

ALGUNS ASPECTOS DO CONTROLE ANALÍTICO APLICADO AO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS.

Carlos Alberto da Silva Queiroz, Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP  
 Cidade Universitária "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"  
 Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
 Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

**RESUMO**

No presente trabalho são analisados alguns aspectos do controle analítico das terras raras, apresentando-se uma revisão sucinta dos principais métodos existentes e focalizando os métodos de controle analítico aplicados aos estudos de fracionamento no IPEN-CNEN/SP para a obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza, visando o desenvolvimento de uma tecnologia própria.

## RARE EARTHS ANALYTICAL CONTROL

Carlos Alberto da Silva Queiroz and Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP  
Cidade Universitária "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"  
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

## ABSTRACT

In this paper some aspects of the analytical control of the rare earths are discussed. A briefly review of the methods generally used are presented, principally that methods applied to the rare earths fractionation in IPEN-CNEN/SP.

## I - INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de vários processos de fracionamento e purificação das terras raras, relatados em trabalhos anteriores (1-4), deu-se muita importância aos métodos via úmida clássicos. Embora, às vezes, possam ser demorados, constituem-se, por outro lado, geralmente, em métodos baratos, fáceis, precisos e exatos. Todavia, a aplicação desses métodos ao controle das terras raras individuais é muito limitado. Os elementos lantanídeos têm propriedades químicas e físicas bastante semelhantes, o que se torna um problema para a determinação de um elemento em presença do outro. A gravimetria (5) é usada para a determinação das terras raras totais. A facilidade de oxidação do cério(III) a cério (IV) é explorada para a determinação deste elemento por volumetria (6). Usa-se também a titulação volumétrica (7) para a determinação dos elementos isolados, que pode estar associada a um agente complexante (8) como por exemplo, o EDTA.

Os métodos instrumentais, devido à maior sensibilidade, viabilizam o desenvolvimento da química analítica das terras raras. De um modo geral, as técnicas analíticas instrumentais usadas no controle das terras raras são: espectrofotometria de absorção molecular, polarografia convencional, voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, espectrografia óptica de emissão, plasma de argônio (ICP), espectrofluorimetria, absorção atômica (com uso de chama ou forno de grafita), fluorescência de raios X, análise por ativação neutrônica, espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A escolha da técnica está geralmente relacionada à sensibilidade, ao custo da análise, à amostra, no objetivo da análise e às interferências. Técnicas muito sensíveis são usadas para a determinação de baixas concentrações de elementos. Muitas diluições introduzem grandes erros nos resultados. Técnicas caras, como por exemplo, o plasma (ICP) ou a absorção atômica com forno de grafita, só se tornam viáveis para a rotina de muitas análises, que acabam compensando o alto custo, ou, até dando lucros, devido à rapidez nos resultados e à simultaneidade das análises. Em relação às terras raras, porém, deve-se dar muita atenção à padronização dos métodos para se evitar falsos resultados, que são muito comuns e frequentes.

## II - Alguns Aspectos do Controle Analítico Aplicado ao Processo de Separação das Terras Raras.

### Espectrofotometria de Absorção Molecular

Trata-se de uma técnica muito útil ao controle do fracionamento das terras raras. É aplicada rotineiramente à determinação do teor de neodímio, praseodímio, samário, hólmio e érbio na faixa de comprimento de onda do visível. A determinação baseia-se na medida das bandas de absorção de suas soluções aquosas (9). Em geral, usa-se o meio levemente ácido clorídrico ou perclórico. O excesso de acidez evita a hidrólise dos sais de terras raras.

A limitação da técnica está ligada à intensidade das bandas de absorção, as quais devem ser suficientemente intensas para medidas com boa precisão. As bandas de absorção analíticas devem estar livres de interferências, ou que a interferência possa ser facilmente eliminada.

Outras terras raras, como por exemplo, gadolínio e térbio, também podem ser determinadas. Banks e Klingman (10) estudaram as bandas analíticas das terras raras pesadas em meio perclorato, observando a interferência do cério na determinação do gadolínio. Lépine e colaboradores (11) determinaram gadolínio em soluções concentradas de  $Gd(NO_3)_3$  em 272,8 nm, eliminando a interferência do nitrato por uso de artifício matemático. O ânion nitrato absorve fortemente na região do ultravioleta, constituindo-se, portanto, em uma grande interferência nesta região. Onstott e Brown (12) discutem a viabilidade da técnica para a determinação do térbio, determinando-o em soluções de perclorato e cloreto.

Os métodos desenvolvidos por esta técnica são rápidos, fáceis, precisos e exatos.

### **Polarografia Convencional**

Brill e Federgrün (13) usaram a polarografia convencional para o acompanhamento do európio no processo de produção de terras raras da antiga Orquima, hoje Nuclemon, indústria de produção de terras raras no Brasil. A determinação explora a facilidade de redução do Eu (III) a Eu(II), em meio  $NH_4Cl$  0,1M como eletrólito

suporte, onde a onda do európio é reversível, como observado anteriormente por Laitenen e Taebel (14).

Os trabalhos de Kolthof e Lingane (15) mostram ondas polarográficas para vários elementos das terras raras em meio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Observa-se, porém, que somente as ondas polarográficas do európio e itérbio apresentam uma boa definição para uso analítico.

Em eletrólitos suportes comuns o  $\text{Eu}^{3+}$  é reduzido polarograficamente a  $\text{Eu}^{2+}$ . O potencial de meia onda é  $E_{1/2} = -0,67 \text{ v X ECS}$  (eletrodo de calomelano saturado). O limite de determinação é da ordem de  $10^{-4} \text{ M}$ .

Recentemente, Xiaoxia e colaboradores (16) propuseram a determinação do Eu e Yb via onda catalítica. Para o európio o limite de detecção alcançou  $5.10^{-8} \text{ M}$  e para o itérbio  $5.10^{-7} \text{ M}$ .

#### Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio

Carvalho e Abrão (17) padronizaram métodos para a determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e EDTA como eletrólitos suportes. Para os dois eletrólitos conseguiram uma boa resolução da onda polarográfica. Os métodos propostos são altamente sensíveis. O limite de detecção alcançado usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como eletrólito suporte foi de  $3.10^{-7} \text{ M}$  em Eu. No uso de EDTA, como eletrólito suporte, o limite de detecção alcançou  $10^{-6} \text{ M}$ . Em ambos os casos, a sensibilidade é maior que aquela alcançada na polarografia convencional. Esses mesmos pesquisadores estudaram um método para a determinação simultânea e direta do európio (18) e itérbio para aplicação a concentrados de terras raras e determinação de traços destes elementos em óxidos de terras raras de alta pureza. O limite de determinação alcançados para o európio foi de  $10^{-6} \text{ M}$  e para o itérbio de  $10^{-5} \text{ M}$ , usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M como eletrólito suporte.

#### Espectrografia Óptica de Emissão

A espectrografia óptica de emissão constitui-se na técnica mais empregada para o controle de impurezas em óxidos de terras raras usadas como padrões espectrográficos, de pureza entre 99,9% e 99,99%, segundo o certificado de garantia proveniente da

" Johnson Matthey Chemicals Limited ", porém no certificado não constam detalhes do método usado.

