O fluxo da mistura de gases no espaço entre os eletrodos foi controlado por um "debímetro" para baixa pressão, tipo Dynaval, de procedência francesa, capaz de medir de 5 a 30 litros por minuto.

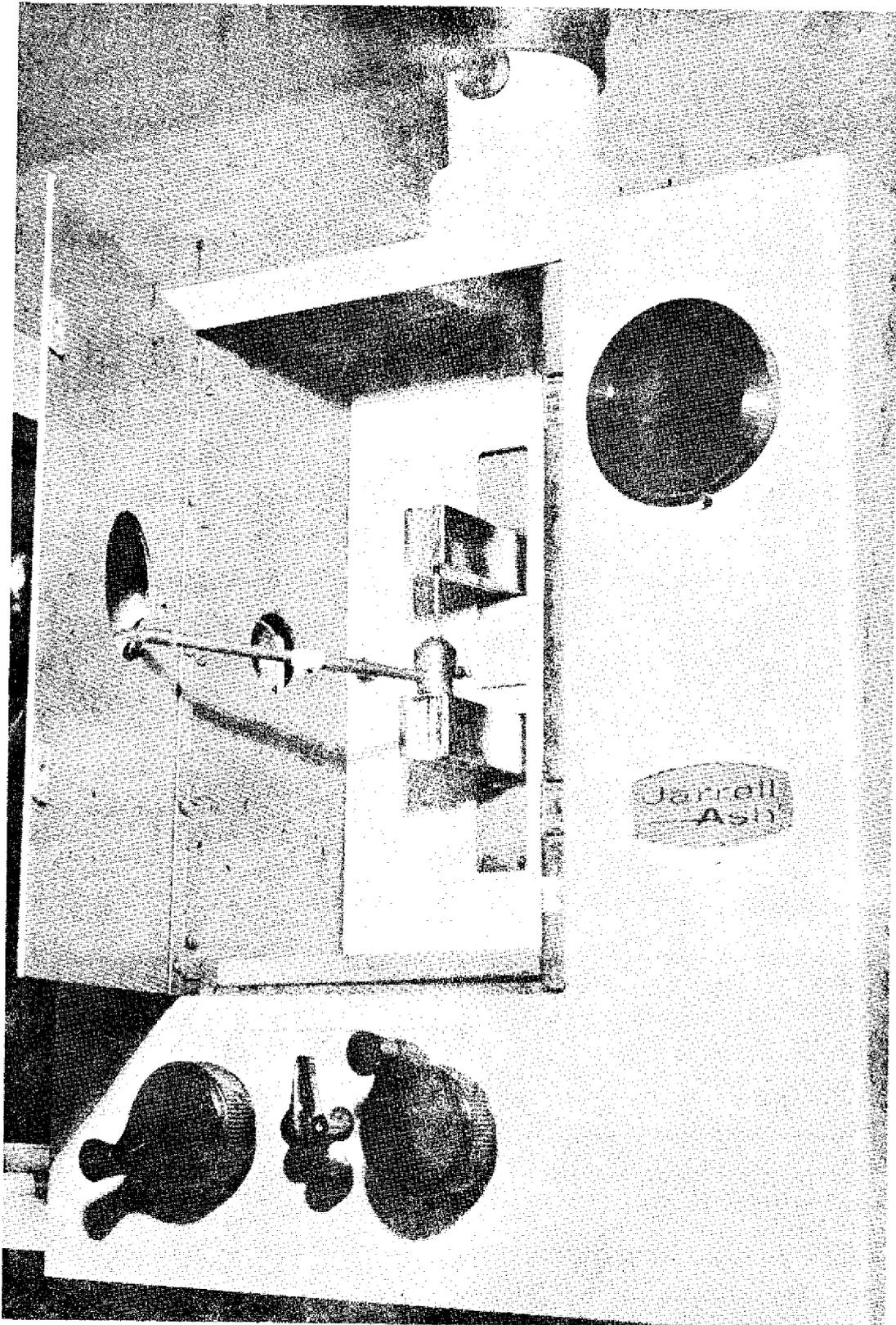
e) Microfotômetro Comparador

As medidas de densidade ótica foram obtidas através d^o microfotômetro comparador Jarrall-Ash» A fenda foi fixada em 0,7 mm de altura e 3 micra de largura.

f) Fotoprocessador

O processamento fotográfico foi realizado em uma unidade compacta termostaticada, fornecida pela Jarrell As Co. Os reagentes fotográficos foram fornecidos pela Eastman Kodak Co.; como revelador empregou-se o produto 0-19, da mesma procedência»

Utilizaram-se os seguintes tempos: isvísciação - 3 minutos; fixação - 10 minutos; paralisador alguns segundos; lavagem - 30 minutos; e secagem - 15 minutos. A temperatura do



'FISURA 3. Câmara de atmosfera controlada, em posição na "easa_do arco" (ânodo e contra-eletrodo eolocados em po.s.icão)

do processamento foi fixada em 18 C.

g) Chapas Fotográficas

Empregaram-se chapas fotográficas , Kodak Spectrum Analysis n91 (SA-1) de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Este tipo é caracterizado pela sensibilidade moderada , granulação muito fina, poder de resolução extremamente elevado e alto contraste. Estas duas últimas características, complementadas pelo baixo vão de fundo, tornam o material especialmente adequado para análise em nível de traços na região espectral de 2500 A° a 4400 A° . Nestas condições, a luminosidade do instrumento e intensidade da fonte de luz são tais que permitem a distinção de uma linha espectral fraca em uma radiação de fundo intensa. Estas emulsões são, portanto, interessantes para um trabalho quantitativo de precisão.

3.2. Curvas de Volatilização

A radiação somente é emitida após a conversão dos materiais sólidos ou líquidos ao estado de vapor. Este processo de conversão, chamado de evaporação ou volatilização da amostra, é a ligação mais crítica na cadeia que conecta a composição da amostra com a radiação emitida pela fonte. Em qualquer momento, a composição do plasma é determinada pela evaporação e pelas velocidades com que os vários componentes deixam a zona de descarga. A evaporação das amostras é, portanto, um ponto vital em análise espectroquímica.

Realizou-se, pois, um estudo preliminar envolvendo o comportamento dos elementos lantanídeos em matriz de óxido de tório, sob o efeito de substâncias ditas carreadoras, através de curvas relacionando intensidade relativa (exposição) versus o tempo. Um estudo das características físicas da matriz fêz-se também necessário.

3.2.1.

Na preparação da cwt i ir para os p«
drões, foi necesario» inicialmente, obter óxido de tório com proprie-
dades física- ~> s que permiti ase a volatilização preferencial das
terras raras» e t> tiJnimo de evaporação do material da base. •

Nelms e Vogel (5) realizaram estu-
dos para obtenção de um óxido capaz de preencher as exigências da ana-
lisa direta.* chamando-o "tória Leve"; esta material «e distingue da
"Tória Densa" pelo volume que, em igualdade de peso, ocupa no eletro-
do.

Segundo esses AA., a tória densa se
transforma em tória leve dissolvendo-a em ácido fluorídrico, secando
a solução em capsula de platina e submetendo-a a temperatura de
1.000°C, em mufla, durante 15 minutos, após duas horas de permanên-
cia em placa quente, sobre uma base de amianto de 1/8" de espessura.

Procedeu-se de acordo com este tra-
tamento e testou-se o tória leve obtido pela excitação em arco de cor-
rente continua com o óxido de partida, sob as mesmas condições de ex-
citação. A intensificação das linhas na placa fotográfica obtida com
a tória leve, em relação àquela do óxido de partida, mostrou o insu-
cesso da experiência. Como resultado, escolheu-se o óxido de tório
«espectrograficamente puro (*) para matriz»

3.2.2. Preparação de padrões de óxido de
tório contendo os elementos lantân-
dés e itrio.

O material de partida para matriz, mencionado anteriormente, foi escolhido através do teste de comparação do fundo da placa fotográfica e da intensidade das linhas de tório. Nesta ocasião o óxido de tório espectrograficamente puro mostrou-se mais adequado para a aplicação de destilação fracionada das impurezas,

As Soluções Individuais de Lantanídeos

As soluções individuais foram preparadas pela dissolução dos óxidos La_2O_3 , Pr_2O_3 , Tb_4O_7 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 e Er_2O_3 em ácido nítrico e o CeO_2 em ácido sulfúrico concentrado. Este último foi evaporado a fumaça e posteriormente dissolvido em água destilada. Todas as soluções de partida continham 5 mg do elemento por ml.

b) Adição de Lantanídeos à Matriz

Os padrões foram divididos em dois grupos a fim de facilitar a identificação dos elementos: TR-1 e o TR-2. Foram obtidos pela adição de soluções (i) dos elementos dos lantanídeos à matriz de óxido de tório: primeiramente foram colocados dez gramas de óxido em cadinho de platina pequeno, fazendo-se uma depressão no centro da massa para evitar perdas de solução nas paredes do recipiente; o cadinho foi, então, colocado sob lâmpada infravermelha, gotejando-se lentamente na depressão, dois mililitros de cada uma das soluções de lantanídeos. Tomou-se o cuidado de somente adicionar uma gota após a secagem da anterior.

O óxido de tório assim secado foi levado ao bico de Bunsen, calcinado em mufla a 900°C durante uma hora, após o que foi pulverizado exaustivamente em almofariz de ágata até apresentar homogeneizado.

O grupo TR-1, constou de európio, cério, samário, praseodímio, neodímio e lantânio enquanto, o TR-2 continha európio, itérbio, térbio, gadolínio, disprósio, érbio, ítrio e holmio.

Európio participou dos dois grupos para tornar possível a comparação da reprodutibilidade dos resultados frente a impurezas diversas.

c) Preparação dos Carreadores

A fim de observar o efeito aos carreadores sobre volatilização das terras raras empregou-se, separadamente, cloreto de prata, fluoreto de prata, fluoreto de cobre, cloreto de potássio, e fluoreto de sódio, sendo que algumas dessas substâncias tiveram que ser sintetizadas.

1) CuF_2

O fluoreto de cobre foi preparado pela dissolução de 50 gramas de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (p.a.), em 150 ml de água bidestilada, adicionando-se a seguir uma solução contendo 75 gramas de fluoreto de amônio (p.a.) em 200 ml também de água bidestilada. Acrescentou-se após hidróxido de amônio (p.a.) 1:1, até se atingir pH \ll 6. O fluoreto de cobre sedimentou durante a noite, sendo posteriormente lavado várias vezes com água bidestilada por decantação e acetona. Secou-se em estu

fa a 105°C durante uma hora.

2) AgF

O fluoreto de prata foi preparado através do método apresentado por C.R.D. Lailo e J.D. Lykins (10) que resume na dissolução do nitrato de prata (p.a.) sob agitação em local pouco iluminado, dissolvido em água, misturado com solução de carbonato de amônio. O carbonato obtido deve ser lavado com água, adicionando-se, após, ácido fluorídrico. Colocou-se em estufa a 100°C, após dissolução da maior parte do carbonato foi filtrado. Secou-se em estufa a 100°C. A crosta formada deve ser rompida; logo que a solução estiver bastante densa, eleva-se a temperatura para 150°C e deixa-se secar durante a noite.

3) AgCl

O cloreto de prata empregado sentava pureza espectrográfica, consistindo de grãos muito grandes, de tal modo que foi necessário pulverizá-lo. É uma operação difícil de ser realizada em almofariz de ágata, mas possível com ar líquido sobre os criativos, conseguindo-se grânulos bastante finos. A pulverização foi con

cluídis. com o vibrador ale tricô.

4) KCl e NaF

O cloreto de potássio e o fluoreto de sódio apresentavam pureza analítica.

d) Adição de Carreadores à Matriz Contendo as Terras.

Cada uma das substâncias usadas como carreador foi misturada separadamente aos padrões TR-1 e TR-2, sendo homogeneizadas no vibrador, durante tres minutos, com bola de plexiglass. Terminada a agitação, as paredes dos frascos foram raspadas, a substância misturada fora e recolocada no frasco para mais três minutos de homogeneização. Assegura-se assim uma melhor mistura dos padrões a substância carreadora.

Prepararam-se misturas de TR-1 e TR-2 com concentrações de 2%, 5%, 10%, e 25% de AgCl, AgF, CuF₂, NaF e KCl.

3.2.3. Preparação de Eletrodos

Utiliza-se uma barra de lucite de 5,0 cm por 25 cm (Fig.4), como suporte para a preparação dos eletrodos para análise, e pesa-se o óxido de tório contendo as impurezas em balança de torção de carga máxima de 100 mg. Transfere-se, então, a massa do prato da balança para o eletrodo por intermédio de um pequeno funil de aço inoxidável (Fig.4), de polimento elevado e perfeita-

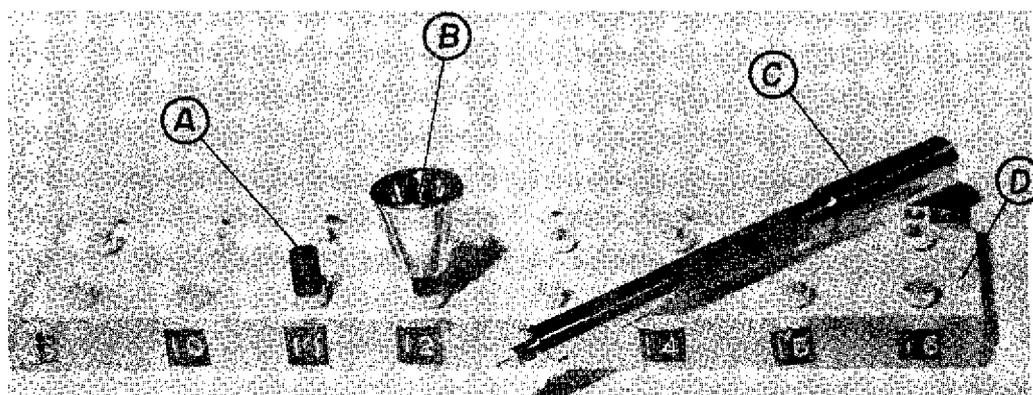


FIGURA 4, Ferramentas para a preparação dos eletrodos espectrográ-
fíca; (A) - anodo; (B) - funil; (C) - vareta de per-
furação; (D) - barra de lucite (5,0 x 25 cm).

mente ajustado ao eletrodo, de tal modo que a substância não fique aderente à sua superfície. Bate-se o eletrodo perpendicularmente contra uma superfície plana até que a massa **tio** seu interior fique compacta e as partículas aderentes às suas paredes tenham se despreendido.

Prensa-se, a seguir» o óxido por meio da vareta de perfuração mostrada na Fig.4 (*) de tal modo que, enquanto a ponta abre uma cratera no interior da massa de óxido, a parte rebaixada comprime a superfície formando uma pastilha. A vareta deve ser retirada verticalmente a fim de não demolir as paredes da cratera formada.

Um procedimento cuidadoso» nesta fase, é muito importante pois Avni e Chaput(11) , em seu trabalho de estudo de destilação fracionada, concluíram que a cratera sozinha é responsável por uma parte importante nos fenômeno® de evaporação e excitação, considerando-a, juntamente com a temperatura do arco e os potenciais de excitação, os parâmetros responsáveis pela aplicação correta do método da destilação fracionada. Eles, segundo os mesmos autores, governariam o fenômeno de evaporação, previniriam uma destilação completa ou parcial da matriz, de tal maneira que a maior parte do material permanece dentro do eletrodo sendo o espectro portanto - mais luminoso e com linhas mais definidas. Ao mesmo tempo, s c./aterá permite a evaporação das impurezas que tem uma temperatura de vaporização menor do que a matriz.

É, pois, importante que a vareta de perfuração seja perfeitamente ajustável ao eletrodo sem, no entanto, ser aderente as paredes, e que seja dimensionada para a massa a ser colocada no interior do mesmo. Uma cratera ou um eletrodo mal preparado implicam na projeção de partículas no arco e queima de tório., o espectro deste elemento interferindo e mascarando as medidas de inten

(*) As dimensões desta vareta são as seguintes: comprimento da ponta: 4,70 mm; largura: 0,79 mm; comprimento da parte rebaixada: 4,76 mm; e largura do rebaixamento: 3,80 mm.

sidade de linha.

