

RARE EARTH ELEMENTS DETERMINATION BY X-RAY FLUORESCENCE

Terezinha Akico Kuada e Harko Tamura Matsuda
Departamento de Engenharia Química/MQR
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
São Paulo - SP - Brasil

ABSTRACT

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

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

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

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

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

I. INTRODUÇÃO

As primeiras aplicações dos elementos das terras raras (TR) foram na confecção de esmaltes coloridos, na coloração e pigmentos de vidros, na produção de ligas pirofóricas, no aumento do poder luminoso de chamas etc. O conhecimento crescente das suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas e nucleares permitiram aplicações mais específicas, que vão desde a preparação de ligas especiais, fabricação de ímãs permanentes, pigmentos fosforescentes para a televisão a cores, ao "laser" e à indústria espacial e atômica.

A importância dos elementos das terras raras na indústria nuclear se deve tanto ao emprego na obtenção de ligas de alta resistência, como também à sua presença em muitos minerais de urânio e tório. O controle desses elementos nos combustíveis nucleares é de grande importância, visto que alguns deles apresentam elevada seção de choque de captura para nêutrons térmicos¹¹, constituindo impurezas prejudiciais ao bom desempenho do combustível.

Ainda, dada suas propriedades de bons absorvedores de nêutrons, o samário, o európio, o gadolínio e o disprósio têm aplicações nos reatores como materiais adequados para uso em barras de controle. O érbio, o disprósio e o európio atuam como envenenadores nas reações em cadeia, além de serem utilizados como material de blindagens. Algumas das terras raras aparecem diretamente ou indiretamente como produtos de fissão e contribuem para o aumento do nível de radiação do combustível irradiado.

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

Conhecem-se muitos métodos de determinação de terras raras, porém, todos se referem a um número limitado desses elementos. Dentre as várias técnicas utilizadas

como a espectrofotometria¹³, a espectrometria de massa¹², a análise por ativação⁸, a espectrometria de absorção atômica⁶, a espectrofluorimetria⁵ e a espectrografia de emissão óptica⁴, a espectrometria de fluorescência de raios-X² destaca-se pela sua comprovada rapidez, precisão e facilidade de preparação de amostras. Apresenta certas vantagens em relação à espectrografia de emissão óptica por apresentar espectros mais simples e regulares, porém, aplica-se às concentrações mais elevadas.

Neste trabalho apresenta-se um estudo para a determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando a técnica de preparação de amostra em camada delgada usando papel de filtro como material de suporte. Estudou-se, também, a viabilidade de aplicação à análise individual na presença dos demais lantanídeos em amostras diversas e à análise em soluções ativas, especialmente das terras raras que aparecem como produtos de fissão em soluções provenientes do tratamento químico do combustível irradiado.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamento e condições operacionais.

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

Realizaram-se as medidas com rotação de amostra(10rpm), em atmosfera de ar ou de hélio. Os experimentos preliminares indicaram que a melhor condição de excitação das linhas analíticas para a determinação das TR é de 45 kV e 60 mA.

II.2. Reagentes

- soluções estoque padrão de nitratos de terras raras e de ítrio, preparadas a partir da dissolu-

ção dos respectivos óxidos com ácido nítrico diluído e levadas ao volume desejado com água destilada.

- . Óxidos de terras raras e de ítrio de pureza espectrográfica, de procedência da Johnson Mathey Chem. Ltd., Inglaterra.
- . Óxidos de terras raras preparadas e purificadas dos demais elementos das terras raras no laboratório analítico do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP).

Todos os demais reagentes foram de grau analítico.

II.3. Preparação da amostra.

Prepararam-se as amostras pela técnica da camada delgada usando papel de filtro como suporte e um padrão interno, seguindo o seguinte procedimento desenvolvido por YAMAURA¹⁴: inicialmente, faz-se uma diluição da solução-análise com a solução do padrão interno utilizando uma relação volumétrica conhecida. Deposita-se uma alíquota de 50µL no papel de filtro fixo no adesivo de poliéster, o qual está adaptado ao porta-amostra para líquido. A amostra assim preparada é colocada no porta-amostra de carvão e, em seguida, levada ao espectrômetro para análise por fluorescência de raios-X.

II.4. Seleção das linhas analíticas e do padrão interno.