Brito (19) estudou um método espectroquímico para a determinação de Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Tm e Lu em compostos de tório, analisando os elementos lantanídicos após a separação do tório no sistema celulose/ $\text{HNO}_3$ /éter. Friedmann (20) padronizou um método para a determinação de Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Y em óxido de lantânio, Gd, La, Dy, Sm, Y e Nd em óxido de cério e La, Sm, Dy, Y e Eu em óxido de neodímio.

#### Espectrometria por Plasma de Argônio (ICP)

A técnica de determinação em plasma de argônio é útil para a análise de traços e vem sendo aplicada à determinação das terras raras em aço e amostras mineralógicas (21,22). No entanto, segundo Ishii e Satosh(23) esta técnica não apresenta seletividade satisfatória para o trabalho com terras raras. Para melhorar a seletividade, estes pesquisadores sugerem a espectrometria derivada (Inductively Couple Plasma Emission Derivative Spectrometry, ICPEDS) Deste modo padronizaram a determinação de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em óxidos puros de Lantânio, conseguindo alcançar a faixa de pureza de 99,9%, o que significa um considerável aumento de sensibilidade para a técnica. Uma das características do ICPEDS consiste na ausência de interferências químicas e físicas. Entretanto, as linhas analíticas devem ser escolhidas com muito cuidado, devido à abundância de espectros das várias terras raras. Foi achado que somente as linhas do disprósio, hólmo, itérbio são levemente sujeitas à interferências espectral do lantânio.

Reino e Lordello(24) vêm acompanhando a pureza dos óxidos de terras raras produzidas no IPEN-CNEN/SP por ICP, sem o artifício proposto por Ishii e Satosh, aplicando a técnica à determinação de Sm, Eu, La, Gd, Dy, Pr, Ho, Nd, Tb e Y em óxidos de Lantânio, Samário e Gadolínio, podendo garantir o grau de pureza desses óxidos até 99,6%.

## Espectrofluorimetria

Cazotti e Abrão (25) determinaram cério em matriz de tório, da ordem de 0,01 ppm Ce/Th, em solução de cloreto e perclorato. Em outro trabalho, Cazotti e Abrão (26) fizeram uso de ativadores de fluorescência sólidos para a determinação de traços de Dy, Eu, Sm, Tm, Er, Ho, Tb, Pr e Gd em urânio. Obtiveram elevados limites de determinação em ativadores de fluorescência de  $Y_2O_3$  e  $YVO_4$ .

Segundo Sinha (27), os espectros dos lantanídeos tripositivos, obtidos com amostras no estado sólido, ou em solução, são devidos às transições proibidas que ocorrem dentro da configuração 4f, surgindo de interações eletrostáticas e magnéticas entre os elétrons f. Em solução, por formação de complexos, também é possível o fenômeno da hipersensibilidade para os elementos lantanídeos. Sinha investigou os espectros de fluorescência para os carbonatos complexos de lantanídeos em meio aquoso.

Dantas e Abrão (28) estudaram a determinação das terras raras complexadas com carbonato e fazem uma comparação com os espectros obtidos em meio HCl 0,5N. Observaram fluorescência em meio carbonato para Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. O método, porém, não apresentou sensibilidade tão alta quanto aquela alcançada com os ativadores sólidos de fluorescência,  $Y_2O_3$  e  $YVO_4$  (26), porém constatou-se um aumento na fluorescência em comparação à dos elementos lantanídicos em HCl 0,5N. Os níveis conseguidos em meio carbonato foram: 3,5% de Eu em Sm ou Gd e 5% de Eu em Tb. 3% de Gd em Sm, Tm e Dy e 5% Gd em Nd e Eu. 0,1% de Tb em Dy e Er; 0,5% de Tb em Gd e Ho e 3% de Tb em Eu e Sm. 5% de Dy em Tm, Ho, Gd e Er. 5% de Tm em Ho, Er., Yb, Eu e Dy. Térbio é o elemento que apresentou maior sensibilidade pela fluorescência em meio carbonato.

## Espectrofotometria por Absorção Atômica com Chama (A AC)

A chama foi o primeiro meio usado para a atomização de amostras em espectrometria de absorção atômica. Porém, a maior sensibilidade analítica e a necessidade do uso de menores quantidades de amostra levaram ao desenvolvimento de atomizadores eletrotérmicos para uso alternativo. No entanto, a técnica por chama ainda é competitiva e pode ser aplicada à análise dos elementos lantanídicos, apesar da baixa resposta, quando artifícios adequados são associados ao procedimento para aumentar a sensibilidade.

A escolha da chama está relacionada à temperatura ótima de atomização da espécie química.

Elementos com baixo potencial de ionização requerem chamas menos energéticas, enquanto que chamas mais energéticas são necessárias para elementos com alto potencial de ionização.

No entanto, é desejável que em absorção atômica a temperatura favoreça a atomização, produzindo o maior número possível de átomos no estado fundamental e desfavorecendo a ionização. A atomização com chama foi obtida pela combustão de diversos tipos de mistura de gases, tais como: oxigênio e hidrogênio, ar e hidrogênio e ar e acetileno. O principal problema encontrado foi sempre o baixo rendimento da atomização. O caráter refratário das terras raras e conseqüentemente o seu alto potencial de ionização exigem uma chama altamente energética. Temperaturas tão altas quanto 2500°C são necessárias para se obter um rendimento na atomização que viabilize a determinação.

Amos e Willis (29), usando uma mistura de óxido nitroso e acetileno, mostraram a possibilidade de se produzir átomos livres dos elementos das terras raras, tornando viável a aplicação da absorção atômica por chama à química analítica dos lantanídeos. A alta energia da chama obtida pela combustão de óxidos nitroso e acetileno, além da atomização, provoca a ionização de 35% a 80% dos átomos (30). Estes íons são perdidos para a determinação, fazendo cair a absorbância.

Para diminuir a ionização dos elementos e conseqüentemente aumentar a sensibilidade, três artifícios têm sido usados : a) Adição de tampão espectroscópico; b) Adição de solventes orgânicos e c) Adições mistas de tampões e solventes.

#### a) Adição de Tampão Espectroscópico

Consiste na adição de elementos que reprimem a ionização da amostra pelo aumento de densidade eletrônica na chama. O potencial de ionização do tampão é mais baixo do que aquela do elemento a ser determinado (30, 31).

Ooghe e Verbeek (30) observaram aumento na sensibilidade na determinação de vários elementos das terras raras em função da concentração de potássio, adicionado como tampão espectroscópico. Au

mentando a concentração de potássio numa solução de európio, verificaram que, quando essa concentração é de 1000µg/mL a 2000µg/mL a absorvância é cerca de 3,5 vezes maior do que na ausência do potássio. Nas mesmas condições, a absorvância do Sm e Nd aumenta de 2 a 2,5 vezes, e a do La, Pr e Er é de 1,5 a 2 vezes maior do que quando se usam soluções sem potássio. Tb e Gd foram os elementos que tiveram menos aumento de absorvância nas condições descritas. A concentração de potássio acima de 2000µg/mL teve influência desprezível.