3.2.4. Vazão da Mistura de Gases

Foram efetuados vários testes para verificar a melhor vazão da mistura de gases em relação à diminuição da intensidade do espectro de banda de cianogênio; escolheu-se cinco litros/minuto como a melhor vazão.

Nas condições de pureza do gás em nitrogênio, diferenças de 10 litros/min e 5 litros/min em intensidade foram desprezíveis e não justificavam o uso de maior quantidade de gás. Uma vazão muito grande não é interessante pois é grande a possibilidade de demolição da cratera na amostra, além de ser elevado o custo da mistura.

A composição da mistura de gases foi fixada em 80% de argônio e 20% de oxigênio.

3.2.5. Condições Experimentais

Além das condições experimentais relacionadas no início deste capítulo, devem ser acrescentadas mais as seguintes:

a) Sector Logarítmico - modelo J. Ash, construído para uma relação de intensidade $I / I \cdot 2$, em sete escalões, com velocidade máxima de cerca de 260 revoluções/minuto.

b) Carga do Ânodo - 100 mg $\approx 5 \times 1$

do de torio contendo 0,1% de cada uma das terras raras dos grupos TR-1 e TR-2, e quantidades variáveis da substância calreadora.

- c) Intervalo de Subida da Câmara - o intervalo de subida da câmara fotográfica para cada exposição foi de dez milímetros por cada dez segundos.
- d) Tempo de Exposição - cada exposição durou dez segundos.
- e) Tempo Total de Volatilização - oitenta segundos.
- g) Operação - a câmara de atmosfera controlada foi colocada no suporte da "casa do arco" (Fig.4), com o tubo de entrada para gases passando pelo orifício da porta. Esta é cerrada deixando-se a mistura de gases fluir no espaço entre os eletrodos durante dois minutos, com uma vazão de 5 litros por minuto. O arco foi estabelecido através da abertura na porta, pela ignição direta em circuito fechado com barra de grafite de 1/4 de polegada. O contato do anodo e contra-eletrodo, ao

mesmo tempo fecha o circuito» passando a corrente suavemente de um ao outro.

A câmara foi movimentada a cada dez segundos em intervalos regulares de 10 milímetros, sem a interrupção do arco. Em cada movimentação há um intervalo de 1,5 segundos durante o qual a fenda permanece fechada e não há exposição, sendo o erro, introduzido por essa interrupção, constante em todas as exposições subsequentes, exceto para a primeira, que registra a radiação emitida durante os dez primeiros segundos. Por outro lado, o tempo total de 80 segundos de volatilização é correto. Este erro não modifica a configuração empírica das curvas e estas continuam a ser válidas.

3.2.6. Calibração da Emulsão

O procedimento utilizado para relacionar a resposta fotográfica com a intensidade relativa, ou seja, a exposição relativa, é conhecido como o "método do sector escalonado", e foi usado para a calibração da emulsão SA-1. Para isto foram obtidas várias exposições com a utilização de eletrodos de ferro metálico espectralmente puro e com o emprego do sector logarítmico de sete escalões.

Selecionaram-se seis linhas, de adequado nível de densidade, nas regiões de comprimento de onda de inte

resse. isto é, Fe-3906,48 A°, Fe-4009,71 A, Fe-4118,54 A, Fe-4219,36 A, Fe-3271,00 A, e Fe-3695,05 A. As linhas correspondentes a cada es ca ião foram medidas no microfotômetro, no intervalo de transmittância en tre 97% - 3%.

Nas condições presentes» a razão da intensidade do feixe de luz transmitido por um escalão do sector para aquela transmitida pelo escalão seguinte é considerada igual a rela. ção do sector logarítmico utilizado. O logaritmo de foi lançado na abcissa de um gráfico e o logaritmo de 100/%T em ordenada. Uma vez que foram obtidas várias exposições para uma mesma linha, a curva fi nal representa a média destas exposições. As seis curvas médias apre sentam ligeiras variações em suas inclinações, o que é perfeitamente explicável pela variação da curva de sensibilidade da emulsão SA-1, nas regiões medidas.

A inclinação da porção linear da curva, ou latitude, ou gama, mede o contraste da emulsão. A placa SA-1 apresenta-se, a este respeito, praticamente constante entre 2500A e 3100A. Em regiões de comprimento de onda mais elevados este fator perde a sua constância, principalmente quando assume valores. O gora para as curvas de calibração foi da ordem de 2,9 o que restringe a escala de concentrações que podem ser medidas com precisão **nc** lcro_ fotômetro. (40).

3.2.7. Efeito dos Carreadores

A fim de estudar o efeito dos di. ver sós carreadores sobre as terras raras como impurezas, foram prepara das misturas de oxido de tório com 0,1% de cada elemento. Transferi ram-se 100 mg da mistura para eletrodo SP-9066 as quais foram excita- dos durante 80 segundos em arco de corrente contínua de 12 amperes. Du rante este período a câmara fotográfica foi movimentada a intervalos de 10 segundos a fim de se formar o registro da volatilização de impu rezas e da matriz.

Às linhas escolhidas para este estudo estão relacionadas abaixo:

TR-1	TR-2
Eu - 3930,48 A°	Yb - 3289,37 A°
La - 3949,10 A°	Gd - 3422,47 A°
Ce - 4186,60 A°	Tb - 3676,35 A°
Sm - 4280,70 A°	Y - 3710,29 A°
Pr - 4179,92 A°	Er - 4007,97 A°
Nd - 4061,09 A°	Ho - 4053,98 A°
Th - 4116,71 A°	Dy - 4000,45 A°

As leituras densitométricas das linhas registraram o mínimo de transmitâncias em um determinado escalão, sendo fixadas a altura e largura da fenda do microfotometro nos valores 0,7 mm e 3 micra. A medida do enegrecimento de fundo foi obtida anotando-se o máximo de ZT na região adjacente à linha, no mesmo escalão.

Os valores de $\frac{100}{ZT}$ foram levados as curvas de calibração e dali retirados os valores da intensidade relativa para ambas linha e fundo. A diferença entre estas intensidades foi multiplicada por 1,2 , 4 , 8 , 16 , 32 e 64 conforme a posição do escalão da linha medida em relação aquele tomado como intensidade relativa igual à unidade.

Obtidas as intensidades relativas já corrigidas para o fundo traçaram-se as curvas tendo 1 versus tempo. Assim, as curvas quase idealizadas das Fig. 5, 6, 7, 8, 9 e 10, foram traçadas para cada elemento e em quatro concentrações diferentes dos carreadores, por este método.

Uma experiência preliminar com Ox_i do de tório contendo as terras raras, ~~sua~~ sem qualquer substância adicionada, não registrou a presença destes elementos ao fim dos oitenta segundos de exposição.

Por outro lado, o efeito das varias quantidades de cloreto de prata sobre oxido de tório está ilustrado na Fig.5, referente a volatilização de itérbio, uma vez que alguns elementos parecem ter comportamento idêntico a este. Assim, para a concentração de 21 de AgCl, para itérbio, vê-se que a intensidade relativa apresenta um pico cerca de 20 segundos após o início da destilação deste elemento. Nos primeiros 10 segundos praticamente não se observa volatilização de itérbio; por outro lado, o comportamento com 5% AgCl é semelhante havendo apenas diminuição de intensidade.

A curva de 10%, apresenta um pico aos 30 segundos e se prolonga até 60 segundos de excitação. Após 50 segundos de queima, as paredes do eletrodo de grafite estão praticamente consumidas e as condições de temperatura de volatilização já não são as mesmas do início. Com a destruição do eletrodo, há projeção de partículas de óxido de tório no arco. Tempos relativamente longos, com este tipo de eletrodo e nestas condições não são interessantes pois aumenta a radiação do tório. Já com 25% de AgCl o pico de evaporação só se processa após 40 segundos. Este quadro é válido, além do itérbio, para gadolínio, ítrio, disprósio, hólmio e érbio.

O európio segue o mesmo padrão de curvas, mostrado nas Fig.6 e 7. Foi medido nos grupos TR-1 e TR-2 a fim de se verificar a reprodutibilidade das curvas e o comportamento deste elemento frente a impurezas diferentes, e como comparador entre os iantanídeos considerados leves e aqueles denominados pesados. O eu

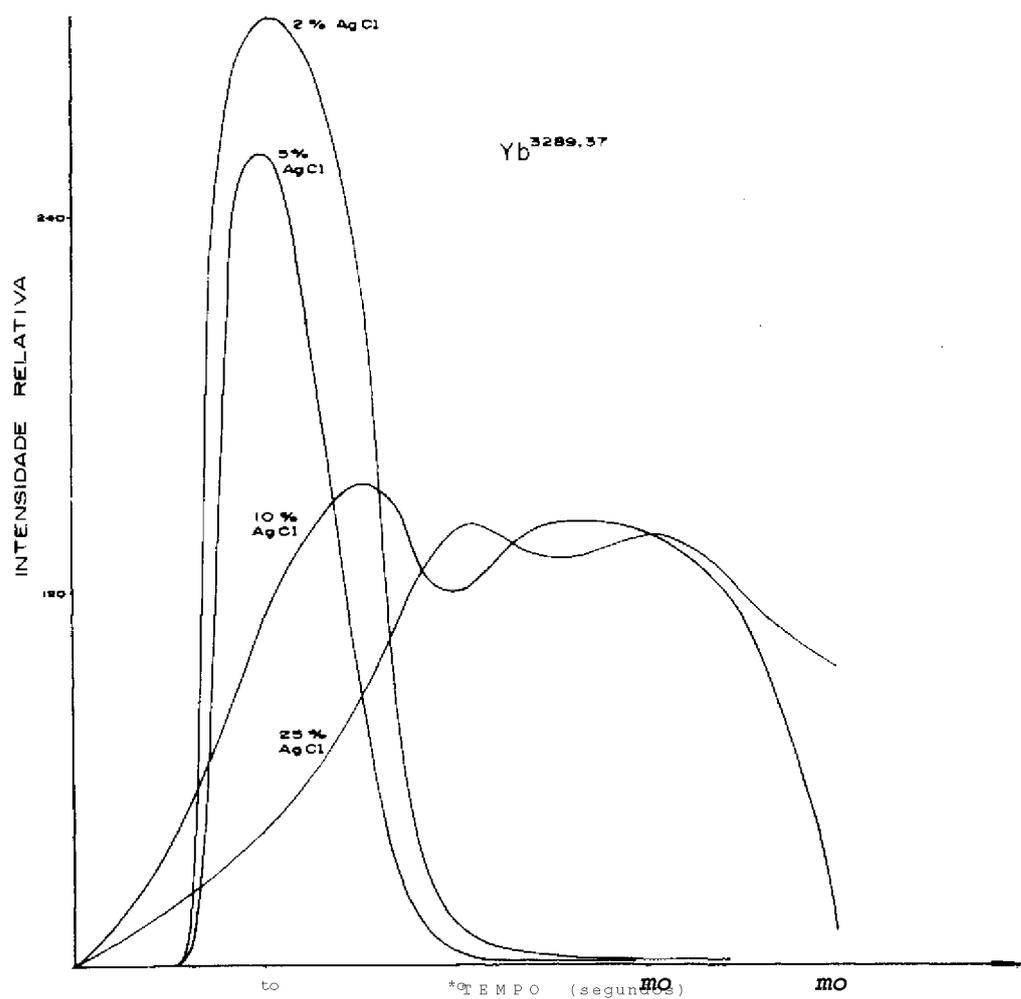


FIGURA 5« Curvas de volatilização de iterbio ($3289,37 \text{ \AA}$) em óxido de torio com quantidades variáveis de cloreto de prata [100 mg de ThO (0,1% Yb)]. Padrão de volatilização de Gd, Y, Dy, Ho, Er e Eu.

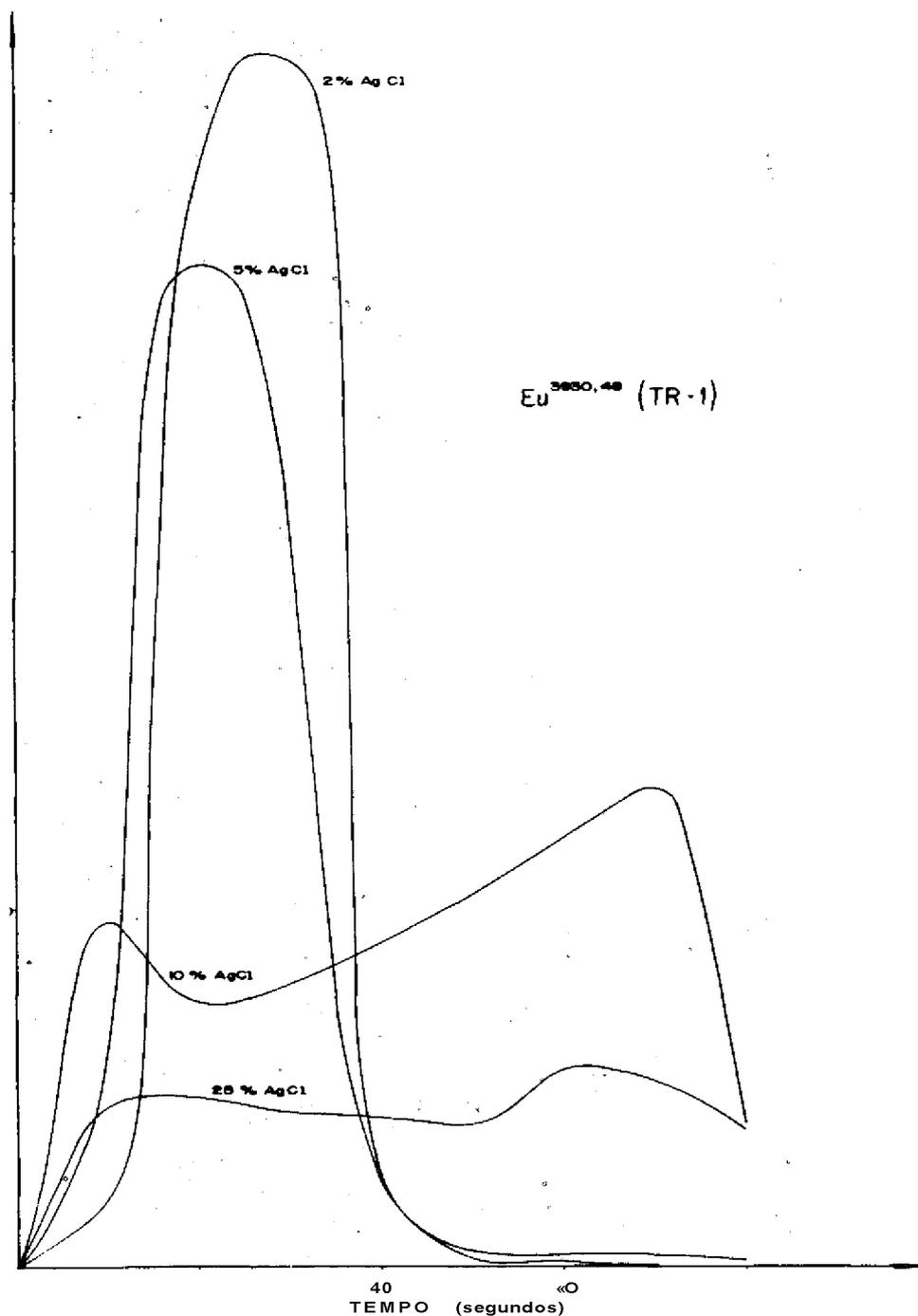


FIGURA 60 Curva de volatilização de európio (3930,48 A°), obtida através da excitação do padrão TR-1, com quantidades variáveis de cloreto de prata 100 mg de ThO³ (0,1% Eu) .