Dada a complexidade de linhas apresentada pelo espectro da mistura de terras raras (Figura 1) dificultando a escolha da linha analítica livre de interferências, selecionaram-se como linhas analíticas para os elementos Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu, as duas linhas mais intensas, $L\alpha_1$ e $L\beta_1$, visto que nem sempre a linha mais intensa é a que apresenta menos interferentes. Para os elementos Ce, Yb e Tm, selecionou-se uma única linha analítica, $CeL\beta_1$, $YbL\alpha_1$ e $TmL\alpha_1$, devido às interferências do tubo de raios-X e suas impurezas nas linhas $CeL\alpha_1$, $YbL\beta_1$ e $TmL\beta_1$. Para elementos La e Pr, escolheram-se as linhas $LaL\alpha_1$ e $PrL\beta_1$ por serem as únicas livres de interferências, quer seja dos ele-

mentos das terras raras, quer seja do tubo e suas impurezas. Na Tabela I tem-se as linhas analíticas com seus respectivos ângulos de Bragg.

Dada a dificuldade de utilização de um único padrão interno para todos os elementos, separaram-se as terras raras em dois grupos, baseando-se nas possíveis interferências, de maneira que cada grupo contenha os elementos de maior interferência entre si e selecionou-se, como padrão interno para os elementos de cada grupo, um elemento pertencente ao outro grupo. Para os elementos Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Yb e Lu selecionou-se o Eu e, para os elementos La, Nd, Sm, Eu, Ho e Tm, escolheu-se o Dy como padrão interno.

II.5. Correção da radiação de fundo e determinação da intensidade líquida.

Fez-se a correção da radiação de fundo para o cálculo da relação de intensidades líquida (intensidade da linha analítica/intensidade da linha do padrão interno), baseando-se na medida da intensidade do ângulo 2θ adjacente e pela constante de proporcionalidade existente entre a radiação de fundo da linha analítica e a do ângulo 2θ adjacente^{2,7}.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Deu-se maior ênfase ao estudo das terras raras em soluções de concentrações baixas, pois é nesse intervalo que se encontram as maiores dificuldades em análises químicas, especialmente, quando se tem uma mistura desses elementos, ou na determinação de impurezas de uma terra em outra.

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

III.1. Estudo da concentração do padrão interno.

Dos padrões internos selecionados para cada elemento de TR (item II.4), o Dy apresenta linhas características, de intensidades baixas, próximas às linhas analíticas $NdL\beta_1$, $SmL\alpha_1$, $EuL\alpha_1$, $EuL\beta_1$, $HoL\alpha_1$, $HoL\beta_1$ e $TmL\alpha_1$. Da mesma forma, Eu apresenta linhas características próximas às linhas analíticas $CeL\beta_1$, $DyL\alpha_1$, $ErL\alpha_1$, $ErL\beta_1$, $YbL\alpha_1$ e $LuL\alpha_1$. Apesar dessas linhas serem de intensidades baixas, dependendo da concentração do padrão interno podem apresentar interferências nas linhas analíticas. Estudou-se, portanto, a influência da concentração do padrão interno nas linhas analíticas desses elementos.

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

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

Dentro do intervalo de concentração estudado, definiu-se a concentração do padrão interno para cada uma das TR, de tal forma a se ter uma relação de intensidades líquida (I_{EL}/I_{PI}) que não se afastasse muito da unidade, a fim de se obter maior precisão de medida. (Tabela IV).

III.2. Análise dos elementos das terras raras.

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

As curvas de reprodutibilidade mostraram que a precisão de medidas diminui com a concentração.

Deusa forma, estabeleceu-se como limite inferior de análise aquela concentração que proporcionasse um desvio padrão relativo ($\sigma\%$) menor que 10%. Nas Figuras 2 e 3 tem-se as curvas dos estudos de reprodutibilidade para os elementos Ga e Tb, respectivamente. Observou-se os mesmos resultados para os demais elementos das TR.

Os limites de detecção para cada elemento foram calculados segundo a definição de BIRKS³, para um tempo de contagem de 40 segundos.

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

III.2.1. Curvas de calibração.

Estabelecido o limite inferior de análise e conhecida a precisão de medidas, traçaram-se as curvas de calibração para determinação dos elementos das TR (relação de intensidades líquida, I_{EL}/I_{PI} , em função da concentração do elemento). Para tanto, utilizaram-se as equações das retas obtidas segundo a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados¹. Observou-se uma relação linear entre a relação de intensidades líquida e a concentração do elemento, tanto para as linhas $L\alpha_1$ quanto para as linhas $L\beta_1$, no intervalo de concentração considerado para cada um dos elementos das terras raras.