Ishizuka e Sunahara (32) estudaram o efeito da adição de Li, Na e K na determinação do Tb e Dy, fixando a concentração dos lantanídeos em 300 ppm e 100ppm, respectivamente, e variando as concentrações dos metais adicionados de 10 a 10000 ppm. Observaram que a absorvância do Dy é sempre maior que a do Tb. A absorvância do Tb diminui quando a concentração dos metais adicionados está na faixa de de 0 a 100 ppm. Para concentrações maiores do que 100 ppm a absorvância aumenta significativamente até concentrações de 5000 ppm. Observaram também que a absorvância do Dy aumenta quase linearmente quando a concentração de Na, K ou Li na solução varia de 0 a 500 ppm. A adição de lantânio (32) também produz o efeito de aumento de absorvância. No caso, porém, fica prejudicada a sua própria determinação.

#### B - Adição de Solventes Orgânicos

Um outro artifício para o aumento de sensibilidade, amplamente usado em absorção atômica, consiste na adição de solventes orgânicos imiscíveis em água. Neste caso, o ganho na absorção depende de fatores como a diminuição da tensão superficial e a menor natureza endotérmica do solvente (33, 34, 35).

Ooghe e Verbeck (30) e Ishizuka e Sunahara (32) estudaram os efeitos da adição de álcoois no aumento de sensibilidade de algumas terras raras. Observaram o aumento da absorvância do Dy, Ho, Sm, Yb, Nd, Pr, Gd e La em função da concentração de metanol e o efeito da adição de álcoois sobre a absorção do térbio e disprósio. Verificaram o aumento da absorvância do Tb e Dy na presença de metanol, etanol e propanol. A concentração do Dy e Tb nas so

luções foi de 100 a 300 ppm, respectivamente. Jaworowski (35) estudou a sensibilidade dos elementos das terras raras, na forma de cloretos, em meio álcool etílico e metílico. No entanto, as sensibilidades alcançadas por Van Loon (36), que usou lantânio como tampão espectroscópico, foram melhores.

#### C - Adições Mistas de Solventes Orgânicos e Tampões Espectroscópicos

A adição de tampão espectroscópico, associado ao uso de solventes orgânicos melhora a sensibilidade em relação ao uso isolado de um ou de outro.

Gupta (37) padronizou um método para a determinação de Y, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb em rochas e minerais, usando perclorato em etanol.

Ooghe e Verbeek (30) verificaram a sensibilidade dos lantanídeos em metanol e tampão espectrográfico de sódio e potássio, chegando a resultados semelhantes aos de Gupta(37) e melhores que os de Jaworowski (35) e Van Loon(36).

#### Outros Fatores de Influência

Aparelhos(queimadores, nebulizadores, monocromadores), lâmpadas(tempo de uso), mistura de gases, altura do queimador(ajuste da zona analítica) constituem-se em fatores importantes que influenciam a sensibilidade.

Thomerson, D.R. e Price, W.J.(38) analisaram as terras raras em dois modelos diferentes de espectrofotômetros de absorção atômica e concluíram que os parâmetros dependem do lantanídeo, devendo ser ajustado individualmente.

Gupta(39) conseguiu um fator de até 1,5 no aumento da sensibilidade de alguns lantanídeos, mudando a técnica de injeção da amostra na chama.

#### Interferência

O conhecimento dos íons que acompanham as terras raras constitui-se em um fator muito importante na padronização do método

analítico para a sua determinação. Íons como Fe, K, Mg, Na, Mn, La, Ti, Al e Zr podem aumentar ou diminuir a absorção das terras raras (32, 36, 37).

Gupta (37,39) analisou amostras sintéticas e material de referência para desenvolver métodos para a determinação de lantanídeos em rochas e minerais. Os resultados mostraram que a interferência interelementar dentro do grupo das terras raras é desprezível. De acordo com Ishizuka e Sunahara (32) a interferência interelementar depende da concentração dos elementos das terras raras na matriz. A interferência da matriz não foi mencionada. O estudo mostra o efeito da presença dos demais lantanídeos sobre a absorção do térbio e disprósio. O trabalho estende-se aos efeitos da adição de ácidos inorgânicos (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sobre a absorção do térbio e disprósio. Os resultados mostram aumento ou diminuição da absorbância do elemento em função da molaridade do ácido.

#### Espectrofotometria por Absorção Atômica com Forno de Grafita (AAFG)

Os atomizadores eletrotérmicos (40) melhoram a sensibilidade da técnica de espectrofotometria de absorção atômica de um fator 10<sup>3</sup>, na prática, em relação à chama. Além da vantagem do aumento de sensibilidade podem-se citar outras, como o tratamento "in situ". O uso de amostras em pequenas quantidades, segurança maior e possibilidade de se poder analisar materiais radioativos em condições de contenção. No entanto, todas essas vantagens não descartam o uso da atomização à chama. A aplicação de uma ou outra técnica dependerá da finalidade da análise.

Apesar de os altos limites de detecção alcançados nos atomizadores eletrotérmicos, indicando a técnica para o controle de traços, os limites de determinação dependem da alta resolução dos monocromadores, principalmente na análise de terras raras em suas próprias matrizes, onde aparecem problemas de interferência espectral.

A principal desvantagem para o uso da técnica no Brasil consiste atualmente na aquisição do tubo de grafita, o qual é importado, encarece demais a análise, que associada aos gastos de manutenção pode inviabilizar a sua aplicação. Tubos de

grafita não tratados diminuem bastante a sensibilidade da técnica, aumentando as interferências espectrais e não espectrais (41).

Mazzucotelli e Frache (42) estudaram o comportamento de traços de európio em silicato por AAFG. Não conseguiram determinar o Eu diretamente na solução de silicato, até mesmo por uso do método de adição de padrão. Por separação conjunta das terras raras dos maiores constituintes da amostra, conseguiram a determinação de até 100 pg de Eu na mistura.

Gupta (43) usou a técnica para a determinação de Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em rochas. Alcançou uma faixa de sensibilidade da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  g, dependendo do elemento, a 2500°C. Apresenta comparações com dados de padrões de rochas internacionais.

Gupta (44,45) também usou forno revestido com tântalo para a análise das terras raras em rochas e materiais de referência. Deste modo conseguiu a determinação do cério por atomização eletrotérmica, com sensibilidade de 5 ng, medido em 567,0 nm a 2600°C. A determinação do cério sempre foi um problema devido a sua baixa sensibilidade tanto por atomização por chama, quanto por atomização eletrotérmica em forno de grafita. Na determinação por chama, o baixo limite de detecção é atribuído à alta ionização dos átomos de cério e à tendência de formar moléculas de CeO na fase gasosa. No tubo de grafita observa-se ainda a dificuldade de volatilização do cério devido à formação de seus carbetos ou compostos na interface com a grafita.

Modenesi e Abrão (46) aplicaram a técnica à determinação de Dy, Ho, Er, Tm e Yb em óxidos de ítrio e de preaseodímio e à determinação de Gd, Sm, Eu, e Dy em compostos de urânio. Os limites de detecção alcançados para os lantanídeos e ítrio puro estiveram na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  g.