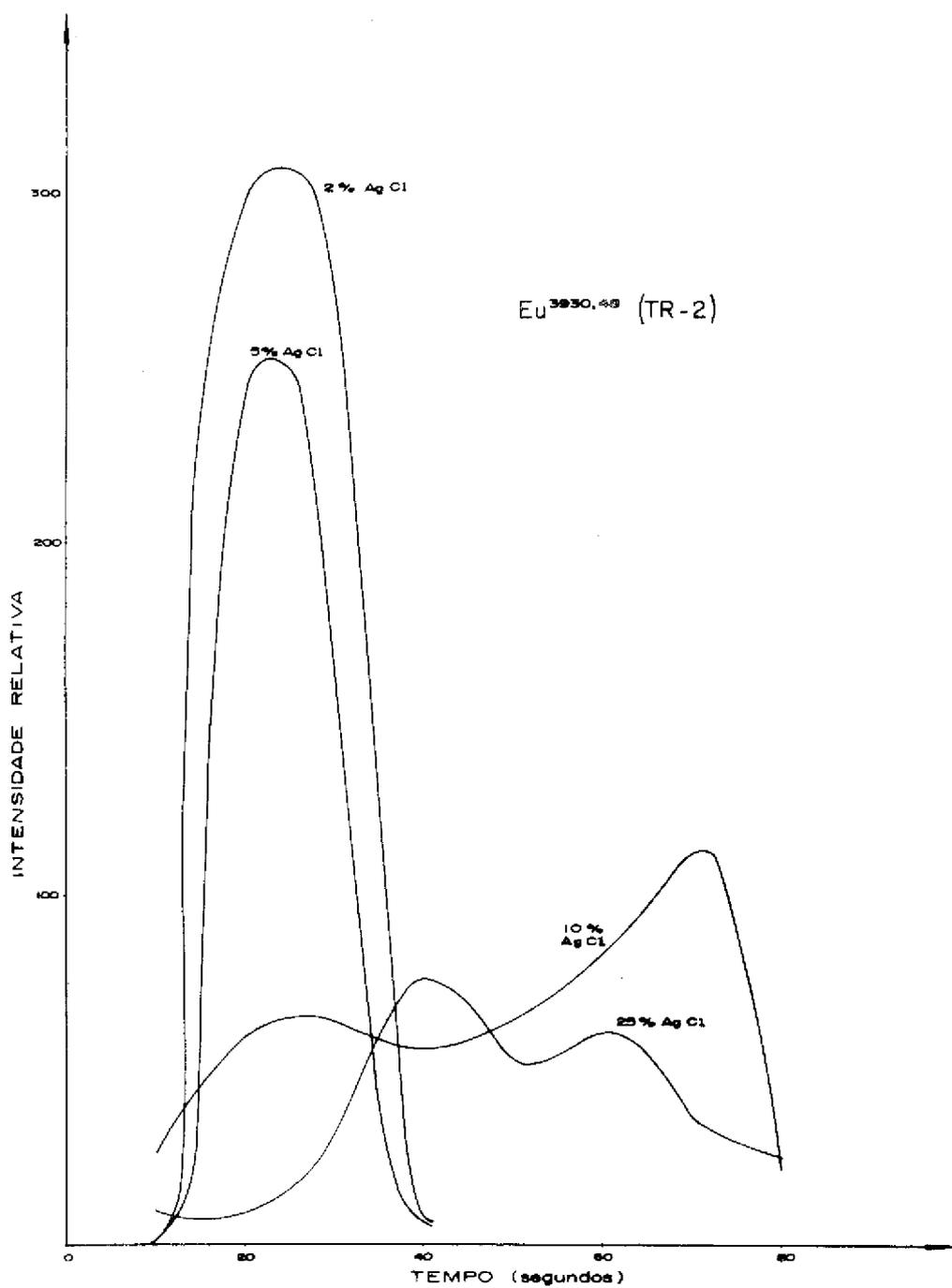


FIGURA 7. Curvas de volatilização de európio ($3930,48 \lambda$), obtidas pela excitação do padrão de TR-2, com quantidades variáveis de cloreto de prata [100 mg de ThO_3 (0,1Z Eu) $_3$].

ropio situa-se, na escala de peso atômico como elemento intermediário entre as terras raras cêricas e as Itricas ou pesadas. Por este motivo, foi tomado como referência nos dois grupos.

A Fig.8 mostra a curva de volatilização de cério apresentando a 5% de AgCl, um pico mais intenso. Neste caso, no entanto, a volatilização só se inicia após os 10 segundos e está terminada antes dos 40 segundos. Este mesmo padrão de destilação foi seguido pelos elementos târbio, neodímio, lantânio, samário e praseodímio. Este último elemento, apesar de incluído no grupo, mostra uma peculiaridade com esta percentagem de carreador, pois volatiliza-se antes dos 10 segundos e termina aos 30 segundos. Entretanto, o 27. inicia mais tarde, estando praticamente terminada aos 40 segundos. O samário apresenta um comportamento ligeiramente diferente dos outros elementos de mesmo padrão de destilação, frente ao cloreto de prata, como pode ser verificado pela Fig.9.

O comportamento da matriz e mostra, do na Fig.10. O tório, apesar de seguir o mesmo padrão das terras raras, apresenta menor intensidade a 2% de AgCl, sendo, portanto, a melhor relação de intensidade de linha sobre intensidade de fundo obtida ao se empregar esta concentração de carreador.

A destilação sob a influência do fluoreto de prata é bastante prolongada, iniciando-se a **cerca** de dez segundos e continuando muitas **vezes** até o final da excitação, quando o eletrodo está praticamente consumido. As Figs. de nº 11 e 12 são ilustrativas da evaporação de európio e de tório sob o efeito deste carreador. Conseguindo-se, também, detectar os elementos cério, praseodímio, neodímio, itêrbio, gadolínio, érbio, disprósio e ítrio. Contudo, somente em concentrações de 10 e 25% de AgF. As intensidades das linhas são muito menores do que para o cloreto de prata, e o tempo de volatilização é muito longo. Lantânio apresenta curva semelhante a do európio, sendo, porém, a intensidade da linha muito menor em relação à obtida com cloreto de prata. Além disto, o início de sua destilação se dá aos 20 segundos, estendendo-se até aos 70 segundos.

A Fig. 13, representa a volatiliza[^]

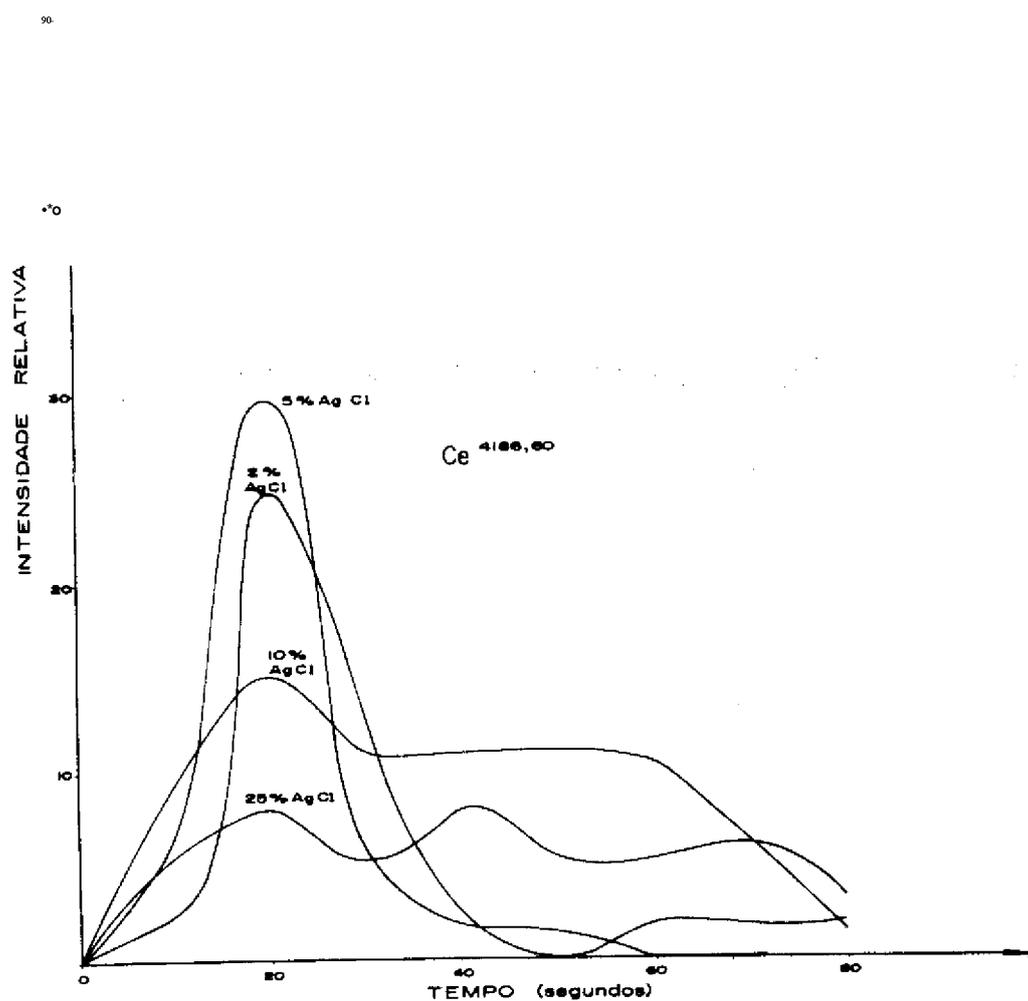


FIGURA 8. Curvas de volatilização de cerio (4186.60 λ) em óxido de tório, com quantidades variáveis de cloreto de prata (100mg de ThO_2 (0.1% Ce)).

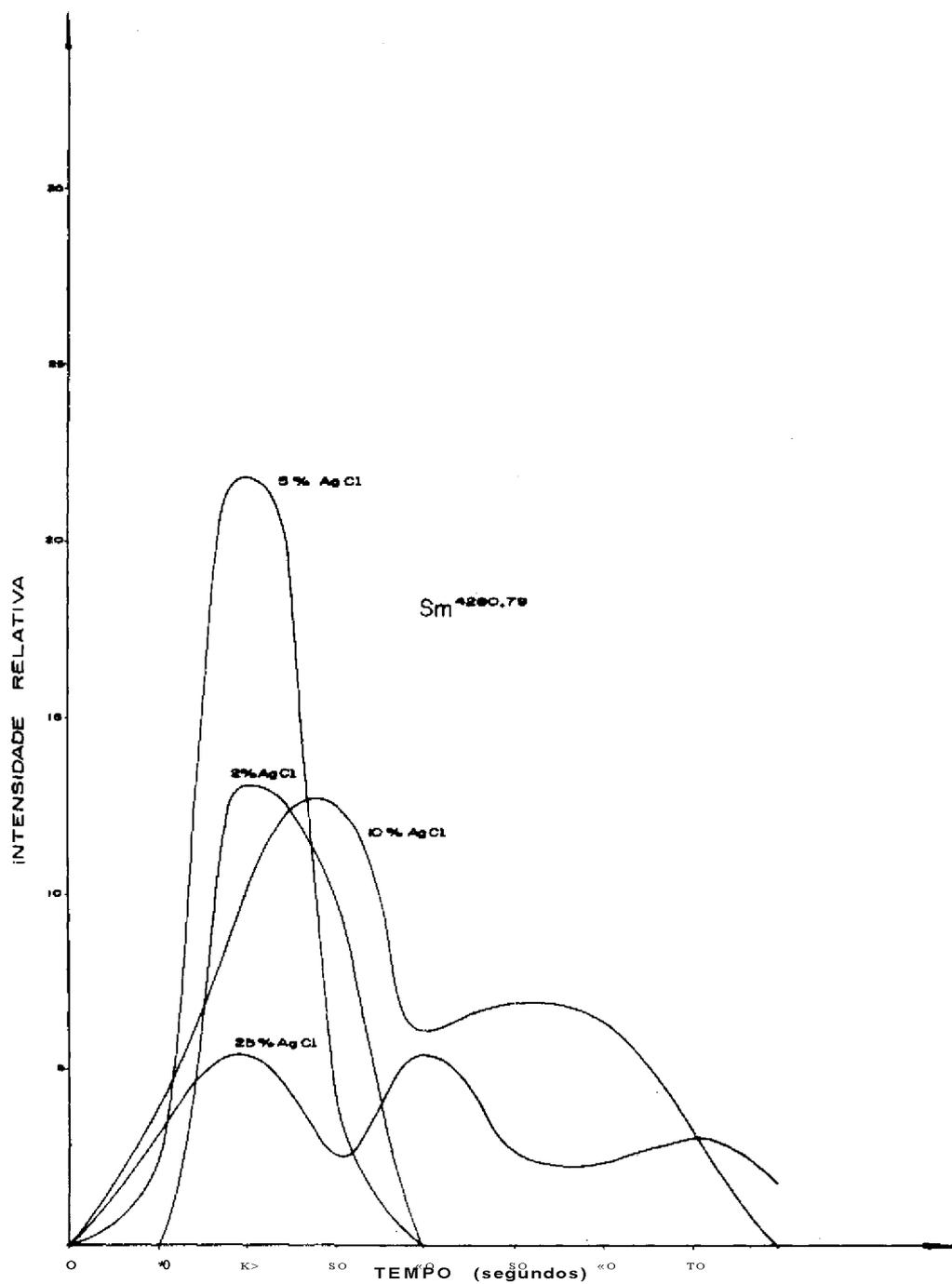
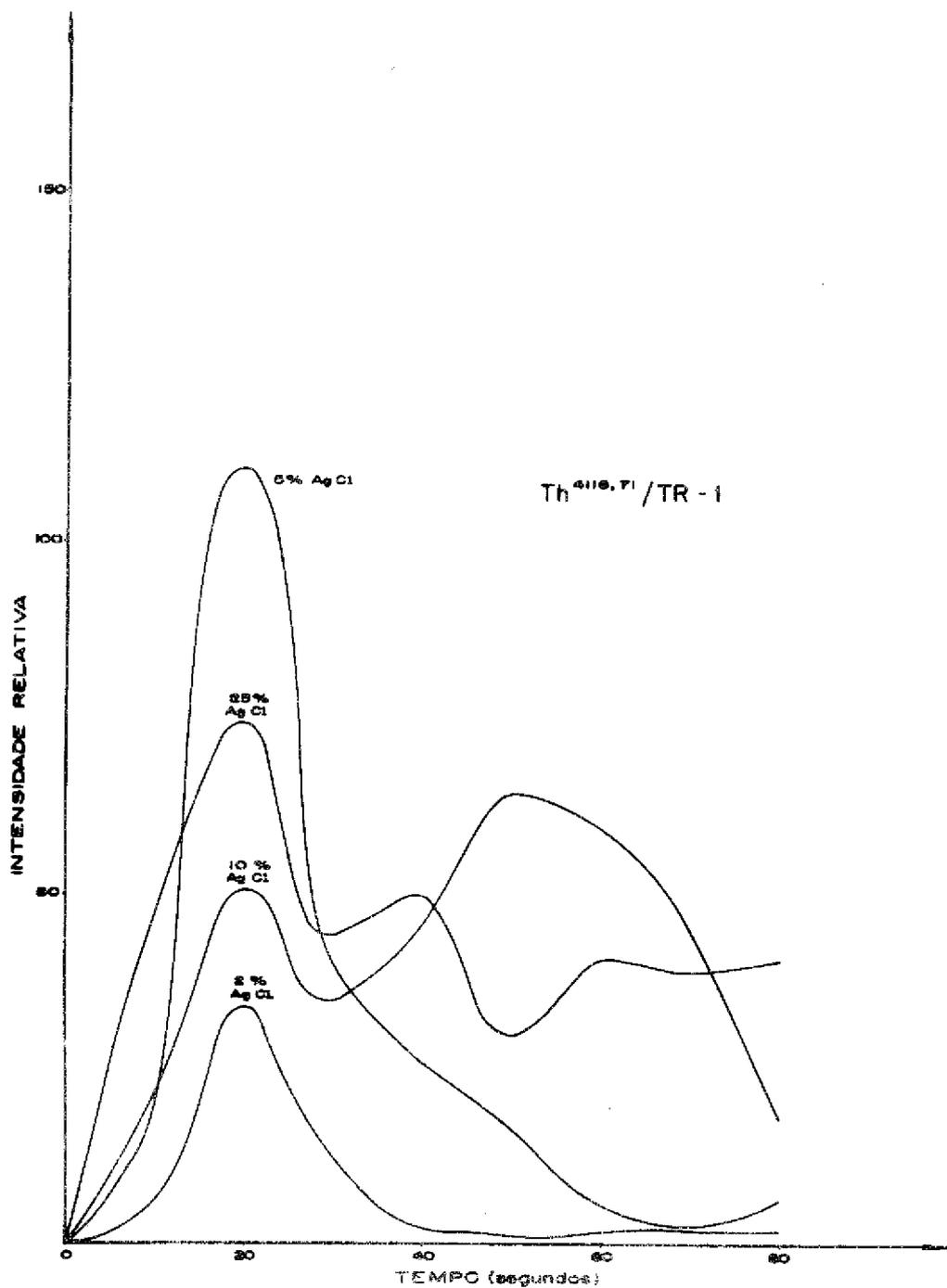