Nas Figuras 4 e 5 têm-se as curvas de calibração para os elementos Pr e Lu, respectivamente. Todos os demais elementos apresentaram curvas de calibração semelhantes.

III.3. Exatidão e eficiência do método.

Avaliaram-se a exatidão e a eficiência do método analisando-se, pelo método proposto, soluções de nitratos de terras raras preparadas pela dissolução de óxidos de pureza espectrográfica. Avaliou-se a eficiência do método em função do erro total (ϵ total %), aplicando-se o teste de aceitabilidade⁹.

Pelos resultados apresentados na Tabela VI, verifica-se que a exatidão do método variou de 0,2 a 10%, dependendo do elemento e sua concentração. O erro total foi menor que 25%, podendo então considerar que o método é eficiente para análise dos elementos das terras raras, em soluções puras, no intervalo de concentração estudado. O mesmo estudo não foi realizado para o lutécio por não se dispor de padrões espectrográficos.

III.4. Análise individual dos elementos das terras raras na presença dos demais lantanídeos.

Para esse estudo, verificaram-se, inicialmente, os elementos das terras raras que apresentam radiações características na mesma posição angular ou próxima (com diferença de $\pm 0,5^\circ$) da linha analítica considerada. Na Tabela VII apresentam-se as linhas analíticas de cada elemento das TR com as possíveis linhas interferentes. Baseando-se nesses dados, realizaram-se os estudos utilizando-se misturas binárias contendo uma quantidade fixa do elemento-análise e quantidades crescentes de um elemento interferente.

Os resultados encontram-se na Tabela VIII, onde se observa a relação de concentração, elemento-interferente/elemento-análise, que permite determinações com precisão de até 10%.

III.5. Aplicação do método à análise dos produtos de fissão representados por elementos das terras raras.

Verificou-se a possibilidade de aplicação do método à análise de produtos de fissão representados por elementos das terras raras, em soluções provenientes do tratamento químico do combustível irradiado. Para tanto, fixou-se um combustível de um reator tipo PWR com uma taxa de queima de 30.000 mWd/t a um fluxo de $3,61 \times 10^{13}$ n/cm².s e um período de desativação de 2 anos. Na

Tabela IX tem-se a composição média dos produtos de fissão representados por terras raras, obtidas pelo programa ORIGEM¹⁰.

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

Pelos dados da Tabela X observa-se que apenas Ce, Pr, Nd e Sm encontram-se em quantidades superiores aos limites inferiores de análise fixados neste trabalho. Realizaram-se, para cada um desses elementos, determinações na presença de outros produtos de fissão (Y, Ru, Zr, Sr, Mo, Cs e Ba), bem como na presença de urânio. Para isso, prepararam-se soluções sintéticas inativas contendo uma das TR (Ce, Pr, Nd, Sm) e quantidades variadas dos produtos de fissão e de urânio.

Pelos dados da Tabela XI verifica-se que os produtos de fissão não interferem na determinação de Ce, Pr, Nd e Sm, até a quantidade correspondente ao dobro da de cada uma dessas terras.

Pelos dados da Tabela XII verifica-se que o urânio também não interfere na determinação desses elementos, pelo menos até a quantidade correspondente a dez vezes a de terras raras.

IV. CONCLUSÃO

Os estudos realizados mostraram que, conhecendo-se os principais interferentes, o método poderá ser aplicado às análises dos elementos das TR em amostras diversas, com um erro relativo variando de 0,2 a 10% e desvio padrão relativo menor que 10%, especialmente, ao controle dos processos de separação das terras raras onde dificilmente são encontradas amostras contendo a mistura de todos os elementos. É evidente que, para obtenção de dados mais completos, será necessária a continuação dos estudos, aumentando-se gradativamente o número de interferentes, até a obtenção da mistura de todos os elementos.

Os trabalhos deverão prosseguir, com

soluções simuladas contendo a mistura de todos os produtos de fissão, para se ter resultados mais concretos da viabilidade de aplicação do método em soluções ativas.

