

BR 7400 876



**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE TERRAS RARAS EM COMPOSTOS
DE TÓRIO. PRÉCONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRRAFIA NO
SISTEMA CELULOSE-ÁCIDO NÍTRICO-ÉTER.**

**João de Brito, Antonio Roberto Lordello e
Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 415
CEQ 59**

ABRIL/1976

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE TERRAS RARAS EM COMPOSTOS
DE TÓRIO. PRÉCONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA NO
SISTEMA CELULOSE-ÁCIDO NÍTRICO-ÉTER.**

João de Brito, Antonio Roberto Lordello e
Alcídio Abrão

COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO -- BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM JANEIRO/1976.

Eng^o Roberto N. Jafet — Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto de Costa

SUPERINTENDENTE

Eng^o Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.649 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO — BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE TERRAS RARAS EM COMPOSTOS DE TÓRIO. PRÉCONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA NO SISTEMA CELULOSE-ÁCIDO-ÉTER.

João de Brito, Antonio Roberto Lordello e
Alcídio Abrão.

RESUMO

Apresenta-se um método espectroquímico para a determinação de Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm e Lu em compostos de tório, alcançando-se sensibilidades de até 0,01 µg de terras raras/g de ThO₂.

Separaram-se os lantanídeos por cromatografia no sistema celulose-HNO₃-éter. Utilizou-se como mistura solvente 11% de ácido nítrico em éter. Fixaram-se as terras raras em celulose ativada e fez-se a eluição com HNO₃ 0,01M. A retenção de ^{152,154}Eu usado como traçador foi de 99,4%. Para os demais lantanídeos o grau de recuperação variou de 95 a 99%.

Realizou-se a determinação espectrográfica aplicando-se a técnica de destilação fracionada com carreadores. Estudou-se o comportamento de volatilização dos lantanídeos em diversas concentrações de cloreto de prata utilizado como carreador. Obteve-se melhores resultados empregando-se 2% de AgCl sobre a matriz. Calculou-se a precisão do método em termos de coeficiente de variação, que foi aproximadamente 7% para a maioria dos elementos analisados.

INTRODUÇÃO

A determinação analítica de terras raras como microconstituintes é de suma importância na tecnologia dos materiais de interesse nuclear. Algumas terras raras, como o samário, o gadolínio e o disprósio apresentam alta secção de choque para captura de neutrons térmicos. Considerando uma mistura natural de terras raras, o Gd contribui com 75% para a secção de choque, seguido do Sm, do Eu e do Dy que contribuem com 19,3 e 2%, respectivamente.

A técnica instrumental mais correntemente empregada para a determinação de terras raras em tório é a espectrografia de emissão. Uma das vantagens desta técnica é a boa sensibilidade.

Desde 1952, diversos trabalhos publicados^(8,13,14) apresentam métodos diretos de determinação dos lantanídeos em diferentes matrizes. Estes trabalhos são baseados na técnica espectroquímica de queima total, onde tanto a matriz quanto as impurezas são volatilizadas e excitadas. Obtem-se desta forma, um espectro complexo, de fundo relativamente intenso e com a determinação daqueles elementos, quando em baixas concentrações, quase que impossibilitada.

Mykytiuk e col⁽²⁵⁾ propuseram um método analítico por espectrografia de emissão para a determinação direta de pequenas quantidades de terras raras em tório. Os pesquisadores estudaram a técnica de destilação com carreadores e verificaram a sua aplicabilidade, com extraordinário sucesso na volatilização seletiva dos elementos lantanídicos em matriz de óxido de tório. O método não apresenta boa sensibilidade. O elemento érbio é utilizado como padrão interno. A exatidão do método é satisfatória e a precisão da ordem de 3%.

Neims e Vogel⁽²⁶⁾ estabeleceram um método para a determinação direta de disprósio, európio, gadolínio e samário, em frações de partes por milhão, em matriz de óxido de tório. O método é baseado na técnica de destilação fracionada usando-se o cloreto de prata como carreador. Neodímio é usado como padrão interno. Estes autores utilizaram as linhas mais sensíveis das terras raras, que sofrem normalmente a interferência dos espectros de banda de cianogênio, devido a reação do carbono do eletrodo com o nitrogênio do ar.