FIGURA 9. Curvas de volatilização de samário (4280,79 Å), em óxido de tório, com quantidades variáveis de cloreto de prata i 100 mg de ThO₂. (0,1% Sm)l.



fjju-W^Jo Curvas de yojLati ligação da matriz de tório (4116,71 A°).
 com quantidades variáveis de cloreto de prata , 100 mg
 TbO^ (0,1% terras raras-grupo 1)J

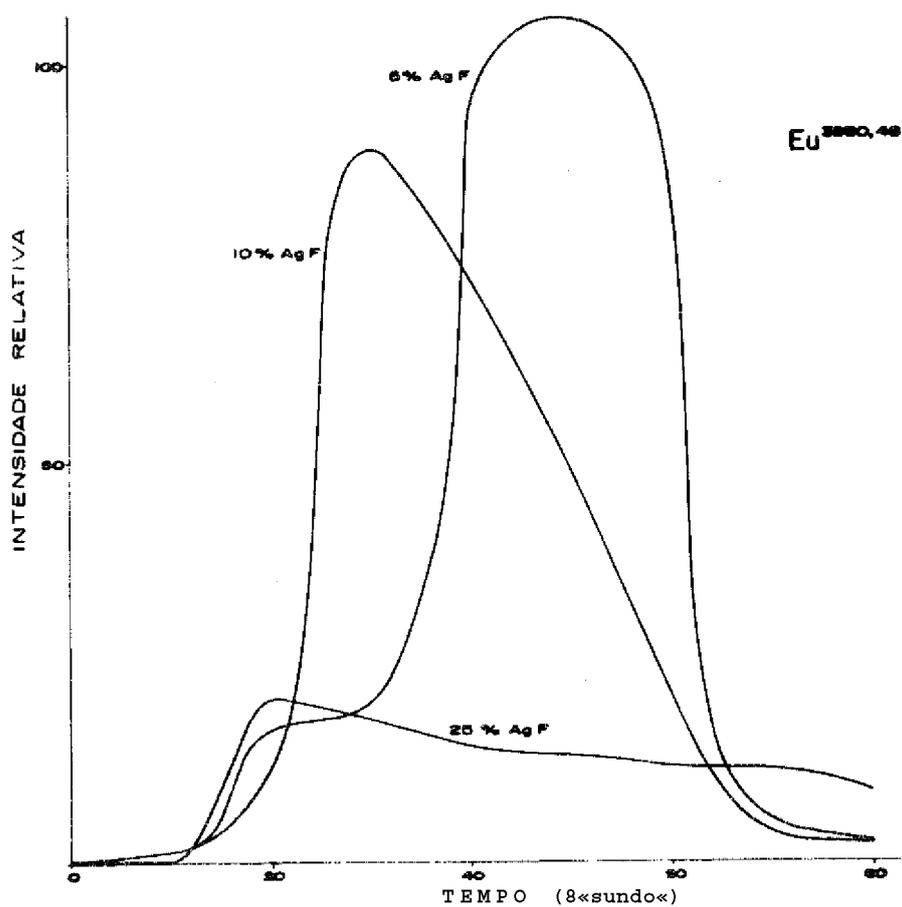


FIGURA Cu.giag_de volatilizaçao de enropie (3930,48 £) , com qaaa
 tidades variáveis de fluoreto de prata [100 mg de
 Th0_2 (0,1% Eu)] o

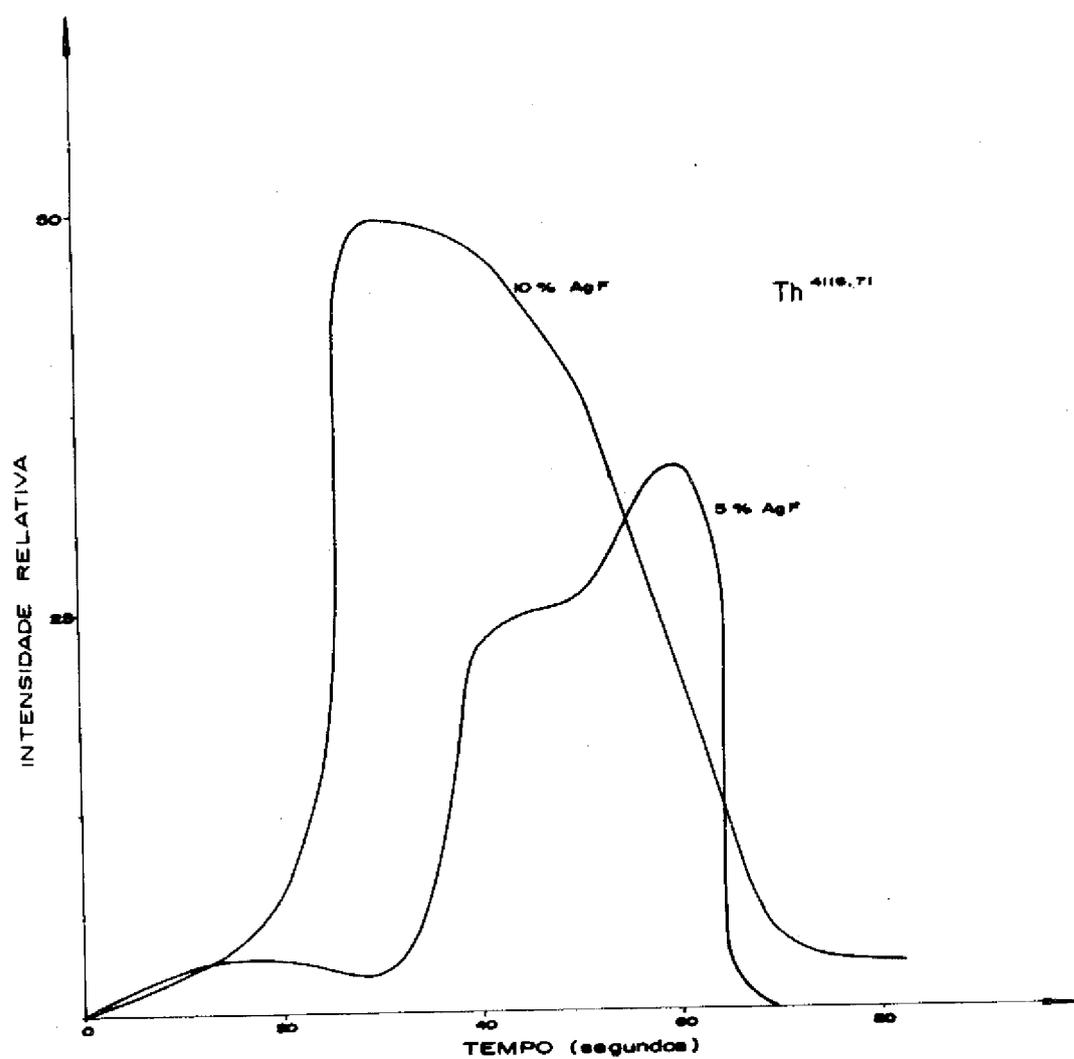


FIGURA 12» Curvas de volatilização da matriz de tório (4116,71 A), com quantidades variáveis de fluoreto de prata.

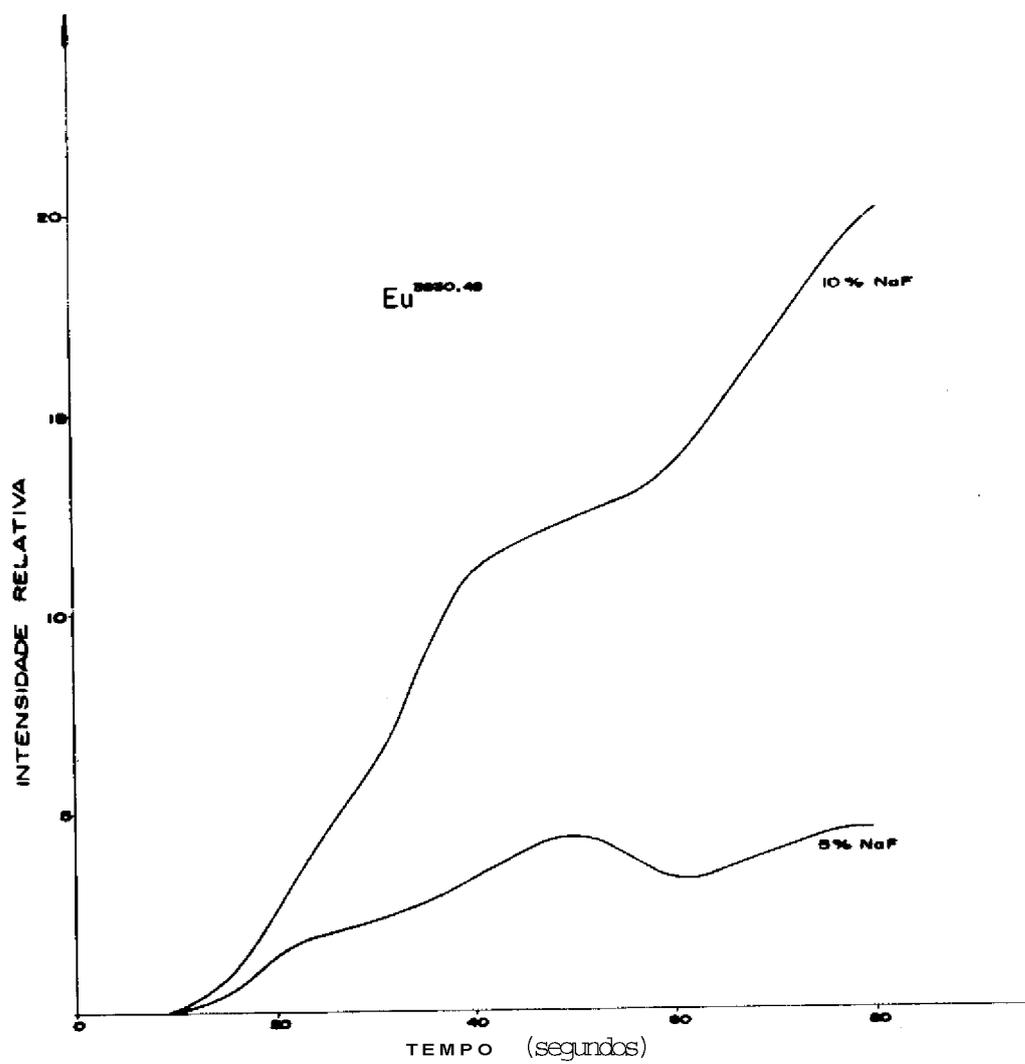


FIGURA 13» Curvas de volatilização de europio (3930,48 Å), com quantidades variáveis de fluoreto de sódio [100 mg ThO₂, Eu].

ção do europio sob o efeito do fluoreto de sódio» Neste caso não se observa a formação de um pico mas o aumento gradativo na intensidade relativa de linha, devido ao desgaste do eletrodo, o que, já é, por si só, um fator limitativo ao uso desta substância. Soma-se a isto a diminuição da intensidade de linha, por um fator de dez, em relação ao cloreto de prata.

O efeito do cloreto de potássio também não oferece boas perspectivas de aplicação como substância carreadora, pois apenas a volatilização de europio pode ser seguida. Inicia-se aos 20 segundos e se estende até aos 80, com intensidade inferior a 10 vezes a intensidade obtida com o cloreto de prata (Fig.14).

O fluoreto de cobre, de um modo geral, apresenta baixa volatilização para as terras raras, não sendo possível obter um registro contínuo deste fenômeno.

Logo, de todas as substâncias ensaiadas, a que melhor se aplica à destilação das terras raras é o cloreto de prata, sendo a concentração mais adequada dois ou cinco por cento, dependendo dos elementos a serem analisados. Por outro lado, como se verificou acima, é interessante manter, o mais baixo possível a volatilização de tório, sem perder contudo muito na intensidade das linhas dos elementos-impurezas. Por este motivo, quando se trata de um método de aplicação geral, o uso do cloreto de prata a 2% parece mais adequado. Apenas no caso de alguns elementos como térbio e neodímio em que a intensidade obtida com 2% de cloreto de prata reduz-se a quase metade comparado com 5%. A perda de sensibilidade empregando-se àquela última concentração, é evidente.

Com este estudo, procurou-se obter as condições ótimas para a maioria dos elementos, aplicando-as à determinação de todos e sacrificando o limite de detecção de uns poucos. Naturalmente, desejando aumentar a sensibilidade para térbio, neodímio e alguns outros, pode-se utilizar 5% de AgCl.

A partir das conclusões deste estudo

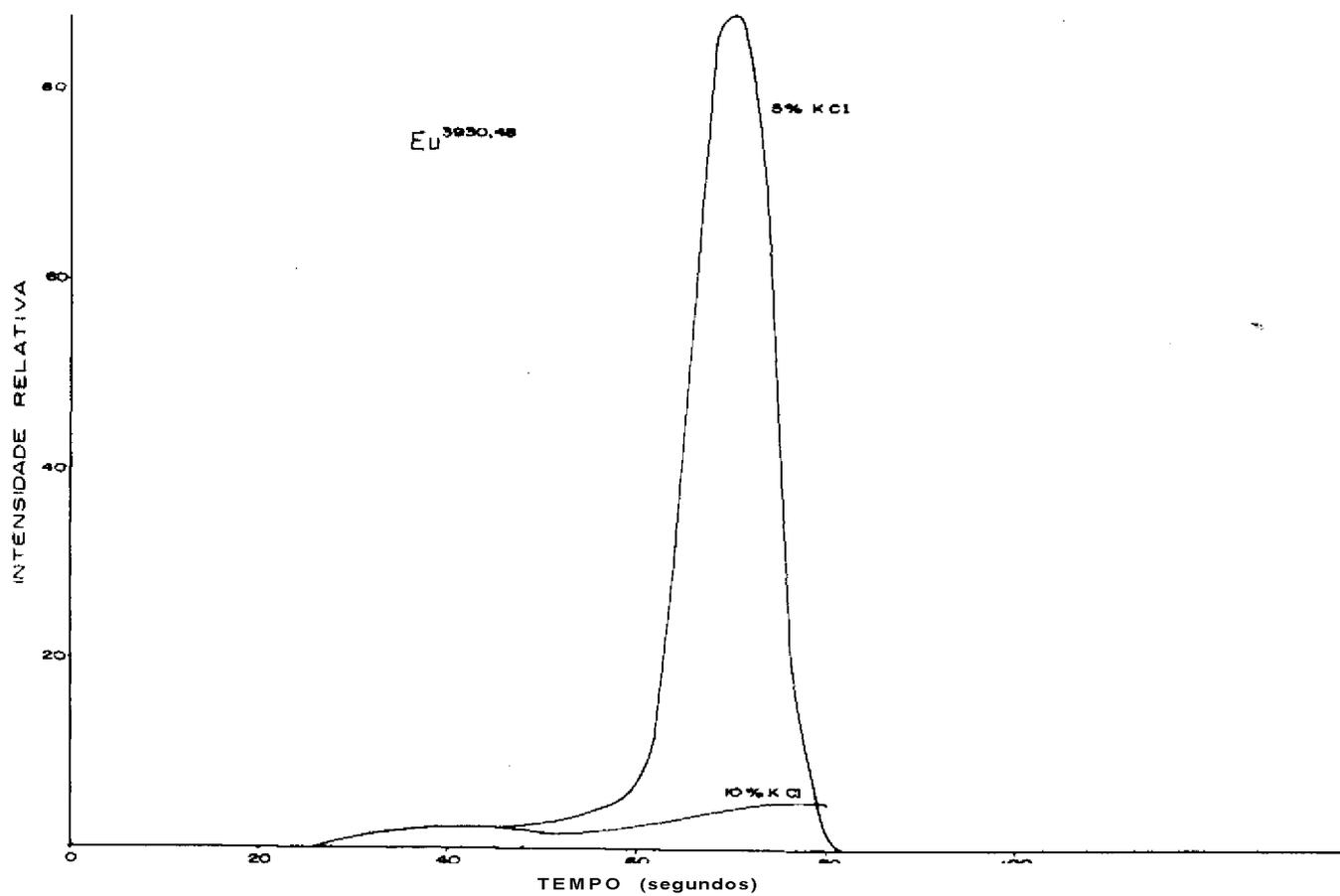


FIGURA 14. Curvas de volatilização de europio (3930,48 A), com quantidades variáveis de cloreto de potássio 100 mg ThO (0,1% Eu)] .

do, fixou-se o pré-arco em 10 segundos e o tempo de exposição em trinta segundos. Durante estes quarenta segundos evapora-se relativamente pouco tório, sendo o espectro deste elemento e o fundo da placa pouco intenso.