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

elemento	linha analítica	ângulo de Bragg ($2\theta^\circ$)	
		pico	Bg*
La	La ₁	82,95	81,95 - 83,95
Ce	Lβ ₁	71,60	72,50
Pr	Lβ ₁	68,26	69,90
Nd	La ₁	72,13	73,00
	Lβ ₁	65,10	64,45
Sm	La ₁	66,20	65,00
	Lβ ₁	59,51	60,51
Eu	La ₁	63,57	64,50
	Lβ ₁	56,97	56,40
Gd	La ₁	61,09	62,09
	Lβ ₁	54,59	52,85
Tb	La ₁	58,77	59,77
	Lβ ₁	52,38	50,90
Dy	La ₁	56,59	55,50
	Lβ ₁	50,29	51,00
Ho	La ₁	54,54	55,50
	Lβ ₁	48,30	47,85
Er	La ₁	52,63	53,60
	Lβ ₁	46,44	47,44
Tm	La ₁	50,80	49,75
Yb	La ₁	49,06	50,50
Lu	La ₁	47,43	48,20
	Lβ ₁	41,42	42,50

*Bg = radiação de fundo

INTENSIDADE (contagens/s.)

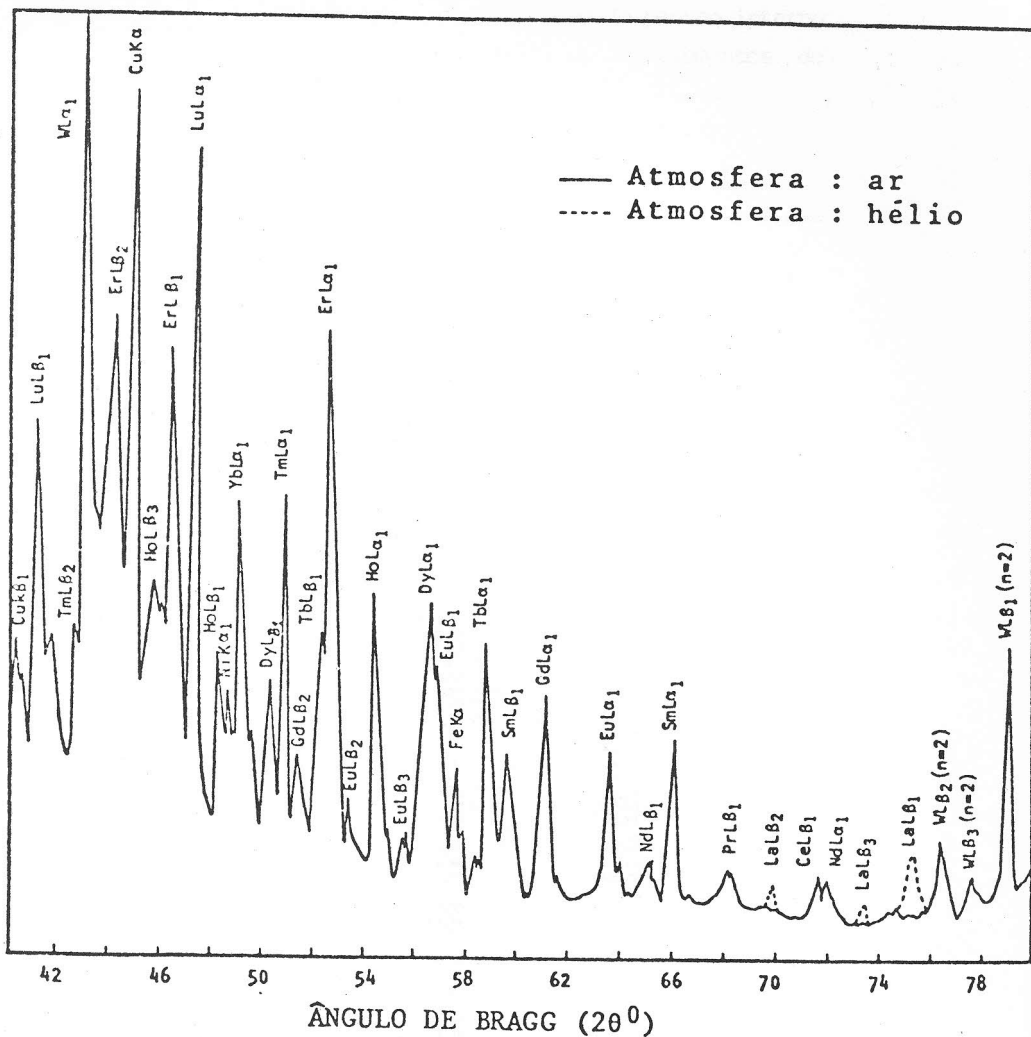


FIGURA 1 - Espectro de raios-X fluorescentes da mistura de todos os elementos das terras raras.