Em fins de 1969, Avni e Boukobza⁽³⁾ desenvolveram um método direto para a determinação de terras raras em matrizes de urânio, zircônio e tório. Os pesquisadores estabeleceram que a região catódica seria a mais adequada para a solução deste problema. A sensibilidade e precisão do método estão longe de se comparar aos métodos de destilação fracionada na região anódica.

Em 1970, Deppe⁽¹¹⁾ apresentou um método para a determinação espectroquímica direta de todos os elementos lantanídicos em matriz de tório. Para estudar o efeito dos carreadores sobre a volatilização das terras raras, o autor apresentou as curvas de volatilização das terras raras com vários carreadores, tais como cloreto de prata, fluoreto de prata, fluoreto de cobre, cloreto de potássio e fluoreto de sódio. O autor concluiu que o cloreto de prata apresentava as maiores possibilidades de uso, quando comparados com os outros carreadores experimentados.

Um dos primeiros métodos de análise espectrográfica, que utiliza separação prévia, foi publicada por Lerner e Petretic⁽²³⁾ em 1956. Os pesquisadores apresentaram um método de separação combinando duas extrações com solventes diferentes. A maior parte do tório é extraída com dibutoxitetraetilenoglicol (pentaéter) e o tório residual e outras impurezas são removidos, por extração, com 8-quinolinol-clorofórmio. As terras raras são coletadas por precipitação com ácido oxálico, usando-se La como arrastador. Obtem-se uma recuperação de 90% para samário, gadolínio, disprósio e európio. A separação é realizada em quatro horas.

Wray⁽²⁹⁾ descreve um método no qual as terras raras são separadas completamente da matriz (tório), tendo conseguido uma sensibilidade média de $0,2 \mu\text{g TR/g Th}$, com erro de 10%. A separação é fácil e rápida. Os lantanídeos são separados do tório por meio de extração do tório com fosfato de tri-n-butila (TBP) diluído em tetracloreto de carbono (TBP CCl_4) e a purificação final é feita por extração com tenoiltrifluoroacetona (TTA) diluído em benzeno. O método pode ser aplicado a uma solução de nitrato de tório livre da interferência de ânions. Apresenta resultados com boa precisão e com recuperação média de 80% para as terras raras.

Outra técnica muito usada para a determinação de Ce, Gd, Dy e Er, em concentrações inferiores a $1 \mu\text{g TR/g Th}$, foi apresentada por Grampurohit⁽¹⁷⁾. Os óxidos das terras raras foram obtidos após separação química por extração com solventes. Lantânio foi adicionado à solução das terras raras como arrastador. Titânio foi empregado como padrão interno. O óxido foi misturado com cinco partes de grafita.

Feldman e Ellenburg⁽¹⁵⁾ estabeleceram um método para analisar algumas terras raras em matriz de tório, onde os lantanídeos são separados da matriz usando-se celulose em meio de ácido nítrico e éter. As terras raras retidas na celulose são removidas com ácido nítrico diluído (0,01 molar) e purificadas por extração com TTA. A amostra em solução é evaporada na extremidade de um eletrodo de cobre. O elemento paládio é empregado como padrão interno e o zinco como tampão espectrográfico. As amostras foram excitadas em atmosfera contendo 80% de argônio e 20% de oxigênio. O método tem sido aplicado para a análise de Ce, Dy, Eu, Gd e La. A recuperação das terras raras é de 98%.

No método apresentado por Radwan⁽²⁷⁾ a separação química das terras raras foi realizada em coluna de resina catiônica. O método pode ser empregado para analisar Eu, La, Y e Sm em concentrações inferiores a $1 \mu\text{g TR/g}$ de tório. A amostra, em solução, foi evaporada sobre pó de grafita e excitada na cratera de um eletrodo também de grafita por meio de um arco de corrente contínua.

Uma técnica muito interessante foi apresentada por Joshi e Patel⁽²⁰⁾, para a determinação de microquantidades de terras raras em matriz de óxido de tório, após separação em coluna de celulose, em

meio ácido nítrico e éter. Foi utilizado como carreador espectrográfico a mistura de 25% de cloreto de prata e 50% de pó de grafita. A excitação foi feita em atmosfera livre de nitrogênio. O elemento túlio foi usado como padrão interno. O limite de detecção foi de $0,1 \mu\text{g Eu/g Th}$ para o elemento európio, usando-se 50 gramas de amostra (ThO_2).

A separação química de terras raras do tório é correntemente realizada empregando-se métodos de extração com solventes, troca iônica ou separação por cromatografia em celulose.