Caires e Atalla (40) padronizaram um método para a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio. Otimizaram as condições de calcinação e atomização. Os limites de detecção ficaram na faixa alcançada no trabalho de Modenesi e Abrão.

### Fluorescência de Raios X

É uma técnica que pode ser amplamente aplicada à determinação dos lantanídeos, tanto a nível de traços, encontrando-se trabalhos que alcançam limites de determinação na faixa de 100ppm, quanto na determinação do teor de determinado elemento em uma mistura de terras raras. Qualitativamente, fornece informações importantes sobre a constituição de uma mistura de terras raras, embora o espectro da mistura seja complexo, porém é bem mais simples que aqueles obtidos por outras técnicas ópticas. Pode ser usado também para uma simples avaliação de pureza de um óxido qualquer de terras raras, sendo portanto uma técnica de controle analítico muito útil em uma indústria de produção de lantanídeos. É uma técnica precisa e não apresenta dificuldades no preparo de amostras (47). É uma técnica não destrutiva e pode-se usar amostras no estado líquido ou sólido. No entanto, como acontece com as demais técnicas de controle das terras raras, não resolve sozinha o complexo problema analítico.

Lytle e Heady (48) estudaram a determinação de La, Pr, Nd e Sm em  $\text{CeO}_2$ , de Ce, Pr, Nd, Eu, Gd e Y em matriz de óxido de samário, apresentando dados também para as matrizes de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Chandola, Khanna e Thomas (49) determinaram Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu e Y em matriz de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Alcançaram o limite de determinação de 0,005% para todos os elementos estudados, exceto para o Yb, cujo limite de determinação foi de 0,01%. Também determinaram Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Y em matriz de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (50).

Machado, Chandola e Mohile (50) determinaram La, Pr, Nd e Sm em  $\text{CeO}_2$  alcançando o limite de determinação de 0,01% para La e Sm e 0,02% para os óxidos de praseodímio e neodímio.

Kuada (51) desenvolveu um método para a determinação dos elementos das terras raras em soluções puras, usando papel de filtro como material suporte.

Bertin (47) e Karamanova (52) apresentam uma série de métodos de correção que minimizam efeitos de matriz.

### Análise por Ativação Neutrônica

A análise por ativação constitui-se em uma das técnicas de mais alta sensibilidade para a determinação de traços de terras raras.

Meinke (53) fez um estudo da sensibilidade para vários elementos das terras raras, usando um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>. s.

A aplicação da técnica à determinação de impurezas constituídas por elementos das terras raras nas próprias, no entanto, esbarra no problema das interferências mútuas. Atalla (54) contornou o problema na determinação de impurezas em matriz de  $Y_2O_3$ , separando a matriz das impurezas por troca iônica, aplicando o método da diluição isotópica seguido da análise por ativação.

Vasconcellos e colaboradores (55) apresentam alguns aspectos dos problemas da determinação dos lantanídeos por análise por ativação com nêutrons, concluindo dentre outras coisas, que o método é muito sensível para a determinação dos 14 elementos, que quando se utiliza separações radioquímicas, pode-se chegar a determinar os quatorze lantanídeos naturais, que o método é preciso e exato para a análise de traços, que os resultados dependem do conhecimento das interferências espectrais.

Saiki e Lélis (56) aplicaram a técnica à determinação de impurezas constituídas das terras raras em matrizes de alta pureza de  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$  e  $Gd_2O_3$  produzidos no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP, usando o artifício do decaimento das matrizes, sem qualquer separação prévia. Neste caso, porém, são os elementos de meia-vida maior que do elemento matriz podem ser determinados. O trabalho tem sido aplicado ao acompanhamento de obtenção de óxidos de pureza tão elevada quanto 99,99%.

### Espectrometria de Massa

Segundo Schnetzler e colaboradores (57) é uma técnica que fornece resultados com grande exatidão. Também é muito sensível, podendo analisar terras raras de pureza tão elevada quanto 99,99%. Segundo Caires(40), porém, os resultados não são de interpretação

simples e rotineira. A instrumentação é de custo bastante elevado. Esta técnica não permite a realização de um grande número de análises, i, e, é demorado. Na determinação de impurezas de terras raras, é também associado ao método de diluição isotópica(58).

### Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Um dos grandes problemas das técnicas instrumentais de determinação dos elementos das terras raras consiste na interferência interelementar, que dificulta a análise direta desses elementos, sem separação prévia. A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica cromatográfica que vem sendo associada às técnicas instrumentais de determinação, como um tratamento prévio da amostra de terras raras, separando-as, visando minimizar a interferência espectral (58,59).

Yoshida e Haraguchi(58) determinaram os elementos das terras raras em amostras de rocha e em óxidos de terras raras de alta pureza (99,9%) associando a técnica "HPLC" à técnica de plasma de argônio(ICP). Obtiveram limites de detecção entre 0,001 e 0,3 $\mu$ g/mL para amostras de 100  $\mu$ g injetadas, determinando os elementos das terras raras livres de interferência.

III. Experimental - Técnicas e Métodos Aplicados ao Controle Analítico dos vários Processos Estudados no IPEN-CNEN/SP.

Descrevem-se a seguir os métodos analíticos aplicados ao processo de separação do cêrio. No diagrama de bloco da figura 1. apresentam-se as principais fases do controle analítico.