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

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

elemento		concentração do padrão interno (g/L)	I _{EL} líq. (contagens/40 s). 10 ⁻³	C (%)	
linha analítica	concentração (g/L)				
NdL _{β1}	0,20	0	1,08	7,37	
		0,50	0,97		
		1,53	0,94		
	2,00	0	9,38	5,41	
		0,50	10,21		
		1,53	10,50		
	3,50	0	19,33	2,39	
		0,50	18,78		
		1,53	18,23		
	SmL _{α1}	0,10	0	0,89	3,46
			0,21	0,94	
			0,50	0,96	
2,59		0	20,74	3,58	
		0,21	21,96		
		0,50	20,18		
4,99		0	41,61	1,31	
		0,21	41,60		
		0,50	42,76		
EuL _{α1}		0,19	0	2,34	3,98
			0,50	2,38	
			1,94	2,20	
	2,55	0	27,16	1,62	
		0,50	27,70		
		1,94	26,99		
	4,92	0	56,45	1,58	
		0,50	59,92		
		1,94	57,69		
	EuL _{β1}	1,53	0	58,87	3,98
			0,50	22,39	
			2,91	21,20	
1,96		0	20,70	2,03	
		0,50	28,28		
		2,91	26,95		
5,10		0	27,40	1,41	
		0,50	27,38		
		2,91	74,01		
HoL _{α1}		0,19	0	72,76	2,27
			0,50	71,87	
			2,91	71,82	
	3,05	0	6,35	1,46	
		5,06	6,11		
		8,32	6,37		
	5,09	0	6,12	0,80	
		5,06	107,64		
		8,32	105,72		
	HoL _{β1}	0,19	0	107,57	4,68
			5,06	109,58	
			8,32	168,29	
3,60		0	166,90	1,65	
		1,94	169,68		
		4,51	166,87		
5,09		0	4,76	0,34	
		0,50	4,57		
		1,94	4,26		
TmL _{α1}		0,19	0	4,64	1,91
			0,50	76,39	
			1,94	73,45	
	1,50	0	75,51	1,71	
		0,50	74,86		
		1,94	125,61		
	3,44	0	125,06	0,82	
		0,50	125,54		
		1,94	126,45		
	10,08	0	5,73	186,71	
		4,51	5,89		
		8,32	5,99		
187,07	0	5,94	186,39		
	4,51	56,82			
	8,32	59,03			
184,68	0	58,75	184,68		
	4,51	87,89			
	8,32	87,89			
186,71	0	186,71	186,71		
	4,51	186,39			
	8,32	184,68			
187,07	0	187,07	187,07		
	4,51	187,07			
	8,32	187,07			

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

elemento		concentração do padrão interno (g/L)	I _{EL} líq (contagens/40 s) · 10 ³	σ (%)	
linha analítica	concentração (g/L)				
CeL _β	0,24	0	0,48	6,98	
		0,01	0,51		
		0,10	0,58		
		1,02	0,49		
	2,00	0	4,07		3,18
		0,01	3,97		
		0,10	4,15		
		1,02	4,28		
	5,00	0	10,48		2,20
		0,01	10,42		
		0,10	10,84		
		1,02	10,66		
DyL _α	0,50	0	14,61	3,12	
		11,78	13,91		
		15,02	14,09		
		20,03	13,56		
	2,91	0	93,50		2,13
		11,78	91,92		
		15,02	94,38		
		20,03	89,90		
	5,06	0	189,73		1,92
		11,78	194,95		
		15,02	186,38		
		20,03	192,31		
ErL _α	0,20	0	7,93	1,37	
		5,10	7,86		
		11,75	7,84		
		15,02	8,08		
	2,73	0	109,56		0,69
		5,10	108,47		
		11,75	109,82		
		15,02	108,34		
	5,56	0	222,06		1,28
		5,10	222,12		
		11,75	221,77		
		15,02	227,69		
ErL _β	0,20	0	4,54	3,87	
		5,10	4,62		
		11,78	4,30		
		15,02	4,71		
	2,20	0	55,98		2,27
		5,10	56,66		
		11,78	53,81		
		15,02	54,85		
	5,50	0	137,25		0,51
		5,10	138,02		
		11,78	136,37		
		15,02	136,79		
YbL _α	0,15	0	3,03	4,43	
		11,78	3,28		
		15,02	3,28		
		20,03	3,36		
	1,02	0	39,21		3,55
		11,78	37,79		
		15,02	37,76		
		20,03	40,47		
	5,05	0	247,99		0,62
		11,78	250,89		
		15,02	250,90		
		20,03	248,48		
LuL _α	0,15	0	6,33	2,87	
		11,78	6,42		
		15,02	6,41		
		20,03	6,75		
	2,49	0	101,13		1,49
		11,78	103,15		
		15,02	100,03		
		20,03	99,88		
	5,48	0	233,39		1,22
		11,78	227,44		
		15,02	229,79		
		20,03	227,53		