A extração com solventes orgânicos apresenta algumas vantagens em relação aos demais métodos, principalmente no que se refere à rapidez e à facilidade de manipulação.

Os coeficientes de distribuição do tório e de algumas terras raras no sistema TBP- HNO_3 foram determinados por vários autores^(4,6). Alguns usam TBP diluído em tetracloreto de carbono. Entretanto, o coeficiente de extração para o nitrato de tório em TBP- CCl_4 é muito baixo, e um número maior de extrações seria necessário para reduzir o conteúdo do tório a um nível adequado.

Num dos métodos faz-se a extração inicial do tório com TBP diluído com CCl_4 , e o tório remanescente é extraído com TTA, diluído em benzeno. A recuperação das TR na fase aquosa (refinado), por este método, chega a 85%.

Alguns pesquisadores⁽²³⁾ empregam um método de separação eficiente, devido a sua seletividade para o tório, fazendo uso do solvente orgânico dibutoxitetraetilenglicol (pentaéter) em presença de soluções saturadas de nitrato de alumínio.

Outros autores⁽²⁹⁾ consideram eficaz um sistema de dupla extração. A maior parte do tório é extraída com pentaéter e ácido nítrico e em seguida o tório residual é removido com uma extração usando 8-quinolol em clorofórmio. A recuperação por este método chega a 90% para a maioria das TR.

A separação por troca iônica tem sido largamente empregada^(1,7,9,10), tanto no que se refere à separação individual dos lantanídeos quanto na separação em grupos. Esta técnica torna-se difícil quando se separam os elementos lantanídeos de grandes quantidades de tório (20 gramas ou mais), além de um consumo excessivo de reagentes e tempo prolongado.

Um método muito estudado é a separação das TR do tório, usando-se resina aniônica^(9,12,19,28).

Danon⁽¹⁰⁾ estudou o coeficiente de distribuição do tório e do praseodímio em resina aniônica Dowex 1 em meio HNO_3 .

Outro método de separação, utilizando resina aniônica em meio ácido clorídrico e acetona, foi apresentado por Cummings⁽⁹⁾. Vários outros trabalhos descrevem a remoção seletiva do tório em solução HCl 4M, pela absorção de Th^{4+} em resina catiônica^(16,28).

A separação das terras raras, pelo emprego de coluna de celulose, tem sido largamente aplicada. Kember⁽²²⁾ desenvolveu um método no qual uma amostra contendo tório e elementos lantanídicos são absorvidos em coluna de celulose. O tório é eluído com uma mistura de ácido nítrico e éter. Os autores verificaram que este método não é facilmente usado para grandes quantidades de tório, 20 gramas por exemplo, além de apresentar consumo excessivo de reagentes.

Modificações no processo Kember foram propostas por Feldman e Ellenburg⁽¹⁵⁾. Estes pesquisadores separaram microquantidades de terras raras do nitrato de tório, dissolvendo a amostra em mistura de ácido nítrico e éter, agitando a amostra com polpa de celulose ativada e filtrando esta suspensão. As terras permanecem quantitativamente retidas na celulose; somente alguns décimos de miligramas de óxido de tório acompanham as terras raras. Estas são eluídas da celulose com ácido nítrico. O pouco de tório que permanece com as terras raras é eliminado com TTA.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítico capaz de determinar algumas terras raras em compostos de tório, com sensibilidade de até $0,01 \mu\text{g TR/g ThO}_2$.

O método proposto poderá ser usado rotineiramente para o controle de Gd, Sm, Dy, Y, Yb, Lu, Tm e Eu, em compostos de tório, tendo sido utilizado na determinação destas impurezas em compostos de tório preparados pela Usina de Purificação de Tório do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

Inicialmente, estudou-se o método de enriquecimento prévio dos lantanídeos no sistema celulose HNO_3 -Éter; a seguir estabeleceu-se o método espectrográfico, utilizando-se a técnica de destilação fracionada com carreadores, dando-se preferência ao cloreto de prata.

PARTE EXPERIMENTAL

1 – REAGENTES

1.1 – ÉTER ETÍLICO

Utilizou-se éter etílico p.a., de procedência "Baker Analyzed". O éter utilizado na separação TR-Th deve estar livre de peróxidos e principalmente ser anidro.

Inicialmente foi feito um tratamento do éter com sulfato ferroso para se eliminar os peróxidos.