3.3. Determinação dos Elementos Lantanídeos e Itrio em óxido de Tório pelo Método da Destilação Fracionária.

À análise espectroquímica direta foi poucas vezes aplicada a determinação dos elementos das terras raras e Itrio era tório. A razão para isto tem sido a relativa falta de sensibilidade da maioria das linhas de emissão destes elementos, e também, a complexidade do espectro de tório, o qual produz uma profusão de linhas obscurecendo a maior parte da região espectral normalmente utilizada em análise. Outra razão é que a excitação deste material refratário produz um fundo espectral relativamente intenso na placa fotográfica.

Como conclusão do estudo preliminar através das curvas de volatilização ficou evidenciada a possibilidade de utilizar o efeito do cloreto de prata sobre as impurezas das terras raras e Itrio, empregando a técnica da destilação fracionada com carregadores, quando estas impurezas se volatilizam preferencialmente ao tório, seguindo o mesmo comportamento das impurezas não retratárias em matrizes deste tipo,

A técnica da destilação com carregadores, primeiramente descrita por Scribner e Mullin, em 1946 (45), aplicada a determinação de traços em materiais à base de urânio, foi usada para a determinação de lantanídeos em óxido de tório somente a partir de 1966.

3.3.1. Preparação de Padrões

A partir dos padrões iniciais, TR-1 e TR-2 (ver item 3.2.2.(b)), contendo 1000 ppm de cada elemento Lantânio e ítrio em óxido de tório, obtiveram-se as séries de padrões utilizadas na construção das curvas analíticas. O procedimento empregado utiliza a diluição sucessiva destes óxidos de partida com óxido de tório espectrograficamente puro.

A homogeneização em almofariz de ágata pela adição de massas de TR-1 ou TR-2 a um ou dois gramas de óxido de tório, colocado no centro do almofariz, evita o contato do Óxido de partida contendo as terras raras, com a ágata e minimiza as perdas de material. Ao final, resultou duas séries de padrões contendo cada uma 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, e 0,5 ppm de cada elemento em óxido de tório.

Como padrão interno selecionou-se itérbio e lantânio devido as semelhanças de características de volatilização com os outros elementos. Assim, no grupo TR-1 que não contém itérbio, utilizou-se este elemento como padrão interno enquanto no grupo TR-2, onde lantânio não seria determinado, adicionou-se este elemento. Deste modo, mesmo em concentrações residuais elevadas, o aumento de intensidade da linha do elemento tomado como padrão interno, pode ser corrigido pela introdução de um fator de correção. A adição do padrão interno ao cloreto de prata na proporção de 1% de Yb e de 1% de La, é completa pela homogeneização em frasco de poliestireno, com agitação mecânica em duas etapas de três minutos cada. A concentração final de itérbio e lantânio nos padrões espectrográficos foi de 200 ppm,

A seguir misturou-se cada um dos padrões contendo as TR-1 e TR-2, já diluídos com a matriz, com cloreto de prata (1% Yb) e cloreto de prata (1% La), na proporção de 490 mg de óxido de tório para 10 mg de cloreto de prata, usando a mesma técnica de homogeneização no vibrador.

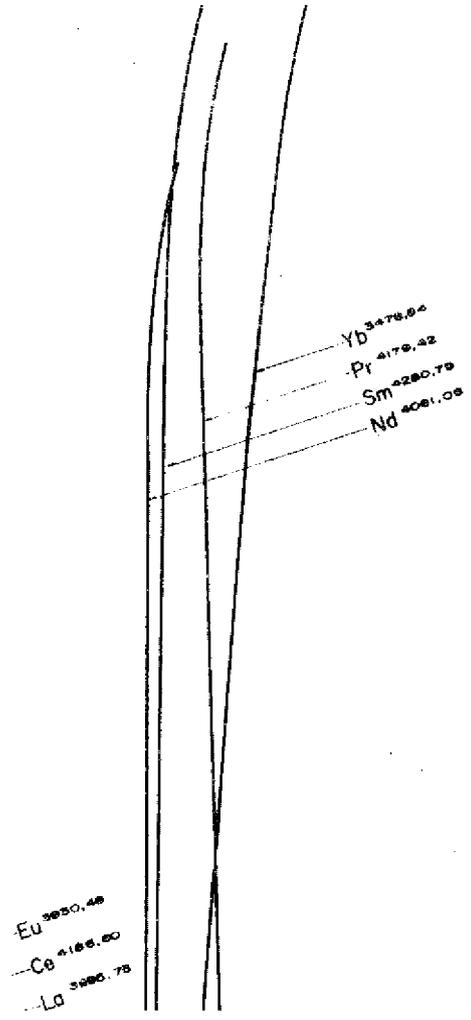
3.3.2. Curvas de Calibração e Analíticas

Estas curvas foram obtidas, nesta segunda fase do trabalho, a partir da excitação das séries de padrões contendo 2% AgCl (1Z Yb) e 22 AgCl (1Z La). A fim de se obter curvas médias excitou-se cada padrão cinco vezes, nas condições mencionadas no item 3.2., e nos tempos fixado[®] pelas conclusões resultantes das curvas de volatilização, isto é, pré-arco de 10 segundos e tempo de exposição de 30 segundos.

Considerando-se a variação do ganho em relação ao comprimento de onda na região utilizada, obtiveram-se curvas de calibração para cada elemento e padrão interno. As figuras 15 e 16 apresentam curvas típicas de calibração tendo sido utilizada neste caso a chamada função Seidel ($\log \frac{d_0}{d-1}$). Esta relação foi empregada por aumentar a linearidade entre a medida da resposta fotográfica e o logaritmo da intensidade (40). Este fato facilita uma medida mais precisa de respostas fotográficas baixas, ou seja, de linhas pouco intensas e do fundo, como é necessário para alcançar sensibilidades elevadas. As linhas utilizadas para os padrões internos também estão representadas nestas figuras.

As diferenças de comprimento de onda entre as linhas de análise e as do padrão interno devem ser consideradas. Idealmente os comprimentos de onda deveriam estar próximos embora uma precisão razoável possa usualmente ser obtida mesmo quando a diferença entre eles seja considerável, desde que se dê uma atenção cuidadosa à calibração da emulsão. Assim, calibrando a emulsão para cada comprimento de onda empregado na análise, supera-se esta restrição na precisão. Mesmo assim (40) é possível perder-se precisão.

Como o problema de interferência na escolha de linhas convenientes para a determinação de terras raras restringe o uso de muitas de suas linhas sensíveis, optou-se pelo uso de apenas uma linha de cada padrão interno para a construção das curvas de trabalho, sacrificando-se a possível perda de precisão.



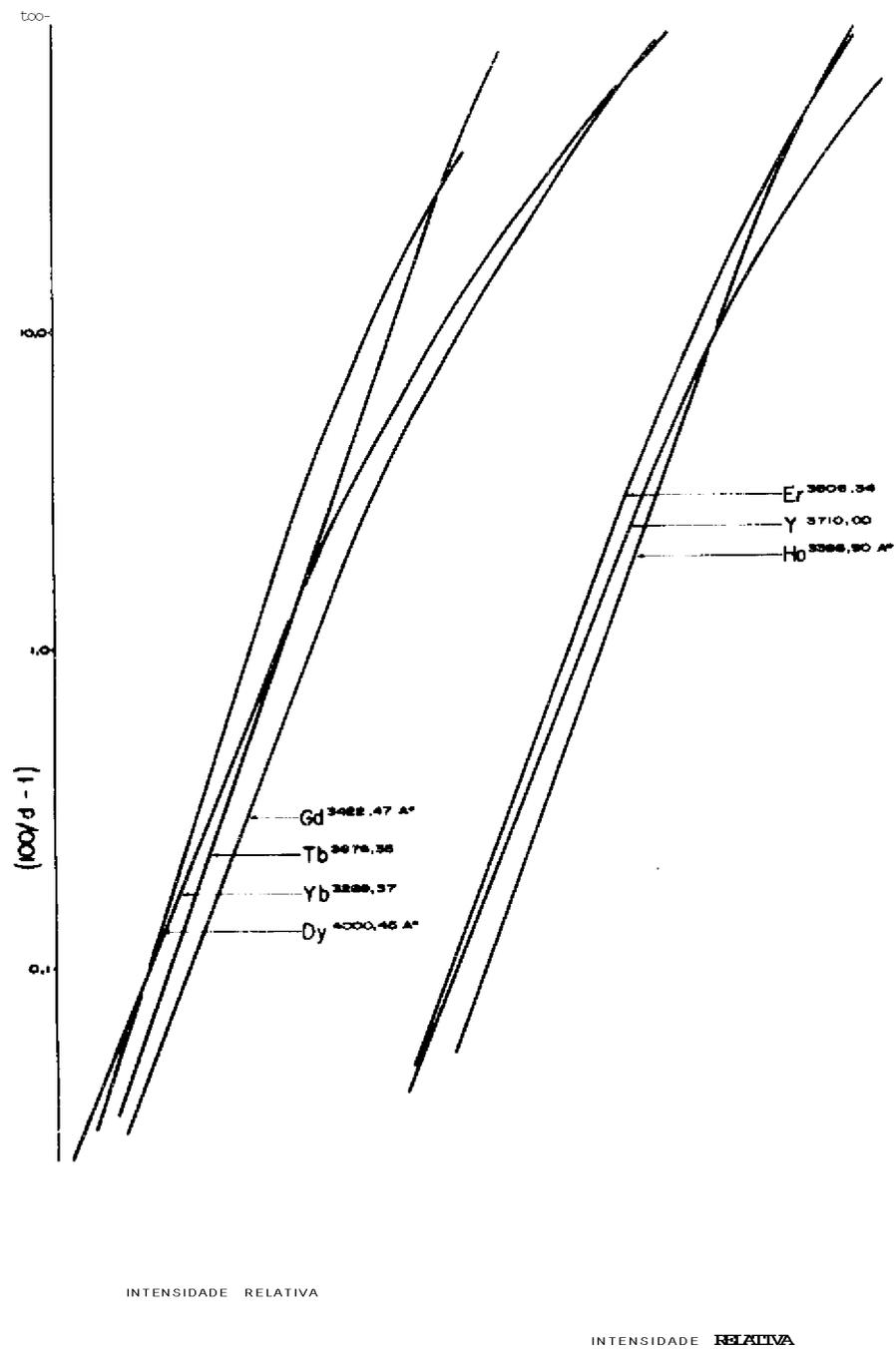


FIGURA 16, Curvas de calibração para os elementos componentes do gru
po TR-2,

As curvas de trabalho ilustradas nas figuras 17, 18, 19 e 20 relacionam a razão da intensidade da linha de análise para a linha do padrão interno, com a concentração do elemento analisado em cada um da série de padrões. Os valores das intensidades foram retirados das curvas de calibração através das medidas das respostas fotográficas obtidas no microfotômetro. Tanto as curvas de calibração como as analíticas foram lançadas em papel logarítmico.

Para testar a exatidão do método, foi preparada uma amostra sintética por não dispor a A. de alguma amostra de óxido de tório analisada para as terras raras. A técnica de preparação dos padrões, isto é, adição de alíquotas de soluções de terras raras ao óxido de tório, foi seguida para a preparação destas amostras. As relações de concentração dos elementos impurezas na matriz não obedecem as relações naturais. A tabela II apresenta a quantidade do elemento adicionada, a quantidade encontrada por espectrografia, a média das intensidades relativas para dez exposições da amostra sintética com seus desvios padrões e o coeficiente de variação que dá a precisão da medida para cada elemento.

3.3.3. Fator de Correção

As intensidades relativas médias sofreram correção antes de se entrar nas curvas analíticas, calculando-se o fator de correção com a concentração residual do padrão interno na amostra. Mede-se, portanto, a transmitância da linha tomada como padrão interno sem e com adição deste padrão. Assim, por exemplo, considerando-se dez exposições, a intensidade média do lantânio 3995,75 A°, na amostra sintética misturada a 2% AgCl (11 de Yb) foi de 63,3, e a média aritmética das intensidades obtidas com mistura de 2% AgCl (1% de La) foi de 187,8. Para calcular a intensidade relativa do lantânio na amostra sintética, livre de interferência da quantidade deste elemento adicionada (residual), procedeu-se do seguinte modo:

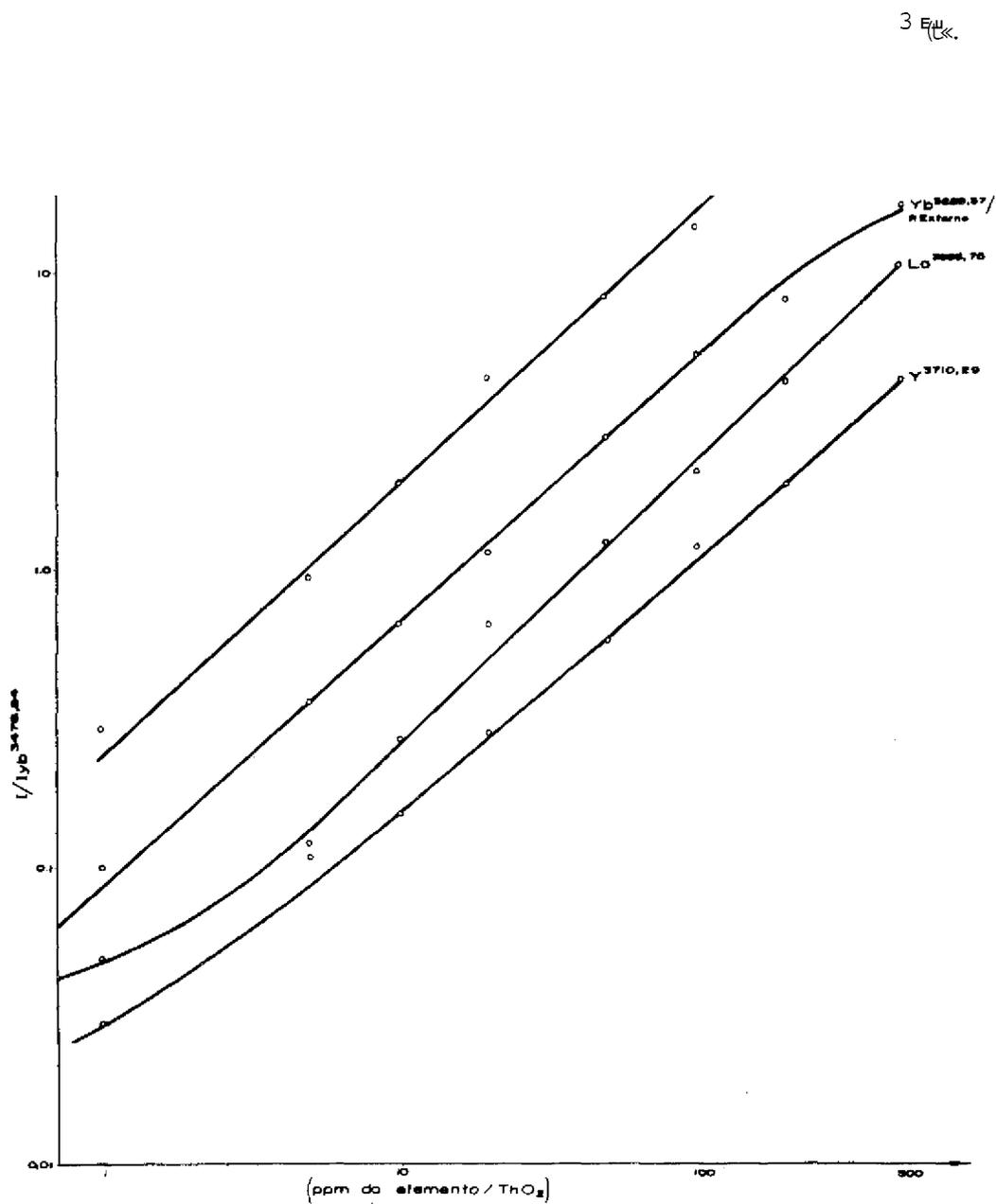


FIGURA 17. Curvas de trabalho para os elementos Eu, Yb, La e Y
 [Eu(3930,48 A°) / Yb(3478,84 A°) ; Yb(3289,37 A°) / Pa
 drlo Ext. ; La(3995,75 A°) / Yb(3478,84 A°) ; Y(3710,29A°) /
 La(3995,75 A°)] [100 me de ThO₂, (2% AgCl (200ppm Yb ou LJ