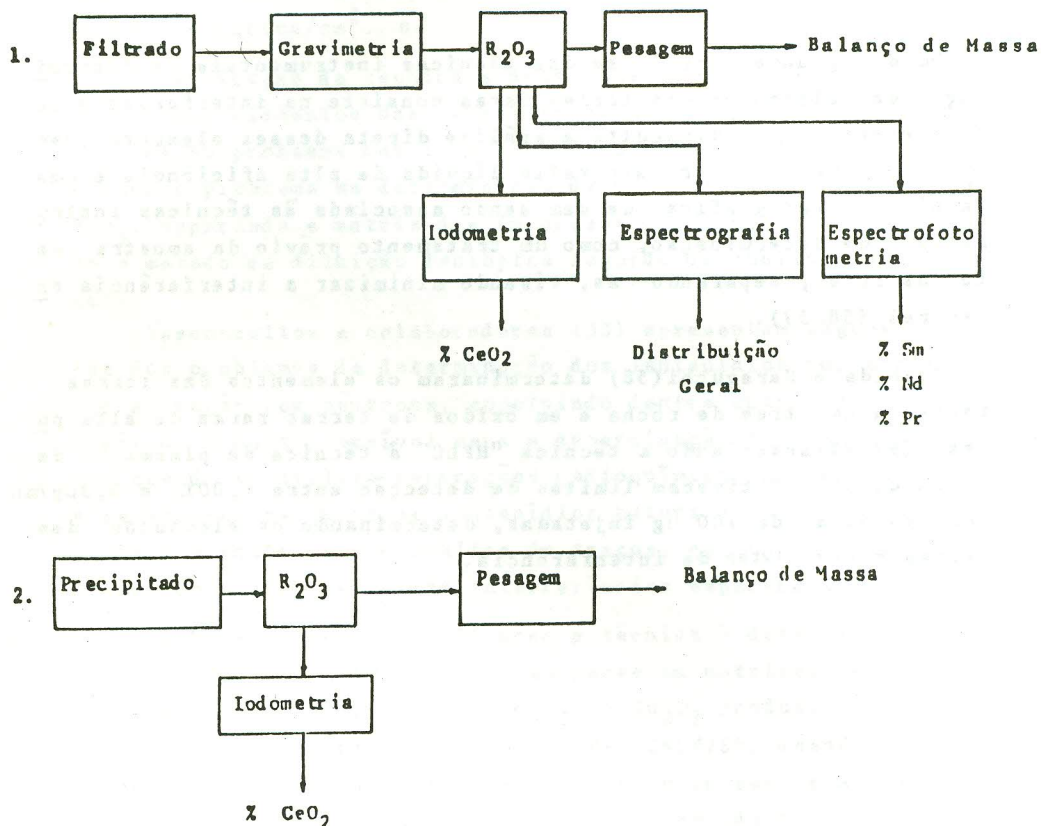


Fig. 1. Esquema de controle analítico seguido na separação do cêrio a partir de uma solução de cloretos mistos de terras raras. 1. Procedimento para o filtrado. 2. Procedimento para o precipitado.

A figura 2 mostra as principais fases do processo para a obtenção de terras raras leves obtidas diretamente a partir dos cloretos mistos de terras raras (1-4). A figura 3 mostra as principais fases do processo para a obtenção de gadolínio e samário.

Tomaram-se alíquotas de filtrado empobrecido em cério e determinou-se a massa total de  $R_2O_3$  por gravimetria. No óxido determinou-se o cério por iodometria. Os hidróxidos provenientes da precipitação foram secados em estufa a  $100^\circ C$  e posteriormente levados a óxido, a  $900^\circ C$ , e pesados. Usou-se também o método iodométrico para se determinar o teor de  $CeO_2$  no precipitado.

#### Determinação Gravimétrica das Terras Raras Totais(5)

Tomaram-se alíquotas do filtrado empobrecido em cério, as quais foram evaporadas até secura. Adicionou-se ácido nítrico concentrado. Evaporou-se. Recolheram-se os nitratos com água deionizada. Aqueceu-se, adicionou-se ácido oxálico 15% até completa precipitação das terras raras. Lavou-se o precipitado com ácido oxálico 2%, secando-o em estufa a  $100^\circ C$ , durante 2 horas.

Posteriormente, os oxalatos secos foram transformados em óxidos, em cadinhos de porcelana ou platina, a  $900^\circ C$ , durante 1 hora. Deixou-se esfriar em dessecador e pesou-se.

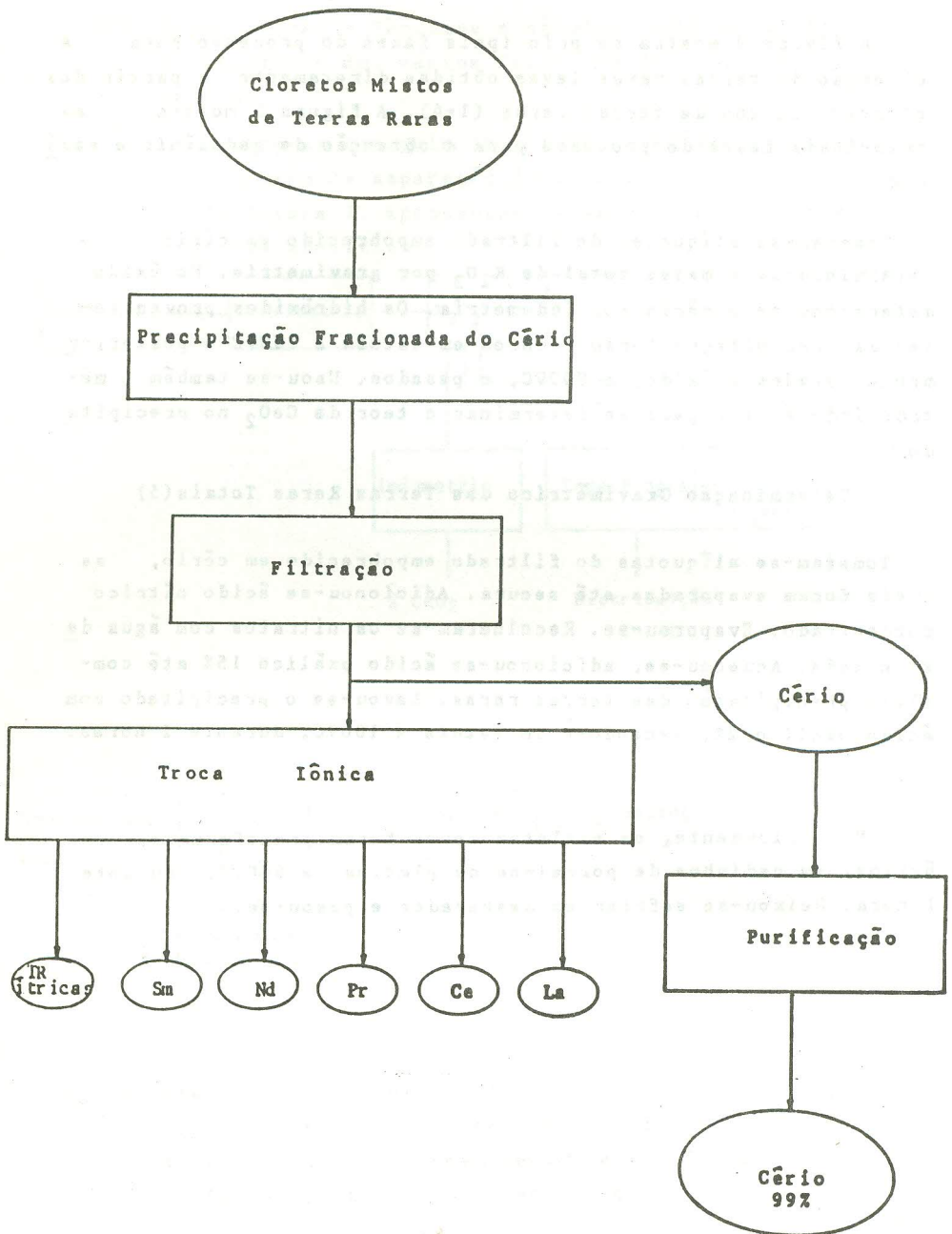


Fig.2. Principais fases do processo para obtenção de terras raras leves.