Procedimento: agitam-se, num funil de separação, 400 ml de éter com 100 ml de uma solução 0,4 M em sulfato de ferro II e 0,1 M em ácido sulfúrico. Decanta-se a solução aquosa e lava-se o éter etílico com 200 ml de água destilada, em várias porções. Após este tratamento, destila-se o éter, cuidadosamente, em água aquecida, a uma temperatura de 45°C . Finalmente, guarda-se em frasco bem fechado, contendo cloreto de cálcio anidro (desidratado a 350°C).

Para a desidratação do éter etílico também experimentou-se sódio metálico. Todavia, uma certa quantidade de sódio, na forma de Na^+ presente no éter, fica retido na celulose e irá diminuir a capacidade de retenção das TR.

1.2 – MISTURA DE ÁCIDO NÍTRICO E ÉTER ETÍLICO

Utilizou-se ácido nítrico p.a., de procedência "Merck". Adiciona-se o ácido, gota a gota, em constante agitação em banho de gelo, sobre o éter, já purificado. Esta mistura não pode ser guardada por longo tempo sem refrigeração, pois com a evaporação, o éter diminui sua proporção na mistura provocando violentamente reação de oxido-redução, com liberação de vapores de NO_2 . Experimentaram-se misturas contendo 8, 10, 11, 12 e 14% de HNO_3 concentrado em éter (volume/volume).

1.3 – PREPARAÇÃO DA CELULOSE

Neste trabalho, empregou-se pó de celulose de procedência "W & Balston Ltd". A polpa de celulose é preparada misturando-se dois gramas de celulose com aproximadamente 20 ml da solução preparada anteriormente (ácido nítrico-éter). Este polpa deve estar imersa na mistura etérea pelo menos três horas, antes de ser usada.

1.4 – PREPARAÇÃO DOS PADRÕES SINTÉTICOS

Na preparação dos padrões sintéticos devem ser considerados certos fatores como composição química, estrutura e estado físico da amostra que será analisada. Estes fatores, que afetam decisivamente as intensidades das linhas espectrais, são conhecidos como "efeito de matriz". Para diminuir este efeito é importante que os padrões sintéticos tenham composição semelhante à da amostra.

Neste trabalho, o procedimento utilizado na preparação dos padrões permitiu uma distribuição uniforme e finamente dispersa das impurezas na matriz.

As soluções estoque dos elementos lantanídicos foram preparadas pela dissolução de seus óxidos La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 e Er_2O_3 , de procedência Johnson Matthey Chemical Ltd. (Inglaterra), em ácido clorídrico concentrado. Para cada elemento preparou-se uma solução estoque contendo $5000 \mu\text{g}$ do elemento/ml da solução. Utilizando-se estas soluções prepararam-se 5 gramas do padrão concentrado contendo no total 1% dos lantanídeos (14TR + Y) em matriz de óxido de tório. Utilizou-se o seguinte procedimento: preparou-se uma mistura com alíquotas de 10 ml da solução estoque de cada elemento lantanídico; sendo 15 o número de elementos considerados, a massa total da mistura foi de 0,7500 gramas dos elementos, correspondendo a 0,8772 gramas da mistura dos óxidos totais. A solução foi evaporada até secura e o resíduo final dissolvido com HNO_3 , concentrado. A solução obtida adicionou-se uma solução de nitrato de tório equivalente a 4,1228 g de óxido de tório espectrograficamente puro. O volume final foi completado a 100 ml. A solução padrão obtida contém $10000 \mu\text{g}$ de cada TR/g da matriz assim preparada. A representação $\mu\text{g TR/g ThO}_2$, usada daqui por diante, se refere sempre ao óxido de tório como matriz que já contém os lantanídeos, ou seja $\text{ThO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$. Por diluições sucessivas da solução padrão citada anteriormente foram preparadas soluções contendo 1000, 500, 250, 100, 50, 10, 5 e $2,5 \mu\text{g TR/g}$ matriz de ThO_2 . As soluções contendo nitrato de tório impurificado com as TR foram tratadas com ácido oxálico, os oxalatos foram filtrados e calcinados a 800°C durante uma hora, obtendo-se deste modo, os padrões sintéticos sólidos (matriz $\text{ThO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$).

2 – SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS DO NITRATO DE TÓRIO. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA.