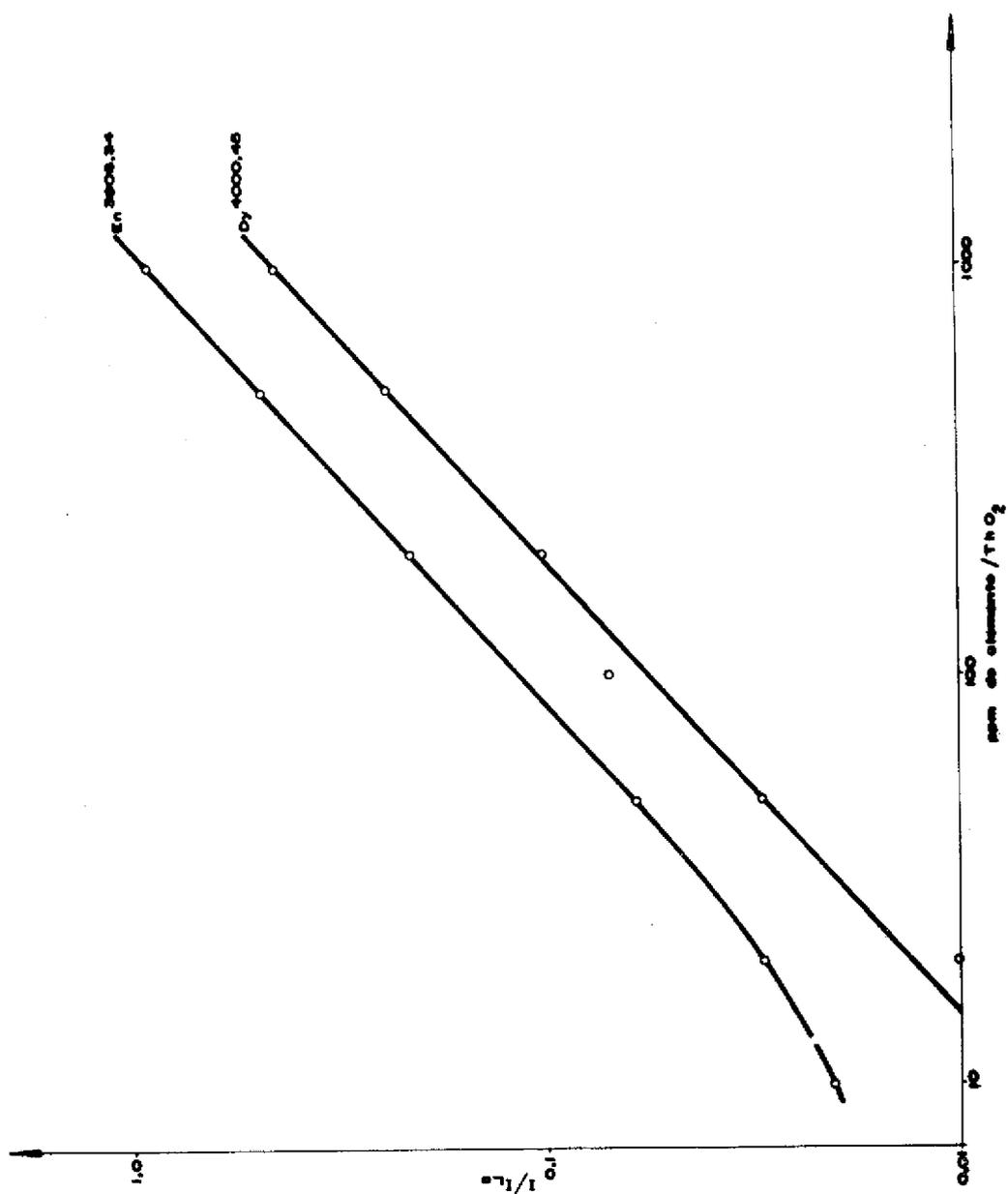


FIGURA 18< Curvas de Trabalho para Erblio e Disprósio (Er-3906,34 e I
La-3995,75 A° e Dy-4000,45 A° / La-3995,75 A°) .

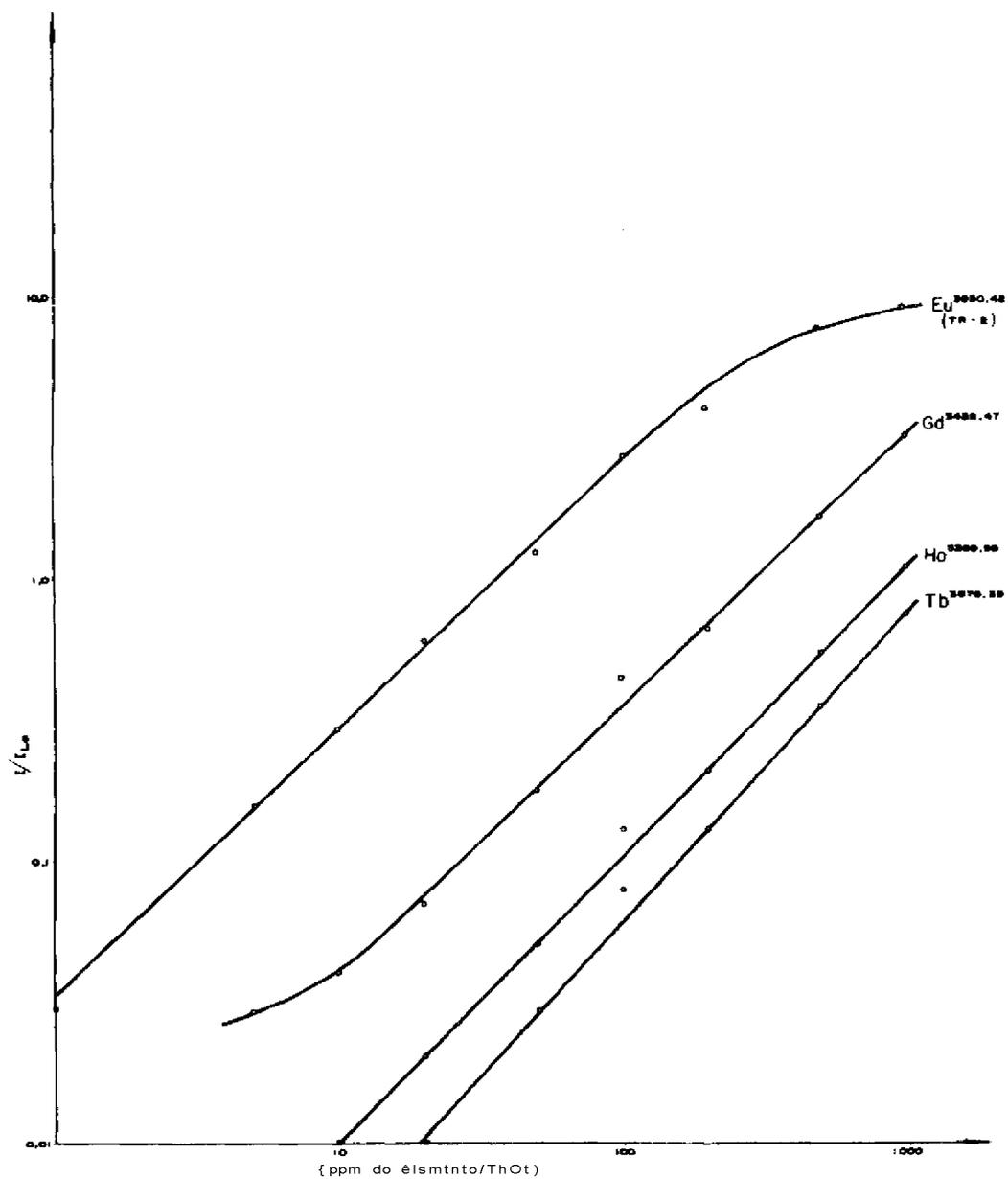


FIGURA 19. Curvas de Trabalho para Eu, Gd, Ho e Tb (Eu-3930,48 A) / La-3995,75 A° ; Gd-3422,47 A° / La-3995,75 ; Ho-3398,75 A° / La-3995,75 A° e Tb-3676,35 A° / La-3995,75 A°).

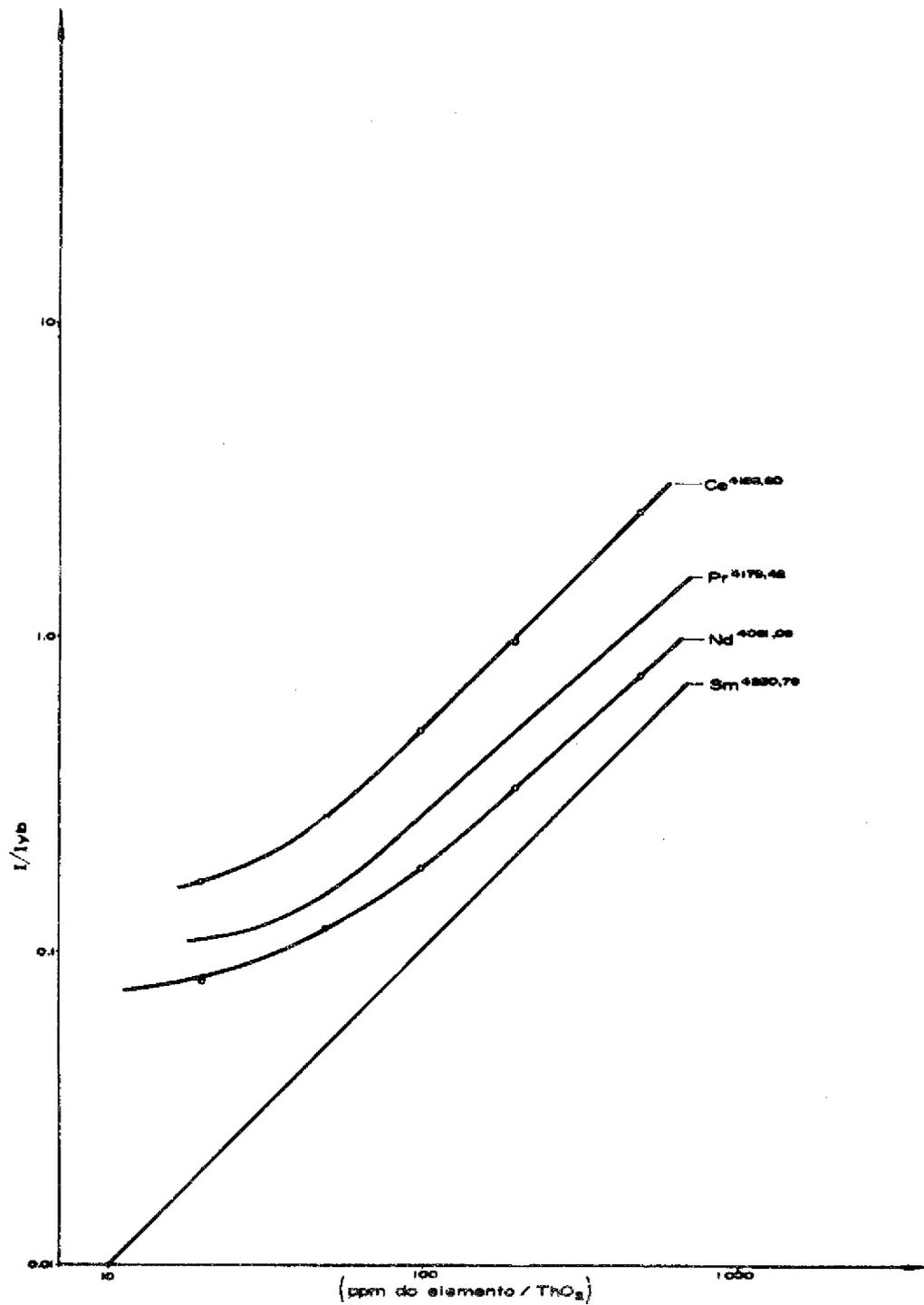


FIGURA 10. Curvas de Trabalho de Ce, Pr, Nd, e Sm (Ce-4186.60 \AA / Yb-3478,84 \AA ; Pr-4179,42 \AA / Yb-3478,84 \AA Nd-4061,09f / Yb-3478,84 \AA e Sm-4280,79 \AA / Yb-3478,84 \AA .

mento de algumas terras raras arrastadas. Este fracionmttento leva a que não seja rigorosamente correto extrapolar os resultados de uma análise neste composto, para a composição original das terras raras na monazita. No entanto, a aplicação do teste nao ficou prejudicada por este fato, pois e possível observar o comportamento do método da destilação com carreadores frente a impurezas outras que as terras raras e a materiais de partida diversos daqueles utilizados como padrões espectrográficos..

Foi necessário preparar as amostras antes da análise, por causa da presença de grandes quantidades de íon sódio. A excitação direta nestas condições nao foi bem sucedida, con forme será visto no capítulo IV.

Inicialmente, a solução resultante da dissolução do oxi-carbonato de tório em ácido nítrico, a quente, foi tratada com hidróxido de amônio, que arrasta completamente as terras raras e diminue consideravelmente a concentração de sódio no precipitado. Apôs a dissolução dos hidróxidos em ácido clorídrico (1:1) precipitou-se o oxalato de tório. A precipitação mais adequada ao método espectrográfico (quanto as propriedades físicas das partículas) do oxalato de tório deve ser realizada nas seguintes condições; pH igual a unidade, solução levada a ebulição, e precipitação com acido oxalico a 12,5%. O precipitado deve ser deixado em repouso durante a noite a fim de que suas partículas alcancem dimensões maiores; após o que, deve ser calcinado a 900°C durante uma hora.

O óxido de tório assim obtido, livre de sódio, possuía características adequadas para ser submetido à análise pela técnica da destilação com carreadores. Com este objetivo, procedeu-se a mistura com 2% AgCl (1% de Yb) e 2% AgCl (1% de La) do mesmo modo descrito anteriormente.

Todas as amostras, quando possível, devem ser transformadas em oxalato de tório para posteriormente serem

calcinadas a óxido de tório.

Os resultados obtidos na análise da amostra de oxi-carbonato de tório estão relacionados na tabela III. Todos os Óxidos foram calculados segundo a fórmula geral $TR^{\wedge}O^{\wedge}$, exceto o CeO^{\wedge} .

3.3.5. Determinação de lantanídeos e ítrio na fase de lavagem de extração por contracorrente com TBP.

O processo de extração do tório com TBP, por contracorrente, utilizando um misturador-decantador, e empregado para a purificação deste elemento.

A produção de tório nuclearmente puro, exige o controle de pureza das diversas fases do processo de extração. Assim, a eficiência da fase de lavagem, durante a purificação de tório, quanto aos elementos lantanídeos, foi seguida pela aplicação da destilação com carreadores.