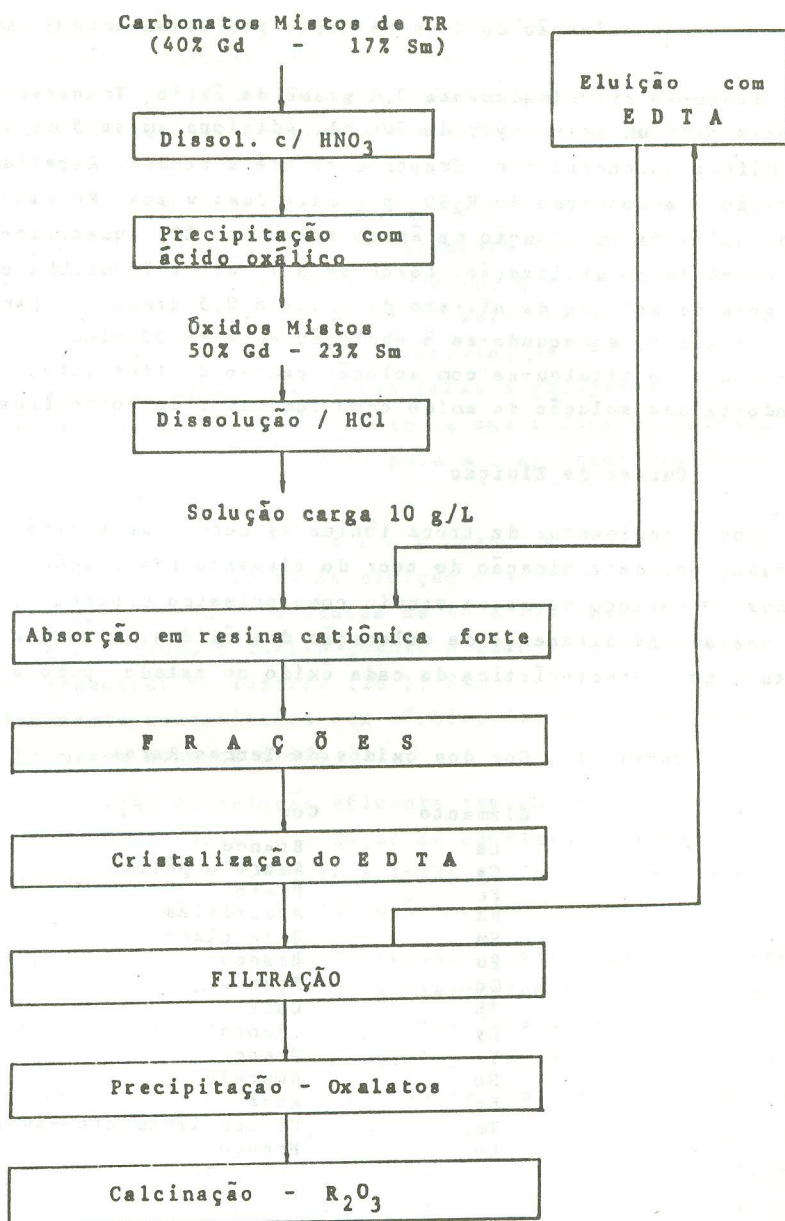


Fig. 3 . Principais fases do processo para a obtenção de gadolínio e samário por troca iônica

### Determinação do Teor de Cério por Iodometria (60,61,62)

Pesou-se aproximadamente 0,1 grama de óxido. Transferiu-se a massa para um erlenmayer de 500 mL. Adicionaram-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Evaporou-se até a secura. Repetiu-se a adição e evaporação do  $H_2SO_4$  por mais duas vezes. Recolheram-se os sulfatos em solução de ácido sulfúrico 2%, aquecendo-se até completa solubilização. Levou-se o volume a 250mL. Adicionou-se uma gota de solução de nitrato de prata e 0,5 gramas de persulfato de sódio, aquecendo-se à ebulição durante 20 minutos. Acreditou-se o pH e titulou-se com solução padrão de tiosulfato 0,02N, usando-se uma solução de amido como indicador do ponto final.

### Curvas de Eluição

Nos experimentos de troca iônica as curvas de eluição foram traçadas por determinação do teor do elemento nas frações, como óxidos. O balanço de massa serviu como primeiro controle analítico, baseado na diferença de coloração dos óxidos. A tabela I apresenta a cor característica de cada óxido no estado puro e seco.

Tabela I . Cor dos Óxidos de Terras Raras

Elemento	Cor
La	Branco
Ce	Amarelo pálido
Pr	Preto
Nd	Azul/lilás
Sm	Beje claro
Eu	Branco
Gd	Branco
Tb	Cafê
Dy	Branco
Y	Branco
Ho	Amarelo
Er	Rosa
Tm	Branco levemente esverdeado
Lu	Branco

O óxido de neodímio, logo após a saída da mufla, a 900°C, apresenta uma coloração azul. No entanto, ao longo de alguns meses o óxido vai adquirindo uma coloração lilás. Contaminações de outras terras raras variam a tonalidade do azul, comparado com o padrão.

No caso do  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que é branco, contaminações baixas de cério da ordem de 1%, deixam-no levemente amarelado. Determinam-se traços de cério no óxido de lantânio, qualitativamente, por teste com peróxido de hidrogênio: dissolve-se o óxido em ácido clorídrico diluído, adiciona-se hidróxido de amônio diluído até início de precipitação das terras raras e gota-se  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aquecendo-se levemente. O aparecimento de uma coloração amarela indica presença de cério. O teste pode ser aplicado também diretamente à solução efluente.

A cor do  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  contrasta com o branco da gadolínia. Em todos os experimentos, antes da eluição do gadolínio puro, obteve-se uma fração marron constituída de 40 a 70% em  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 10 a 20% em  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Tanto o térbio quanto o gadolínio foram acompanhados por espectrofluorimetria (28). Nas frações brancas e amareladas, levemente contaminadas com térbio, fez-se também a determinação da massa atômica média (7).

A coloração da solução efluente também ajudou no controle das terras raras leves: a solução do complexo de samário é amarela, do complexo de neodímio é lilás, do praseodímio é verde, do cério é incolor e do lantânio é incolor.

A partir dos óxidos provenientes da separação das terras raras do seu complexo com o EDTA, determinaram-se os teores dos elementos para a confecção das curvas de eluição. O cério foi determinado por iodometria. Neodímio, praseodímio e samário foram determinados por espectrometria de absorção molecular (9). Holmio e érbio em concentrados enriquecidos também podem ser determinados por espectrofotometria, na faixa de comprimento de onda do visível. Európio foi determinado por polarografia convencional (13) ou por voltametria com eletrodo de gota pendente (17, 18). Usou-se a espectrografia óptica de emissão para uma avaliação semiquantitativa das terras raras pesadas. O teor de lantânio foi determinado por diferença em relação ao teor de

cério na fração e por determinação da massa atômica média (7).

Apresenta-se na figura 4 um esquema do controle analítico aplicado ao desenvolvimento dos processos de troca iônica para a confecção das curvas de eluição, referentes à determinação do teor do elemento na fração.

#### Técnicas Usadas no Controle dos Óxidos Puros

Foram usadas as seguintes técnicas para o controle de traços de terras raras nos óxidos puros: Absorção Atômica com forno de grafita (40, 46), espectrofluorimetria (25,28), espectrografia óptica de emissão (20), polarografia convencional (13), voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio(17,18), espectrometria de emissão com fonte de plasma (25) e análise por ativação com nêutrons (16).

Relacionam-se na tabela II as várias técnicas usadas e os íons determinados nos óxidos de alta pureza.