O método analítico desenvolvido pode ser empregado para qualquer composto de tório, desde que este composto possa ser transformado em nitrato de tório dodecahidratado. Quando a amostra está na forma de hidróxido ou oxalato, ela é transformada em óxido de tório, por meio de uma calcinação a 800°C , durante uma hora. A seguir o óxido é dissolvido com ácido nítrico concentrado. A solução evaporada até secura. O resíduo é dissolvido com água destilada, e a solução obtida é novamente evaporada em banho-maria, até secura. Tem-se então o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

A separação das terras raras do tório é efetuada partindo-se de 79 gramas de nitrato de tório dodecahidratado (30 gramas de óxido de tório), o qual é dissolvido com o mínimo possível de ácido nítrico concentrado (55 ml). A solução nítrica é introduzida lentamente, sob agitação constante, em 445 ml de éter anidro, formando-se assim a mistura de 11% de ácido nítrico em éter. Observou-se, por meio de vários experimentos, que o grau de recuperação das terras raras depende muito da preparação correta da mistura nitrato de tório e éter. A mistura da solução nítrica e éter deve ser perfeitamente homogênea e límpida. O aparecimento de uma segunda fase, aquosa ou sólida, indica que a preparação do nitrato de tório dodecahidratado não foi correta.

A separação das terras raras do tório é realizada em um frasco, especialmente construído, esquematizado na Figura 1, provido de uma placa porosa de vidro sinterizado. Deste modo, após trinta minutos de suspensão da celulose na solução éterea, filtra-se a mistura, permanecendo na placa porosa a celulose com as terras raras. Finalmente a celulose é lavada com 200 ml da mistura 11% de HNO_3 -éter, em porções sucessivas de 50 ml.

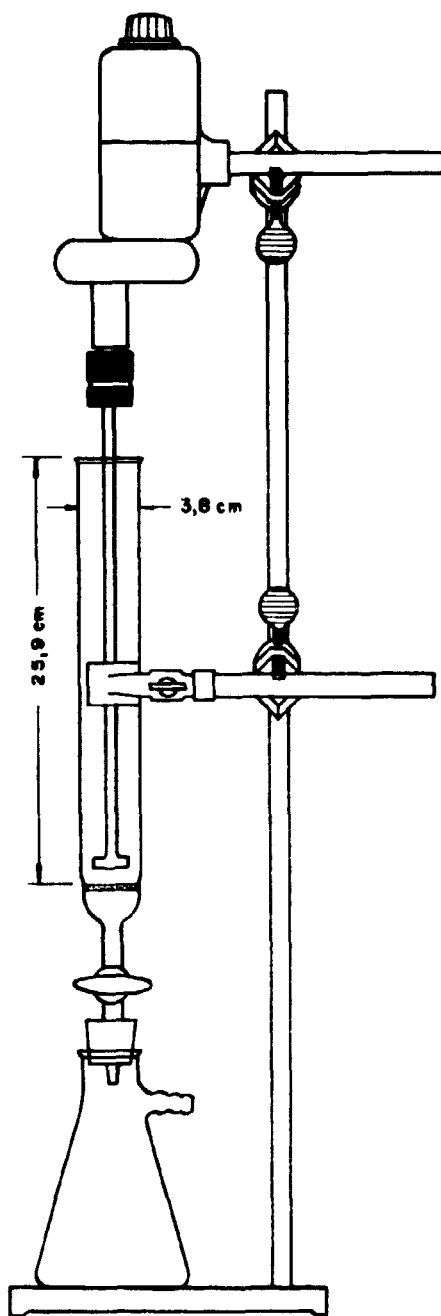


Figura 1 -- Aparelhagem utilizada na separação química das TR por celulose em meio HNO_3 - ÉTER.

Preparação da amostra. Em uma primeira fase optou se pela calcinação direta da celulose contendo as TR e utilização direta do resíduo para o enchimento do eletrodo. Este procedimento foi repetido diversas vezes, mas observou se que varios outros elementos (Ca, Na, Fe e Pb) são retidos nas mesmas condições que os lantanídeos e podem interferir no metodo espectrografico

A presença destes outros elementos torna a composição da amostra diferente dos padrões sintéticos empregados para a construção das curvas analíticas. Este fato é de extrema importância e pode afetar a precisão da análise