A fase de lavagem encontrava-se na forma de nitrato de tório e para ser examinada espectrograficamente, foi transformada em oxalato de tório, procedendo-se a mesma preparação mencionada no Item 3.3.4.

A tabela IV mostra os resultados obtidos com amostras paralelas. As intensidades médias foram corrigidas somente para a concentração residual de lantânio uma vez que a quantidade de itérbio presente era muito pequena frente as 200ppm adicionadas como padrão interno.

3.3.6, Análise de óxido de tório nuclearmente puro.

Na mesma tabela IV estão relacionados os resultados das análises do óxido de tório (procedente das experiências II e III) que é o produto final do processo de purificação de tório por extração com TBP. Este óxido, de elevada pureza, foi obtido através da purificação do oxi-carbonato de tório, aqui analisado, e encontrava-se na forma de oxalato de tório, sendo, portanto, desnecessária qualquer preparação química anterior ao exame espectrográfico, bastando calciná-lo diretamente a óxido em mufla.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O método aqui proposto para a determinação de terras raras em tório mostrou ser rápido, sensível e simples. Em relação aos outros métodos instrumentais leva a vantagem de não se fazer necessário o enriquecimento prévio das impurezas, nem separação individual das mesmas.

Quando da apresentação da parte experimental foram discutidas as curvas de volatilização dos lantanídeos sob o efeito do cloreto de prata, sendo, na ocasião, ilustradas nas figuras 5 - 14 algumas curvas representativas do comportamento destes elementos. Assim, este capítulo se limitará a discussão do aspecto analítico propriamente dito, referindo-se ao processo de volatilização para reforçar os argumentos desenvolvidos apenas algumas vezes.

Os cálculos estatísticos que expressam a precisão do presente método baseiam-se na suposição de que as observações fei

tas seguem uma distribuição normal. Para fins práticos, é importante que os resultados caiam dentro de uma precisão considerada boa, a qual, espectroquimicamente, é traduzida por um desvio relativo menor que 20% (40). Na tabela I, onde são apresentados os resultados das medições de intensidade para cada elemento nos diversos padrões, os desvios padrão da média aritmética das intensidades resultantes estão dentro dos 2/3, isto é, 2/3 de todas as determinações caem dentro de um desvio padrão.

Na tabela II, onde se verifica a concordância das quantidades encontradas com aquelas adicionadas ao óxido de tório, é seguido o mesmo critério quanto ao cálculo do desvio padrão. O desvio padrão é expresso nesta tabela também em percentagem com a denominação de coeficiente de variação a fim de possibilitar a comparação da precisão com outros métodos analíticos em níveis diferentes de concentração.

Com o meio de avaliar a exatidão do método, uma vez que não há uma amostra analisada adequadamente para estes elementos, é relacionada na tabela II a média de uma série de 10 exposições da amostra sintética (contendo quantidades diferentes dos elementos lantânídeos e ítrio). Na primeira coluna vê-se a quantidade adicionada e na coluna seguinte, a encontrada. Apenas hólmio e târbio apresentam uma variação apreciável, mantendo-se, entretanto, dentro do limite de 10% da quantidade adicionada (*). Por esta tabela, vê-se ainda, que a precisão do método é menor que 10%, sendo que para alguns elementos chega a 3,7% (dentro do limite de 2/3 especificado anteriormente). Estes resultados foram obtidos calculando os desvios padrão para a intensidade relativa média e não para as concentrações. Naturalmente, esta precisão na medida é transferida para a concentração lida.

(*) Não foram preparadas outras amostras sintéticas para um estudo mais completo deste aspecto, por causa da escassez da substância utilizada como matriz.

TABELA I

LINHAS ANALÍTICAS, INTENSIDADES RELATIVAS MEDIAS E DESVIOS PADRÃO
PARA CADA ELEMENTO DAS TERRAS RARAS NOS PADRÕES DE OXIDO DE TÓRIO

Elemento	CA°)	INTENSIDADE DO ELEMENTO / INTENSIDADE DE ITERBIO									
		1000 (ppm)	500 (ppm)	200 (ppm)	100 (ppm)	50 (ppm)	20 (ppm)	10 (ppm)	5 (ppm)	1 (ppm)	0,5 (ppm)
Ce	4186,60		2,51-0,33	0,95-0,03	0,50-0,00	0,27-0,04	0,17-0,02	0,08-0,02	-	-	
Sm	4280,79		0,53-0,03	0,20 [^] 0,01	0,10-0,02	0,05-0,01	0,02-0,004	0,01-0,00	-	-	-
Eu	3930,48		66,4 -4,40	28,9 -3,74	14,0 -2,70	8,17-1,42	4,38-0,73	1,97-0,20	0,93-0,24	0,29-0,01	0,11-0,03
' La	3995,75		10,5 -0,43	4,23-0,26	2,12-0,26	1,25-0,20	0,65-0,10	0,27-0,03	0,12-0,00	0,05-0,00	0,03-0,00
Nd	4061,09		0,77-0,03	0,33-0,02	0,18-0,03	0,12-0,03	0,08-0,01	0,03-0,006	-	-	-
Pr	4179,42		1,12-0,06	0,51-0,03	0,27-0,03	0,15-0,01	0,11-0,01	-	-	-	
		INTENSIDADE DE ITERBIO / INTENSIDADE - 100									
Yb	3289,37		16,5 -1,47	8,04-0,501	5,30 [^] 0,16	2,81-0,17	1,15-0,22	0,65-0,03	0,36*3,05	0,10-0,00	0,05-0,00

TABELA I

LINHAS ANALÍTICAS, INTENSIDADES RELATIVAS MÉDIAS E DESVIOS PADRÃO

PARA CADA ELEMENTO DAS TERRAS RARAS NOS PADRÕES DE ÓXIDO DE TÓRIO

Elemento	λ (Å)	INTENSIDADE DO ELEMENTO / INTENSIDADE DE LANTÂNIO									
		1000 (ppm)	500 (ppm)	200 (ppm)	100 (ppm)	50 (ppm)	20 (ppm)	10 (ppm)	5 (ppm)	1 (ppm)	0,5 (ppm)
Eu	3930,48	8,60-1,73	7,51 [^] 0,53	3,78 [^] 0,22	2,64-0,17	1,20 [^] 0,04	0,60-0,02	0,29-0,00	0,16-0,01	0,03-0,00	0,02-0,00
Gd	3422,47	3,00-0,30	1,58-0,08	0,63 [^] 0,03	0,44 [^] 0,04	0,18-0,00	0,07-0,00	0,04-0,00	0,03-0,00	-	-
Er	3398,98	1,05-0,09	0,54 [^] 0,02	0,20-0,00	0,13-0,02	0,05-0,0	0,02-0,00	0,01-0,00	-	-	-
Tb	3676,35	0,71 [^] 0,09	0,35-0,02	0,13*0,02	0,08-0,01	0,03 [^] 0,00	0,01-0,00	-	-	-	-
Y	3710,29	6,44-0,46	4,27 [^] 0,11	1,98-0,06	1,21 [^] 0,05	0,57-0,03	0,28-0,03	0,15 [^] 0,01	0,11-0,00	0,03 [^] 0,00	0,02-0,00
Er	3906,32	0,91 [^] 0,16	0,48 [^] 0,02	0,21-0,02	0,16-0,01	0,06-0,00	0,03-0,00	0,02-0,00	-	-	-
Dy	4000,45	0,45 [^] 0,03	0,24-0,01	0,10-0,01	0,07-0,01	0,03-0,00	0,01-0,00	-	-	-	-

TABELA II

MASSA DE TERRAS RARAS EM OXIDO DE TÓRIO

(AMOSTRA SINTSTICA-MSDIA DE DEZ MEDIDAS)

Elemento	Adicionada (ppm)	Encontrada (ppm)	$I/I_{p.m.t.}$ (media) (*)	Coef.de Variação (2)
Eu	70	71	8,69 + 0,32	3,7
La	125	125	2.14 + 0,17	7,7
Nd	70	67	0,10 + 0,008	8,0
Pr	70	71	0,15 + 0,01	6,6
Ce	125	127	0,50 + 0,04	8,0
Sm	125	129	0,10 ± 0,01	10
Eu	70	73	1,25 + 0,09	7,2
Dy	188	188	0,066 + 0,002	3,0
Ho	375	340	0,24 + 0,01	4,1
Gd	188	185	0,42 + 0,02	4,7
Tb	188	200	0,09 + 0,008	8,9
Y	100	110	0,74 + 0,02	2,7
Er	188	178	0,13 + 0,01	7.7
Yb	125	129	6,40 + 1,28	20

(*) $I/I_{p.xnt.}$ - média aritmética das intensidades relativas,

De Eu - Sm , padrão interno Yb

De Eu - Er , padrão interno La

«A diferença em precisão para os diversos elementos em foco, é causada por vários fatores» entre os quais a escolha do padrão interno, que compensa uma série de erros muitas vezes introduzidos por um parâmetro de difícil controle. Entre os fatores que não foram levados em consideração, estão a semelhança de potencial de excitação para as linhas de análise e do padrão interno, sendo considerado, no caso, o critério de usar linhas iônicas de mesmo tipo geral. Para controlar a reprodutibilidade em análise por arco de corrente contínua, a propriedade de volatilização é, provavelmente, mais importante que qualquer outro fator. Neste particular, de um modo geral, as velocidades de destilação dos elementos analisados e dos usados como padrão interno seguem o mesmo esquema. A determinação de itérbio usando lantânio-3995,75 Å° como padrão interno não foi possível, uma vez que a tentativa de construção de uma curva de trabalho usando este par não foi bem sucedida.

Para alcançar uma exatidão elevada na análise, o par de linhas (padrão interno-análise) deve ter comprimentos de onda próximos, a fim de que variações locais devidas ao processo fotográfico influenciem o par, o que não foi considerado aqui. Entretanto, a emulsão foi calibrada para cada comprimento de onda utilizado contornando portanto, esta dificuldade.

Os resultados da análise de uma amostra natural de oxi-carbonato de tório, produto obtido a partir da monazita, são apresentados na tabela III. Tentou-se deste modo comparar os resultados obtidos por Brill e colaboradores (58) (extrapolados para a composição original da monazita) com aqueles obtidos para o oxi-carbonato de tório. Entretanto, as terras raras arrastadas neste produto **Sf** frem fracionamento durante a precipitação do tório com carbonato de sódio, não sendo a extensão deste fracionamento do conhecimento do autor deste trabalho. A validade desta análise reside, portanto, na comprovação deste fracionamento, uma vez que se observa que alguns elementos sofrem (como La, Y, Gd, e Eu) perda durante o processo, enquanto os outros se enriquecem. A quantidade total de óxidos de terras raras encontrada no oxi-carbonato de tório é da ordem de 0,13Z/ThO. .

TABELA III

RESULTADOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA PARA OS ELEMENTOS

LANTANÍDEOS EM AMOSTRA NATURAL (MONAZITA)

Elemento	TR (ppm)	TR-0. (ppm)	TR ₀ / óxidos totais (óxi-carbonato) «)	TR ₂₃ / óxidos totais (Monazita) (%)
Eu	1,10	1,27	.0,001	0,049
Gd	12,7	14,6	1,07	1,66
Yb	2,60	3,00	0,22	0,015
Ho	10	11,5	0,84	0,47
Y	7,5	9,5	0,69	1,37
Er	-	-	-	-
Dy	15	17,2	1,26	0,45
Tb	-	-	-	-
La	93,0	109	8,02	22,4
Nd	273	318	23,4	18,7
Pr	96,5	113	8,3	4,9
* Ce	558	685	50,3	47,6
Sm	69	80,0	5,88	2,2 .
TOTAL		1362,07	100,07	99,6

* CeO₂

TR - terras raras

A tabela IV, cujos resultados se referem a ~~an~~ tra obtida a partir do processo de lavagem do tório (presumivelmente arrastando a maior parte das terras raras contidas no oxi-carbonato de tório) e de duas amostras consideradas livres desses elementos, é válida para a comprovação da quantidade total de óxidos encontrados na tabela III. A quantidade total das terras raras do processo de lavagem, somada à encontrada na experiência II, resulta em cerca de 0,12%, valor **este** perfeitamente concordante com o do material de partida, uma vez que a fase orgânica, constituída pelo TBP, pode ter arrastado o restante.

Por outro lado, os resultados da análise da experiência II, foram confrontados com medidas de seção de choque (*) obtidas para esta amostra que confirmam a pureza desta em relação aos elementos de elevada seção de choque para neutrons térmicos e não excluem a possibilidade da presença de cêrio e praseodímio, encontrados por destilação com carreadores.

A rapidez do método de determinação espectrográfica, por destilação com carreadores, aplicado ao problema das terras raras, pode ser notada, em particular nesta análise do oxi-carbonato, em que 13 elementos foram determinados em menos de um dia de trabalho. Além disto, paralelamente a esta, examinaram-se as amostras das experiências II e III.

Limites de Deteção

Naturalmente, é sempre possível o aumento de sensibilidade para um elemento em particular, desde que se ajustem as condições de operação adequadas para **este** elemento. Para isto, pode-se; escolher outro tipo de placa fotográfica, aumentar a dispersão, superpor varias exposições em placa de alto contraste, ajustar o tem

TABELA IV

RESULTADOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA PARA OS ELEMENTOS LANTANÍDEOS

NAS SOLUÇÕES DE LAVAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM O MISTURADOR

DECANTADOR E NO TÓRIO NUCLEARMENTE PURO

Elemento	TR (ppm)	TR ₂₀₃ (ppm)	TR ₂₀₃ / óxidos totais (%)	TR ₂₀₃	
				Exp. II (ppm)	Exp. III (ppm)
Eu	1,1	1,2	0,001	-	-
Gd	14,6	16,8	1,5	-	-
Yb	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-
Y	2,5	3,1	0,29	1,2	1,2
Dy	15	17,2	1,5	-	-
La	65	76	6,9	-	-
Nd	192	232	21,2	-	-
Pr	63	72	6,6	68	68
Ce	500	612	55,8	< 20	< 20
Sm	55	63	5,7	-	-
I TOTAL		1093,4		~>0,0u	~0,01Z

po de exposição de tal modo a registrar apenas o período do pico de intensidade de emissão máxima durante a volatilização, escolher a cavidade ótima do eletrodo em dimensão e forma, usar uma corrente elétrica mais efetiva, etc.. Assim, os limites apresentados na tabela V não são rígidos, pois ligeiras modificações no comprimento de onda da linha escolhida para análise e o emprego de mistura de gases mais pura podem diminuí-los. O critério usado para obtê-los foi o adotado por Avni (6). Consiste na medida da densidade ótica feita com o setor rotatório em sete escalões, que possibilita a estimativa dos limites de detecção pela multiplicação por dois da concentração em que nenhum escalão da linha espectral foi detectado (para medidas de transmitâncias maiores que 80%). As faixas de concentração utilizadas podem ser modificadas, desde que se empreguem outros comprimentos de onda.

Uma comparação das sensibilidades absolutas para a determinação de terras raras em tório, entre os diversos métodos, é dada na tabela VI. O método do cloreto de prata é comparado com o de "centelha em cobre" de Fáris (28), o de centelha em grafite de Feldman e Ellenburg (27), e o arrastamento com óxido de ítrio de Norris (12). Todos estes métodos envolvem separação química das terras do tório. Na quarta coluna incluíram-se os resultados do método de determinação direta na região do cátodo, apresentado recentemente por Avni e Boukobza (6).

O método do cloreto de prata é superior ao do ítrio em sensibilidade e comparável à técnica da centelha em grafite. O de centelha em cobre é muito mais sensível, enquanto o da queima direta, proposto por Avni, apresenta sensibilidade absoluta bastante menor que a do AgCl.