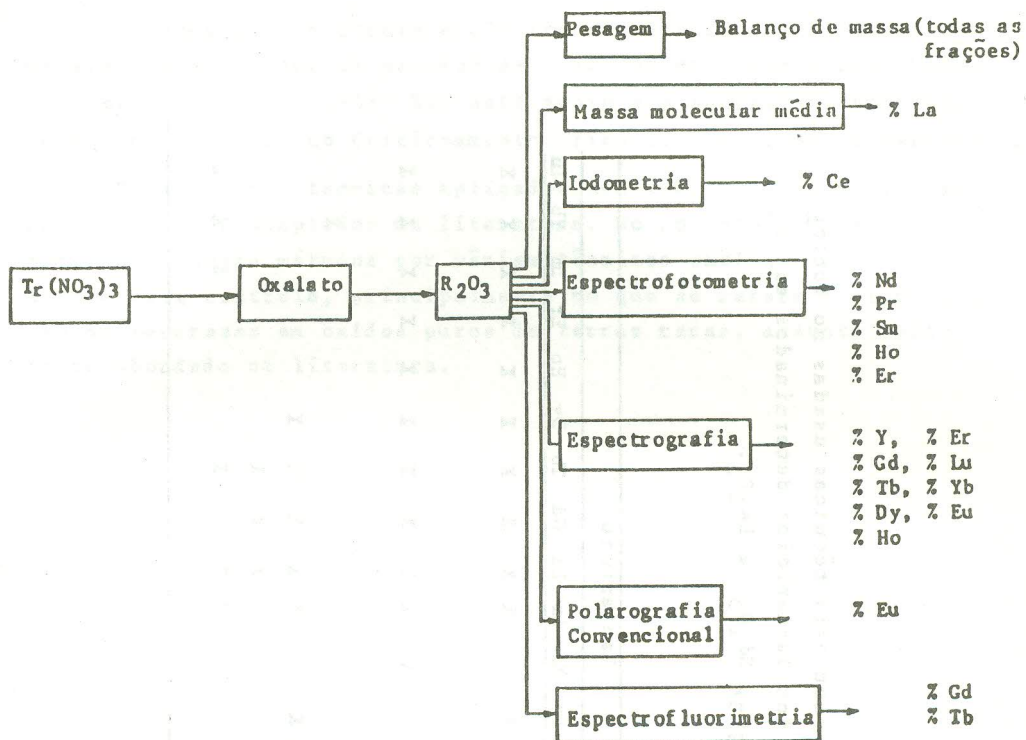


Fig.4 Esquema de controle analítico usado na separação das terras raras por troca iônica sem íon retentor.

Tabela II. Relação das principais técnicas usadas no controle analítico dos lantanídeos determinados em matrizes de  $Gd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  e  $La_2O_3$ .

Técnica	Lantanídio														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Absorção Atômica (AAG)	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Espectrofotometria			X												
Espectrografia	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Polarografia						X									
Voltametria						X									X
Plasma	X			X		X	X	X	X						
Espectrofluorimetria			X			X	X	X	X						
Ativação com nêutrons	X				X	X	X	X	X				X	X	X

## COMENTÁRIO E CONCLUSÕES

O esquema de controle analítico apresentado aqui serviu como apoio básico para os estudos de fracionamento das terras raras realizados no IPEN (1-4). Sem este apoio o pesquisador não faz qualquer progresso no fracionamento, ficando simplesmente perdido.

Os métodos e técnicas aplicados nos vários experimentos foram, em geral, adaptados da literatura. No entanto, em paralelo, desenvolveram-se métodos por várias técnicas analíticas para melhorar esse controle, principalmente no que se refere à determinação de impurezas em óxidos puros de terras raras, assunto muito pouco abordado na literatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Queiroz, C.A.S.; Sood, S.P.; Abrão, A.; . Separação do cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord. Química das Terras Raras : Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo 9-11 nov, 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. p.200-24. (Publicação ACIESP, 36-1 ).
2. Queiroz, C.A.S.e Abrão, A. Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B.; Coord. Química de terras raras: Anais do 8º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo , 9-14 out., 1983. São Paulo, ACIESP, 1984. p.57-75. (Publicação ACIESP. 44-1).
3. Queiroz, C.A.S. e Abrão, A.; Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B.; Coord. Química dos lantanídeos e actinídeos : Anais do 10º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 6-8 nov. 1985. São Paulo, ACIESP. 1986. p. 33-49.(Publicação ACIESP, 50-1).
4. Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. Separação e purificação de samário a partir de carbonatos mistos de terras raras. In: Sociedad Chilena de Química : Resumes Del 18º Congreso Latinoamericano Y 17. Jornadas chilenas, Santiago, 11-15 enero., 1988. Santiago, Pontificia Univ. Católica, Facultad de Economía Y Administracion, 1987, V.2, p.459.
5. Vickery , R.C.; Analytical Chemistry of the rare earths. Oxford Pergamon, 1961.
6. Vogel, A.I. Quantitative Inorganic Analysis. 3. ed. London, Longmans and Greens, 1961.

7. Barthaver, G.L.; Pearce, D.W.; Russel, R.G.; The average atomic weight of rare earths elements in a mixture. Inorg. Synth., 2 : 48-9, 1946.
8. Osório, L.K.V. e Feitosa, L.M. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantânídeos. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord. Química das terras raras : Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. (Publicação ACIESP, 36-I).
9. Stewart, D.C. e Kato, P.; Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30 : 164-74, 1958.
10. Banks, C.V. e Klingman, D.W. - Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. Anal. Chem. Acta., 15 356-63 , 1956.
11. Lépine, L.; Gilbert, R.; Bélange, G. , Ultraviolet spectrophotometric determination of gadolinium in concentrated solution of nitrate salts. Anal. chem., 58 : 1192-6, 1986.
12. Onstott, E.I. and Brown, C.I. - Absorption spectra of terbium perchlorate and terbium chloride solution. Anal. chem., 30 : 169-71, 1958.
13. Brill, R.; Brill, S.; Fedregrün, L.; Holzer, S.; Madjar, J.B.; Kéthly, B. B. Métodos Analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, 1959. (LPO-5).
14. Laitinen, H.A. and Taebel, W.A. Europium and itterbium in rare earth mixture. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 : 825-9, 1941.
15. Kolthoff, M.I. and Lingane, J.J. Polarography. New York , Interscience, 1952.

16. Xiaoxia, G.; Liang, R.L.; Manping, Z.; Kui, J.; Liqun, Z.; The polarographic catalytic waves of some rare elements - Europium, scandium and ytterbium. Kexue Tongbao, : 155, 9, 1983. (special issue).
17. Carvalho, F.M.S.; e Abrão, A.; Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. In : Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química - Eletroquímica e
18. Carvalho, F.M.S. e Abrão, A.; Determinação simultânea e direta de európio e itérbio em compostos de terras raras por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. In: Vicentini, G. e Zinner, L. B.; coord. Química dos lantanídeos e actinídeos : Anais do 10<sup>o</sup> Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 6-8 nov, 1985. São Paulo, ACIESP, 1986.p.21-5(Publicação ACIESP 50-1).
19. Brito, J. Determinação espectrográfica de algumas terras raras em tório e seus compostos : pré-concentração por cromatografia no sistema celulose/HNO<sub>3</sub>/éter. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976.(IEA-Pub-415).
20. Friedmann, R.; Abrão, A; Determinação de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras pela técnica de espectrografia óptica de emissão. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978 (IEA-Pub.505).
21. Walsh, J.N.; Buckley, F.; Barker, J. The simultaneous determination of rare earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. cham. Geol., 33 : 141-53,1981.
22. Grock, J.G. and Litchte , F.E. Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry. Anal. chem., 54 :1329 - 32 1982.