Como alternativa optou se pela eluição das TR retidas na celulose, com HNO_3 0,01 M. Após a eluição as TR são precipitadas com excesso de ácido oxálico 100 g/l. O tório residual presente atua como carregador não isotópico. A precipitação com ácido oxálico é interessante por sua especificidade. Ela é seletiva para a precipitação de pequenas quantidades de tório e TR, em soluções ácidas (pH = 1,5) e a contaminação do precipitado por outras impurezas é pequena. Elimina se, deste modo, a presença de outros ions interferentes. O precipitado é filtrado e lavado com ácido oxálico diluido (20 g/l). Finalmente, o precipitado é calcinado a 800°C durante uma hora. O resíduo, obtido na forma de óxido, é utilizado posteriormente na execução da análise espectrografica

3 – RETENÇÃO DO TÓRIO NA CELULOSE ATIVADA

Como foi relatada no item 2, sempre uma pequena quantidade de tório permanece retida na celulose ativada durante a separação, acompanhando as TR. De acordo com os dados bibliográficos, a retenção do nitrato de tório no sistema celulose-ácido nítrico-éter, não é competitiva com a retenção dos lantanídeos. A quantidade de tório retido depende da quantidade inicial de tório usado na separação. Partindo-se de 30 gramas de óxido de tório observou se que a quantidade retida varia entre 70 a 150 mg de óxido de tório. A proporção da mistura ácido nítrico e éter afeta consideravelmente a retenção do tório. Na tabela I estão relacionados os valores de tório obtidos em cinco experimentos para cada mistura de HNO_3 ÉTER

Tabela I

Retenção do tório em celulose ativada
Efeito da % HNO_3 : ÉTER
 $\text{ThO}_2 = 30$ gramas. Operação: 30 min.

% HNO_3 – ÉTER	ThO_2 RETIDO (mg)
8	70,4
10	105,6
11	120,4
12	133,5
14	150,5

A massa de tório que acompanha as terras raras após a separação não constitui um fator de interferência na análise espectrografica, uma vez que optou pela tecnica da destilação fracionada com carregadores

4 – RETENÇÃO DE ^{152}Eu E ^{154}Eu EM CELULOSE ATIVADA.

De início, procurou se estabelecer definitivamente a proporção ideal, da mistura solvente (HNO_3 , ÉTER). Isto foi necessário devido aos dados discordantes encontrados na literatura (5,15)

Este estudo foi realizado com o auxílio de um traçador radioativo, especialmente o isótopo $^{152,154}\text{Eu}$. Estudou-se o grau de retenção de Eu, na ausência de tório, nas misturas 8, 9, 10, 11, 12 e 13% de HNO_3 em éter, respectivamente. Para cada mistura de solventes realizou-se cinco separações, usando-se 4 μg de Eu em cada experimento. O radioeuropio, retido na celulose, foi eluído com 100 ml de HNO_3 0,01M. Usaram-se 3 ml do eluído total, após homogeneização, para a medida da atividade do traçador, feita em um espectrômetro de raios gama multicanal. Na tabela II encontram-se os resultados obtidos.

Tabela II

Retenção de Európio Marcado (4 μg Eu) na Celulose,
em Função da Mistura HNO_3 - Éter. Operação em Copo.
Celulose: Dois Gramas Agitação: 30 Minutos.

% HNO_3 - ÉTER	% RETENÇÃO DE Eu
8	91,0
9	95,3
10	96,8
11	99,7
12	98,0
13	96,0

Os dados apresentados indicam que a melhor retenção do Eu na celulose ocorre quando se emprega 11% HNO_3 em éter como mistura de solventes.

Estudou-se, em seguida, a retenção do Eu a partir de uma solução de nitrato de tório dodecahidratado. Prepararam-se seis amostras, cada uma contendo 10 gramas de óxido de tório com quatro microgramas de Eu. As amostras foram dissolvidas com ácido nítrico concentrado e misturadas com éter, de tal modo que no final obteve-se uma mistura contendo 11% de ácido nítrico em éter. Os resultados obtidos estão relacionados na tabela III

Tabela III

Separação de 4 μg de Eu em Nitrato de Tório Dodecahidratado
(Dez Gramas de ThO_2), por Celulose
(Dois Gramas) em 11% Ácido Nítrico em Éter.
Operação em Copo. Agitação: 30 Minutos.