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

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

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

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

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

elemento	linha analítica	concentração de TR (g/L)		ϵ (%)	σ	ϵ_{total} (%)
		valor nominal	valor encontrado			
La	$L\alpha_1$	2,46	2,46	-	0,04	3,25
		0,50	0,49	+ 2,00	0,05	22,00
		0,25	0,23	+ 8,00	0,01	16,00
Ce	$L\beta_1$	5,00	4,99	+ 0,20	0,17	7,00
		1,00	1,00	-	0,06	12,00
		0,20	0,20	-	0,01	10,00
Pr	$L\beta_1$	3,48	3,48	-	0,22	12,64
		0,99	0,97	+ 2,02	0,04	10,10
		0,25	0,27	- 8,00	0,02	24,00
Nd	$L\alpha_1$	3,50	3,44	+ 1,71	0,20	13,14
		1,00	0,99	+ 1,00	0,05	11,00
		0,20	0,20	-	0,01	10,00
	$L\beta_1$	3,50	3,49	+ 0,28	0,08	4,86
		1,00	1,01	- 1,00	0,02	5,00
		0,20	0,20	-	0,02	20,00
Sm	$L\alpha_1$	3,46	3,49	- 0,87	0,06	4,33
		1,04	1,06	- 1,92	0,05	11,54
		0,20	0,20	-	0,02	20,00
	$L\beta_1$	3,46	3,37	+ 2,60	0,05	5,49
		1,04	1,01	+ 2,88	0,03	8,65
		0,20	0,19	+ 5,00	0,01	15,00
Eu	$L\alpha_1$	3,57	3,60	- 0,84	0,15	9,24
		0,51	0,48	+ 5,88	0,04	21,57
		0,24	0,22	+ 8,33	0,01	16,67
	$L\beta_1$	3,57	3,59	- 0,56	0,02	1,68
		1,53	1,49	+ 2,61	0,01	3,92
		0,24	0,24	-	0,01	8,33
Gd	$L\alpha_1$	3,48	3,51	- 0,86	0,08	5,46
		0,99	0,95	+ 4,04	0,09	22,22
		0,13	0,14	- 7,69	0,01	23,08
	$L\beta_1$	3,48	3,45	+ 0,86	0,14	8,91
		1,49	1,53	- 2,68	0,06	10,74
		0,50	0,48	+ 4,00	0,02	12,00
Tb	$L\alpha_1$	3,46	3,45	+ 0,29	0,02	1,44
		0,99	0,98	+ 1,01	0,02	5,05
		0,10	0,09	+10,00	0,004	18,00
	$L\beta_1$	2,48	2,52	- 1,61	0,03	4,03
		0,15	0,15	-	0,01	13,33
		0,10	0,10	-	0,01	20,00
Dy	$L\alpha_1$	3,50	3,52	- 0,57	0,02	1,71
		1,00	1,01	- 1,00	0,01	3,00
		0,10	0,10	-	0,01	20,00
	$L\beta_1$	3,50	3,52	- 0,57	0,06	4,00
		1,00	1,00	-	0,02	4,00
		0,25	0,25	-	0,002	1,60
Ho	$L\alpha_1$	3,76	3,80	- 1,06	0,06	4,25
		1,00	1,00	-	0,03	6,00
		0,19	0,18	+ 5,26	0,01	15,79
	$L\beta_1$	3,76	3,81	- 1,33	0,01	1,86
		1,00	1,04	- 4,00	0,09	22,00
		0,25	0,25	-	0,02	16,00
Er	$L\alpha_1$	3,72	3,65	+ 1,88	0,05	4,57
		1,00	0,98	+ 2,00	0,01	4,00
		0,20	0,21	- 5,00	0,01	15,00
	$L\beta_1$	3,67	3,75	- 2,18	0,06	5,45
		1,00	0,92	+ 8,00	0,01	10,00
		0,20	0,18	+10,00	0,01	20,00
Tm	$L\alpha_1$	3,03	3,03	-	0,07	4,62
		1,01	1,01	-	0,04	7,92
		0,24	0,24	-	0,01	8,33
Yb	$L\alpha_1$	3,39	3,36	+ 0,88	0,03	2,65
		0,50	0,51	- 2,00	0,03	14,00
		0,25	0,23	+ 8,00	0,01	16,00