23. Ishii, H. and Satoh, K. Determination of rare earth in lanthanum oxide by inductively coupled plasma emission derivative spectrometry. Talanta. 30 (2) : III - 5, 1983.
24. Reino, L.C. P. e Lordello, A.R. Determinação de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras por espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP). (IPEN.Pub. a ser publicado).
25. Cazotti, R.I. and Abrão, A. Direct spectrofluorimetric cerium and other rare earth elements in thorium solution. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub.294).
26. Cazotti, R.I. and Abrão, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973(IEA-Pub. 295).
27. Sinha, S.P. Some spectroscopic aspects of the lanthanides. In : Vicentini, G. and Zinner, Li B.; coord. Química de terras raras: Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-11. nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. P.1-71 (Publicação ACIESP, 36-1).
28. Dantas, E.S.K. and Abrão, A. Caracterização e estudo da determinação dos carbonatos complexos de terras raras por espectrofluorimetria. An. Assoc. Bras. Química, 33(1/4) 43- 6, 1982.
29. Amos, M.D. and Willis, J.B. Use of high temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta, 22 : 1325-43, 1966.
30. Ooghe W. and Verbeek, F. Atomic absorption spectrometry of the lanthanides. Anal. Chim. Acta, 73 : 87-95, 1973.
31. Christian, C.D. And Feldman, F.J. Atomic absorption spectroscopy. New York, Willey - Interscience, 1970.
32. Ishizuka, T. and Sunahara, H. Determination of terbium and dysprosium by atomic spectrometry. Anal. Chim. Acta, 66 : 343-9, 1973.

33. Auni, R. and Alkemade, C. Th. J. The role of some organic solvents in flame photometry. Microchim. Acta,: 460-71, 1960.
34. Robinson, J.W. Effect of organic and aqueous solvents on flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta., 23:479-87, 1960.
35. Jaworowski, R.T.; Weberling, R.P.; Bracco, D.J. Atomic absorptions studies in rare earth and refractory metals. Chim. Acta, 37 : 284-94, 1967.
36. Van Loon, J.C.; Galbraith, J.H.; Haaden, H.M. The determination of Y, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu in minerals by atomic absorption spectrophotometry. Analyst. 96 : 47-50, 1971.
37. Gupta, J.G.S. Determination of lanthanides and yttrium in rocks and minerals by atomic absorption and flame emission spectrometry. Talanta, 23: 343-8, 1976.
38. Thomerson, D.R. and Price, W.J. Observation on the atomic absorption behaviour of some rare earth elements. Anal. Acta, 72 : 188-93, 1974.
39. Gupta, J.G.S. Determination of scandium, Yttrium and lanthanides in silicates rocks and four new canadian iron-formation reference materials by flame atomic absorption spectrometry with microsample injection. Talanta, 31 : 1045 - 51, 1984.
40. Caires, A.C.F. Estudo para a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita. São Paulo, 1985. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo).
41. Lelmann, R.; Grobenki, Z. ; V8llkoff, V. ; Schulze, H. Analytical Lifetime of graphite tubes. The checklist vberlingen, Perkin-Elmer, Atomic spectroscopy Applications Laboratory, Apr. 1983. (Lab. notes).

42. Mazzucotelli, A. and Frache, R. Behaviour of trace amounts of europium in a silicate matrix in atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomisation. Analyst , 105: 497 - 501, 1980.
43. Gupta, J.G. Determination of yttrium and rare earths elements in rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta , 28 , 31-6, 1981.
44. Gupta, J.G.S. Determination of the rare earths, yttrium. and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomisation from graphite and tantalum surface, Talanta , 32:1.6, 1985.
45. Gupta, J.G.S. Determination of cerium silicate rocks by electrothermal atomization in a furnace lined with tantalum foil. Talanta, 31 : 1053-6, 1984.
46. Modenesi, C.R. e Abrão, A. Determinação individual dos lantanídeos em óxidos de ítrio e praseodímio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita. In: Vicentini, G. e Zinner, I.B., coord. Química das terras raras : Anais do 8º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 out. 1983, São Paulo, ACIESP, 1984. p. 74-86(Publicação ACIESP, 44-1).
47. Bertin, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis New York, Plenum, 1970.
48. Lytle, F.W. and Heady, H.H. X-ray emission spectrographic analysis of high-purity rare earths oxides. Anal. Chem., 31: 809-12, 1959.
49. Chandola, L.C.; Khanna, P.P.; Thomas, A. X-ray fluorescence analysis of erbium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1981(Barc-1088).
50. Chandola L.C.; Machado, I.J; Mohile, A.N. xRF method for analysis of Sm, Eu, Gd, Ho and Y in Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. In: Bhabha Atomic Research Centre. Annual Progress report for 1973-74. Bombay, 1974. p.23(BARC - 783).

51. Kuada, T.A. Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios X. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo).
52. Karamanova, J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in X-ray analysis, . J. Radioanal. Chem., 57 (2) : 473-9, 1980.
53. Meinke, W.W. Sensitivity charts for neutron activation analysis. Anal. Chem., 31: 792, 1959.
54. Atalla, L.T. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica e determinação de elementos de terras raras em óxido de Ítrio. São Paulo, 1977. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica)(IEA DT-012).
55. Vasconcellos, M.B.A. ; Atalla, L.T.; Figueiredo, A.M.G.; Marques, L.S.; Requejo, C.M.; Saiki, M.; Lima, F.W. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos . In : Vicentini, G. e Zinner, L.B. , coord. Química dos lantanídeos e actinídeos : Anais do 10º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo - 6-8 nov. 1985. São Paulo, ACIESP, 1986. P.51-62(Publicação ACIESP, 50-1).
56. Saiki, M.; Lellis, L.O.; Aplicação do método de análise por ativação na determinação de elementos traços em óxidos de terras raras de alta pureza produzidos no IPEN-CNEN/SP. (Apresentado no 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira p/o Progresso da Ciência), São Paulo, julho de 1988.
57. Schnetzler, C. ; Thomas, H.H.; Philipatts, J.A. Determination of rare earth in rocks and minerals by mass spectrometric stable isotope dilution technique. Anal. Chem., 39 (10) : 188-90, 1967.
58. Yoshida, K and Haraguchi, H., Determination of rare earth elements by liquid chromatography, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 56 : 2580-5, 1984.
59. Mazzucotelly, A. ; Dadone, A. ; Frache, R.; Raffi, F. Determination of trace amounts of lanthanides in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr.; 349 : 137-42, 1985.

60. Ohlweiler, O.A. Química analítica quantitativa 2.2. ed. Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos, 1976.
61. Morita, T. e Assumpção, R.M.V. Manual de soluções e reagentes. São Paulo. Edgard Blücher, Ed. USP, 1983.
62. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique. Paris, Masson, 1966.