Experimento nº	Retenção (%)
1	99,2
2	98,2
3	99,7
4	99,4
5	99,5
6	99,6

5 - DESCONTAMINAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM NITRATO DE TÓRIO POR RETENÇÃO EM CELULOSE.

Em uma segunda fase do trabalho determinou-se a porcentagem de recuperação para todos os elementos lantanídicos analisados utilizando-se o método de análise espectrográfica. Para isso, fez-se necessário o emprego das curvas analíticas, construídas como descrito no item 9, com o auxílio de padrões sintéticos

Para facilitar este trabalho os lantanídeos foram reunidos em dois grupos. No primeiro, formado pelos elementos Dy, Sm, Er e Lu, as separações foram realizadas utilizando-se nitrato de tório dodecahidratado (dez gramas de óxido de tório) contendo cinco microgramas de cada terra rara. Para o segundo grupo, formado pelos elementos Eu, Yb, Tm e Y, as separações foram realizadas utilizando-se nitrato de tório (dez gramas de óxido de tório) contendo um micrograma de cada terra rara.

Realizaram-se oito experimentos para cada grupo. As amostras padrões sofreram o processo de pré-concentração com misturas de 11% de ácido nítrico em éter. Após sua retenção na celulose os lantanídeos foram eluídos com ácido nítrico 0,01 M e precipitados com excesso de ácido oxálico (100 g/l), sempre aproveitando o tório residual retido na celulose como coletor. O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado a 800°C durante uma hora. Ao resíduo foram adicionados 2% de cloreto de prata escolhido como carreador espectrográfico. A técnica espectrográfica será descrita com maiores detalhes no item 6. Por meio das curvas analíticas foi possível calcular a recuperação de cada lantanídeo após a separação. Como foram realizados oito experimentos para cada grupo, os dados da tabela IV representam a média dos valores encontrados.

Tabela IV

Separção das TR em Nitrato de Tório (10 Gramas ThO_2).
 Celulose: Quatro Gramas Solvente 11% HNO_3 Éter.
 Operação: Copo. Agitação: Trinta Minutos.

Elementos	Adicionado (μg)	Fixado na celulose (μg)
Gd	5,00	4,80
Dy	5,00	4,95
Sm	5,00	4,55
Er	5,00	4,85
Lu	5,00	4,90
Eu	1,00	0,99
Yb	1,00	0,97
Y	1,00	0,92
Tm	1,00	0,95

Os resultados obtidos e apresentados nas tabelas II, III e IV são satisfatórios, justificando plenamente a utilização do processo de enriquecimento prévio em celulose ácido nítrico e éter no presente trabalho. Para as pequenas massas de TR envolvidas uma recuperação acima de 90% pode ser considerada excelente.

6 – MÉTODO ESPECTROGRÁFICO

6.1 – EQUIPAMENTO

6.1.1 – ESPECTRÓGRAFO DE EMISSÃO: De montagem "Ehert", da JARREL-ASH Co; retículo plano de 15000 linhas/polegada; dispersão linear recíproca de 2 47Å/mm de 2ª. ordem.

6.1.2 – FONTE DE EXCITAÇÃO: Modelo STANDAR VARISOURCE, da Jarrel Ash Co.

6.1.3 – MICROFOTÔMETRO: Comparador sem registrador da JARREL-ASH Co.,

6.1.4 – FOTOPROCESSADOR: de JARREL-ASH Co., com Controle de temperatura.

6.2 – ELETRODO E DISPOSITIVO PARA CONTROLAR A ATMOSFERA DO ARCO.

a) Eletrodos: Empregaram-se eletrodos de grafita de grau AGKSP, que possuem elevada cristalinidade. Os eletrodos utilizados, de procedência da Union Carbide Corporation, foram:

Anodo – AGKSP – 9066

Catodo – SPK L – 4236

Suporte – AGKSP – 9068

O anodo utilizado, destinado a destilação fracionada, possui geometria de elevada precisão, garantindo deste modo a reprodutibilidade e a sensibilidade dos resultados. A figura 2 esquematiza a geometria do anodo e do pedestal.

b) Dispositivo para controle de atmosfera isenta de nitrogênio; o acessório utilizado para este fim (Figura 3) foi confeccionado na oficina mecânica do I E A, segundo o modelo empregado no laboratório de New Brunswick, e tem a finalidade de prover uma atmosfera isenta de nitrogênio na região do plasma do arco. Usou-se a mistura de 20% de oxigênio e 80% de argônio.