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

elemento	linha analítica	$2\theta^\circ$	linhas interferentes de terras raras		
La	La ₁	82,95	-		
Ce	Lβ ₁	71,60	NdLa ₁		
Pr	Lβ ₁	68,26	-		
Nd	La ₁	72,13	CeLβ ₁		
	Lβ ₁	65,10	DyL ₁		
Sm	La ₁	66,20	CeLβ ₂	PrLβ ₃	
	Lβ ₁	59,51	TbLa ₁	ErL ₁	
Eu	La ₁	63,57	PrLβ ₂	NdLβ ₃	LaLY ₁
	Lβ ₁	56,97	DyLa ₁		
Gd	La ₁	61,09	NdLβ ₂	CeLY ₁	LaLY _{2,3}
	Lβ ₁	54,59	HoLa ₁	LuL ₁	
Tb	La ₁	58,77	SmLβ _{1,3}	PrLY ₁	CeLY _{2,3} TmL ₁
	Lβ ₁	52,38	ErLa ₁		
Dy	La ₁	56,59	EuLβ _{1,3}	YbL ₁	
	Lβ ₁	50,29	TmLa ₁	SmLY ₁	
Ho	La ₁	54,54	GdLβ ₁	LuL ₁	
	Lβ ₁	48,30	YbLa ₁	EuLY ₁	SmLY _{2,3}
Er	La ₁	52,63	TbLβ ₁	NdLY _{2,3}	
	Lβ ₁	46,44	LuLa ₁	HoLβ ₂	GdLY ₁ EuLY _{2,3}
Tm	La ₁	50,80	DyLβ ₁	GdLβ ₂	TbLβ ₃ SmLY ₁
Yb	La ₁	49,06	HoLβ ₁	ThLβ ₂	DyLβ ₃ EuLY ₁ SmLY _{2,3}
Lu	La ₁	47,44	ErLβ ₁	DyLβ ₂	HoLβ ₃
	Lβ ₁	41,42	YbLβ ₂	HoLY ₁	DyLY _{2,3}

TABELA VIII - Estudo dos principais interferentes na determina
ção de cada elemento das terras raras

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

o interfere na linha analítica

o interfere na linha do padrão interno

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

o concentração em g/l

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

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

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

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

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

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

* concentração em g/L

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

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

* concentração em g/L

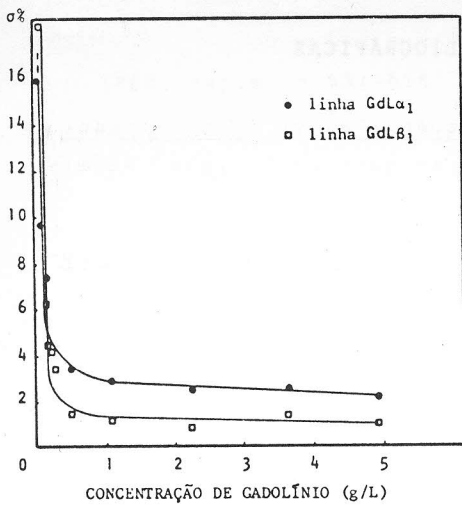


FIGURA 2 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de gadolínio.

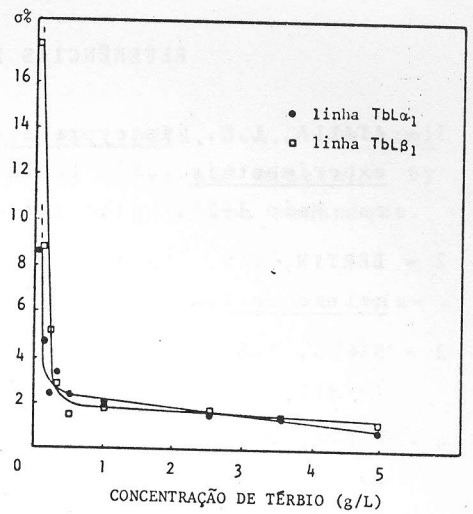


FIGURA 3 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de térbio.