Em relação ao método do cloreto de prata proposto por Mykytiuk e colaboradores (2), as sensibilidades alcançadas foram superiores para os elementos analisados, com exceção do ítrio. Varias são as causas de perda de sensibilidade do método aplicado aqui em re

TABELA V

LIMITES DE DETECCAO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS E ITRÍO

EM MATRIZ DE ÓXIDO DE TÓRIO

Elemento	Comprimento de onda (Å)	Limites de detecção (yg)
Eu	3930,48	0,02
La	3995,75	0,2
Ce	4186,60	1,0
Pr	4179,42	1,0
Nd	4061,09	0,5
Sm	4280,79	1,0
Dy	4000,45	1,0
Tb	3676,35	1,0
Er	3906,32	0,5
Yb	3289,37	0,02
Y	3710,29	0,02
Ho	3398,98	1,0
Gd	3422,47	0,2

TABELA VI

COMPARAÇÃO DE SENSIBILIDADES ABSOLUTAS PARA A
 DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS TERRAS RARAS EM TÓRIO
 (LIMITES DE DETEÇÃO EM MILIMICROGRAMAS)

Elemento	Método da centelha em cobre	Centelha em grafite	Arrastador com itrio	Queima direta	2Z AgCl
La	2	200	200	350	200
Ce	30	200	2000	1450	1000
Pr	30	-.	1000	7000	1000
Nd	30	200	1000	1400	500
Sm	50	200	500	700	1000
Y	0,5	5		350	25

lação ao daqueles autores» Entre os recursos favoráveis empregados por aqueles está a dispersão elevada; deste modo, sendo o fundo inversamente proporcional à dispersão recíproca linear, enquanto as intensidades de linha são independentes da dispersão (dentro de certas condições), a relação linha para fundo seria aumentada. As dispersões usadas por esses autores foram da ordem de $0,8 \text{ \AA}^2/\text{mm}$, em quarta e quinta ordem do espectro. O fundo é substancialmente reduzido enquanto, as intensidades das linhas diminuem muito pouco, uma vez que o retículo utilizado foi talhado para refletir mais intensamente a 6000 \AA . Em comparação, o retículo de 30000 linhas /polegadas empregado neste trabalho foi feito para refletir o máximo de luminosidade em 3000 \AA , o que limita seu uso em ordens superiores do espectro.

O emprego de atmosfera de gás nobre em mistura com oxigênio diminui apreciavelmente a intensidade de fundo, devida principalmente à emissão de bandas de cianogênio e ao espectro de tório na região examinada para a determinação dos lantanídeos. Contudo, este decréscimo ainda não foi satisfatório por causa da presença de nitrogênio na mistura de gases. Apesar dos esforços dos produtores não foi possível conseguir a mistura isenta deste gás (*). Além do mais um arco de alta temperatura, como o utilizado neste trabalho, favorece a emissão do cianogênio; portanto, uma pequena quantidade de nitrogênio é suficiente para ser detectada e interferir na análise.

As três seqüências principais das bandas de cianogênio, cujas cabeças são $4216,0 \text{ \AA}$, $3883,4 \text{ \AA}$ e 3590 \AA , encontravam-se dentro da faixa de comprimento de onda utilizada neste trabalho. mas apenas a mais intensa ($3883,4 \text{ \AA}$) persistiu durante a análise; as outras praticamente foram eliminadas, restando apenas o fundo mais intenso nas imediações das cabeças. A maioria das linhas sensíveis, e algumas das mais sensíveis das terras raras, estão nessas faixas de comprimento de onda. Felizmente, muitas das linhas intensas usadas encontravam-se nas imediações das bandas menos intensas. A utilização de uma atmosfera mais pura em nitrogênio levaria a um aumento marcante de sensibilidade.

(*) A análise por espectrometria de massa, feita no I. E.A., acusou cerca de 150 ppm de nitrogênio na mistura.

Diversos autores, estudando o efeito da mistura argônio e oxigênio, observaram um aumento nas intensidades das linhas iônicas relativas às linhas atômicas e uma elevação na sensibilidade, desde que o fundo haja sido reduzido. Assim, o uso desta atmosfera de gás controlada favorece a sensibilidade de detecção das terras raras cujas linhas iônicas possuem maior intensidade relativa.

Outro aspecto interessante a ser considerado é aquele que trata do efeito de outros elementos não pertencentes a este grupo, na determinação das terras raras, como no exemplo da análise do oxi-carbonato de tório rico em sódio. Como foi visto no capítulo II, a temperatura do arco depende, entre outros fatores, do potencial de ionização dos átomos e moléculas da coluna do arco. O potencial de ionização efetivo do gás na coluna do arco é principalmente determinado pelo elemento de potencial de ionização mais baixo. Assim, quantidades da ordem de alguns percentos de sódio ou potássio reduzem a temperatura do arco impedindo a excitação conveniente dos elementos das terras raras, cujos potenciais de ionização são mais elevados. Efeitos de outros elementos e sua influência na excitação das terras não foram estudados.

De acordo com Avni e Chaput (11), entre os três principais parâmetros que explicam mais completamente o método da destilação fracionada e que devem ser considerados a fim de que a aplicação do método seja correta, encontra-se a cratera feita na matriz, associada com o espaço livre acima desta no eletrodo. Tanto a cratera como o espaço livre governam o fenômeno de evaporação, prevenindo uma destilação parcial ou completa do tório: a maior parte do material permanece no eletrodo, e o espectro é mais brilhante e mais distinto. A cratera permite a evaporação das impurezas que tem uma temperatura de vaporização mais baixa que a da matriz. Assim, a perícia com que esta é preparada influi na precisão e na sensibilidade do método.

Como já foi dito, o principal interesse do método aqui apresentado reside na sua rapidez sem prejuízo da sensibilidade. Em oito horas de trabalho é possível fazer várias análises, enquanto

que por outros métodos a demora, em geral, seria de, no mínimo, oito dias por análise.

Sacrificando a sensibilidade que poderia ser alcançada em outras condições para elementos como samário, gadolínio, e cêrio, em favor de um método geral para a determinação de treze elementos dos lantanídeos, estabeleceu-se pela primeira vez a análise de todos estes elementos pela técnica da destilação fracionada. Naturalmente, é possível dividir esses elementos em pelo menos três grupos distintos e aplicar condições de análise diferentes para cada grupo, levando isto a resultados mais sensíveis.

Conclusões

Pela discussão exposta acima, chega-se as seguintes conclusões:

1. O método da destilação com carreadores pode ser aplicado com sucesso à determinação direta dos lantanídeos e do ítrio em óxido de tório. O resultado é um método relativamente simples, sensível e preciso quando comparado a outros propostos para a determinação **destes** elementos.
2. Dentre os carreadores estudados, o cloreto de prata apresenta melhores possibilidades de uso pelas sensibilidades alcançadas para todos os elementos, sendo que os elementos das terras raras e o ítrio se volatilizam melhor nas concentrações de 2% a 5% de cloreto de prata. Quanto a volatilização pode-se dividir **estes** elementos em dois grupos principais :
 - a) grupo 1, em que estão incluídos itérbio, gadolínio, ítrio, disprósio, hólmio, érbio, európio; neste grupo o pico de intensidade relativa é maior para 2% de AgCl.

b) grupo **2**, constituído dos elementos cerio, térbio, neodímio, lantânio, samário e praseodímio; neste caso o pico mais intenso **2** obtido com a mistura a 5% de AgCl; praseodímio volatiliza-se em menos tempo do que os outros elementos e samário apresenta curvas ligeiramente diferentes.

3. A volatilização da matriz de óxido de tório é menos intensa em presença de 2% de AgCl, apresentando, portanto, a melhor relação de intensidade de linha sobre intensidade de fundo.

4. Toda vez que os padrões internos interbio ou lantânio estiverem presentes na amostra em quantidades suficientes para aumentar as intensidades das linhas escolhidas como referência, deve ser feita a correção nas intensidades relativas dos elementos, calculados em relação a **estes** padrões.

5. Com a utilização de atmosfera de gases isenta de nitrogênio ou em nível de pureza maior em relação a **este** elemento, é possível aumentar a sensibilidade para os elementos lantanídeos e ítrio e abaixar seus limites de detecção.

6. A compressão do Óxido de tório com a vareta de perfuração deve ser feita mais cuidadosamente e com melhor dimensionamento da vareta em relação a massa de óxido de tório colocada na cavidade do eletrodo. Com este aperfeiçoamento é possível diminuir a volatilização do óxido de tório obtendo um fundo espectral menos intenso»

7. As amostras de óxido de tório de pouca pureza podem ser analisadas por **este** método. Para isto devem ser purificadas em relação a alguns elementos de baixo potencial de ionização como sódio e potássio. Assim, basta a precipi

tação dos hidróxidos de tório com $\text{NH}^{\wedge}\text{OH}$ diluído seguida da precipitação de oxalato e calcinação a óxido.

8. É possível usar um método de concentração previa para enriquecer as terras raras e o ítrio em amostras outras que óxido de tório, e recolhê-las em uma amostra de óxido de tório puro, segundo um procedimento semelhante ao do arrastamento com óxido de ítrio. A vantagem de tal procedimento reside na aplicação do método direto a uma variedade grande de amostras. Esta análise é também efetiva para compostos de tório bruto, obtidos a partir de minérios.

9. O sucesso da aplicação desta técnica em matriz de óxido de tório sugere a possibilidade do **emprego** do método da destilação com carreadores em matriz de óxido de urânio. Neste caso, seria necessário um estudo prévio, das • propriedades dos óxidos **deste** elemento produzidos a partir de vários compostos.

10. A precisão do método é **boa**, sendo de 10% para a maioria dos elementos, e a exatidão satisfatória.

11. O estudo da variação das curvas de volatilização para uma mesma substância carreadora em função das dimensões da cavidade do eletrodo deixou de ser feito aqui. Tal estudo seria vantajoso, pois torna possível verificar como a massa de óxido de tório colocada no interior da cratera pode influir na volatilização.

12. O método permite o controle de pureza em relação aos elementos lantânídeos e o ítrio no tório produzido para uso como combustível de reatores nucleares. Outros sim, no estudo das condições ótimas de purificação e produção de tório, este método torna-se uma ferramenta valiosa pois é possível acompanhar, com rapidez, as diversas fases da produção.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1) A.N.Zaidel, N.J.Kaiteevskii, L.V.Lipis e M.P.Chaika. U.S.A.E. C., tr. 5745 (1963).
- 2) A.Mykytiuk, D.S.Russell e S.S.Berman. Talanta 13, 175 (1966).
- 3) I.Schoenfeld. Israel A.E.C., Report IA-925 (1964).
- 4) J.Brandin e S.Held. Recherches 56,253 (1961).
- 5) J.R.Nelms e R.S.Vogel. Appl.Spectry 21,242 (1967).
- 6) R.Avni e A.Boukobza. Spectrochimica Acta, 24B, 5IB (1969).
- 7) L.de Galan. Thesis, Univ.de Amsterdam, Holanda (1965).
- 8) J.W.Mellichamp. Report of U.S.Army Signal Research and Development Laboratory. H.J., USA (-).
- 9) R.F.Jarrell. J.Opt.Soc.Am. 45,259 (1955).
- 10) C.R.D. Lailo e J.D.Lylins. Appl.Spectry. 22,539 (1948).

- 11) R.Avtii e M.Chaput. AERE-TRANS, 875 (1961).
 - 12) J.A.Norris. Symposium on Spectrochemical Analysis for Trace Elements - ASTM, STP n9 221 (1958).
 - 13) M.Fred, N.K.Nachtrieb e F.S.Tomkins. J.Optical Soc.Am. 37,279 (1947).
 - 14) N.F.Kember. Rept. CRL-AE-23 (1949).
 - 15) E.J.Center, W.M.Henry e R.D.Householder. Report BMI-260 (1952).
 - 16) R.N.Blackmore, A.E.Bearse e G.D.Cakins.Report BM1-261 (1952).
 - 17) C.L.Waring e H.Mela Jr. Anal.Chem.25,432 (1953).
 - 18) M.Lindner. UCRL-4377 (1954).
 - 19) N.Bevine e F.S.Grimaldi. U.S.Geo1.Survey Bulletin n91006, 177 (1954).
 - 20) C.J.Rodden. A/Conf/8/8/952 (1955). Geneve.
 - 21) C.Feldman e J.Y.Ellenburg. Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (1956).
 - 22) M.W.Lerner e G.J.Petretic. Anal.Chem. 28, n92, 227 (1956).
- rd
- 23) W.D.Mackintosh e L.W.Wray - 3- Ottawa Symposium on Applied Spectroscopy (1956).
 - 24) L.Gordon, F.M.Firsching e K.J.Shaver. Anal.Chem.28, n99, 1476 (1956).
 - 25) H.J.Hettel e V.A.Fassel ISC-851 (1956).
 - 26) L.W.Wray. CRDC-742 (1957).

- 27) C.Feldman e J.Y.Ellenburg. AnaI.Chcm.30, 418 (1958).
- 28) J.P.Faris. Applied Spectroscopy 12, 157 (1958).
- 29) J.A.Fassel e E.Dekalb. American Society for Metals (1956).
- 30) T.Nakazima e H.H.Fukushima. Bunseki Kakagu 9,830 (1960).
- 31) National Lead Co. , Anal.Lab.Manual n9 2.1.4.2.6.2. (1963).
- 32) T.R.Saranathan e A.P.D.Silva. India At.Aeet.Anal.Eng.23,7(1963).
- 33) Report TID-7022 (II), Analytical Chem.Manual of the Feld Mate-
rial Production Center, USAEC n92.1.4.2.4.2. (1964).
- 34) N.S.Wing. USAEC Report 150-SA-13 (1966).
- 35) Analytical Chem.Manual. M.C.W. 1495, UC-4-Chem (Normalizado do
trabalho n9 5 desta Ref.) (1966).
- 36) D.A.DelGrosso e F.P.Landis. KAPL-M-6702 (1967).
- 37) R.N.Kniseley, A.Velmer, V.A.Fassel e C.F.Lentz Spectrochirai
ca Acta, 16,183 (1960).
- 38) Y.D.Raikhbaum e V.D.Malykh. Opt.Spectr. (USSR) 10,269 (1961).
- 39) P.W.J.M. Boumans. Plenum Press, N.Y. USA (1966).
- 40) L.H.Ahrens e S.S.Taylor. Addison-Wesley Publishing Comp., USA
England, 2-- Edition (1961).
- 41) A.R.Eberle e G.J.Petretic. USAEC Report NYO-2023,20 (1951).
- 42) J.E.Hudgens e H.J.Dabagian. NYO-2024, 311 (1951).
- 43) L.C.Nelson e J.E. Hudgens. USAEC-NYO-2025,55 (1952).

- 44) C.Feldman. M.Murray, A.Estepp, J.Gillespie. ORNL - 286 , 232
(-).
- 45) B.F.Scribner e H.R.Mullin. J. Res. Nat. Bur. Std. 37,379(1946)
- 46) T.Moeller e N.D.Fritz. Anal. Chem. 20,1055 (1948).
- 47) D.F.Peppard, G.Asanovich, R.W. Attebery, M.V.Gergel , A.W. Gnaedinger, O.Temple, G.W.Mason, V.H. Merschke, E.S.Nachtman e I.O.Winsen. USAEC, ANI-4789 (1952).
- 48) Mac Donald, N.S.Nusbam, R.E.Alexander, G.W. Ezmirlan, F. Spain, e D.E.Round . J.Biol.Chem. 195, 837 (1952).
- 49) V.A.Fassel, H.D.Cook, L.Krotz e P.W.Rehres. Spectrochimica Acta, 5,201 (1952).
- 50) R.N.Kniseley, V.A.Fassel, R.W. Tabeling, B.G.Uurd e B.B. Quinney. Spectrochimica Acta 13,300 (1959).
- 51) C.E.Pepper - XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, Canada (1967) e NLCO-999 (1967).
- 52) G.H.Harrison - MIT Wavelength Tables of 100.000 Spectrum Lines. Wiley, N.Y. USA (1939).
- 53) S.L. Mandel'shtam. Bull.Acad.Sei. USRR 26,850 (1962).
- 54) E.Schroll. Z.F. and Chem. 198,40 (1963)
- 55) Z.N.Samsonova - Opt. and Spectr. 12,257 (1962)
- 56) S.Pina de Rubies e K.Doetsch. Z.Anorg.Chem.220,199 (1934).
- 57) E. Preuss . Z.Angew. Mineral 3,8 (1940).
- 58) K.J.Brill, Ludmila Federgrün e Alzira S.Lourenço - Publicação IEA n9 116 (1965).

59) I.Schoenfeld. Israel A.E.C. Rep. ti9 lÂ-925 (1964).

.ooOoo...