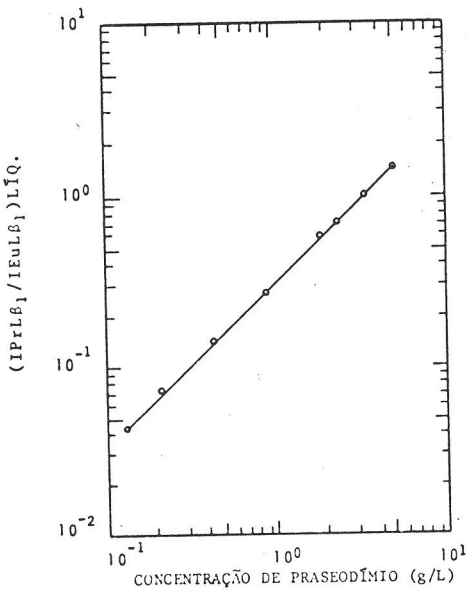


FIGURA 4 - Curva de calibração para a determinação de praseodímio no intervalo de 0,13 a 4,97 g/L.

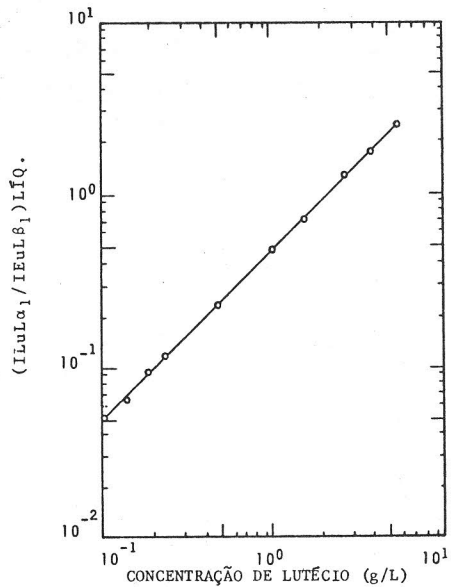


FIGURA 5 - Curva de calibração para a determinação de lutécio no intervalo de 0,10 a 5,48 g/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Maio 1978. (IEA-Inf-60).
- 2 - BERTIN, E.P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum, 1970.
- 3 - BIRKS, L.S. X-ray spectrochemical analysis. New York, Interscience, 1959. p.54.
- 4 - BURKE, W.E. & WOOD, D.L. Rare earth analyses by x-ray excited optical fluorescence. Advan. X-ray Anal., 11:204-13, 1968.
- 5 - CAZOTTI, R.I. & ABRÃO, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto an alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-295).
- 6 - CHRISTIAN, G.D. & FELSMAN, F.J. Atomic absorption spectroscopy. New York, John Wiley, 1970. p.378-83.
- 7 - ERTEL, D. & WETTSTEIN, W. Röntgenfluoreszenzanalytische bestimmung von uran und plutonium in Kernbrennstofflösungen. Karlsruhe, Kernforschungszentrum. März, 1968. (KFK-747).
- 8 - KOHN, H.W. & TOMPKINS, E.R. Activation analysis of the rare earths. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1949. (ORNL-390).
- 9 - McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42(3):358-65, Mar. 1970.
- 10 - ORIGEN. Isotope generation and depletion code, matrix exponential method. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., s.d. (CCC-217). (RSIC computer code collection).
- 11 - RAY, W.E. The lanthanons as reactor poisons. In ANDERSON, W.K. & THEILACKER, J.S. eds. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, D.C. USAEC,

1962. cap.6 p.531-618.

- 12 - SCHNETZLER, C.; THOMAS, H.H.; PHILPOTTS, J.A. Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric, stable isotope dilution technique. Anal. Chem., 39(10):1888-90, Dec. 1967.
- 13 - STEWART, D.C. & KATO, D. Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30:164-72, Feb. 1958.
- 14 - YAMAURA, M. Determinação de tório em soluções do processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-X. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, IPEN/CNEN).