6.3 – CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRAFICA

Fez-se a calibração da emulsão fotografica em duas regiões do espectro de ferro. As linhas espectrais utilizadas foram as seguintes:

Elementos	Linhas de ferro (Å)
Eu, Dy, Yb, La	3380,11
Gd, Sm, Y, Tm, Er, Lu	3792,51

6.4 – LINHAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

Elemento	Linhas Seleccionadas (Å)
La	3886,37
Eu	3907,10
Gd	3422,47
Sm	3592,62
Dy	3944,70
Yb	3694,19
Y	3601,92
Tm	3482,20
Er	3499,11
Lu	3312,11

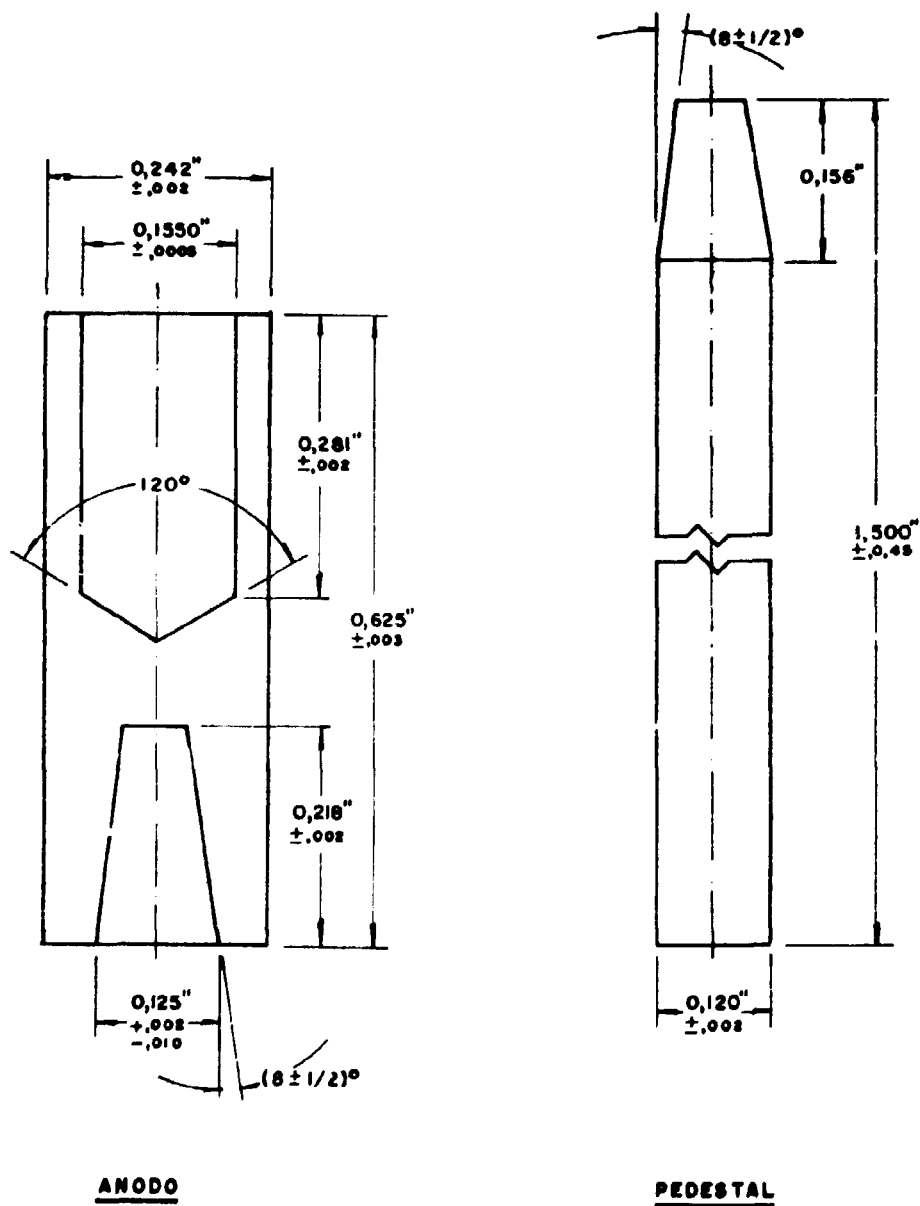


Figura 2 - Geometria dos eletrodos espectrograficos de grafita.

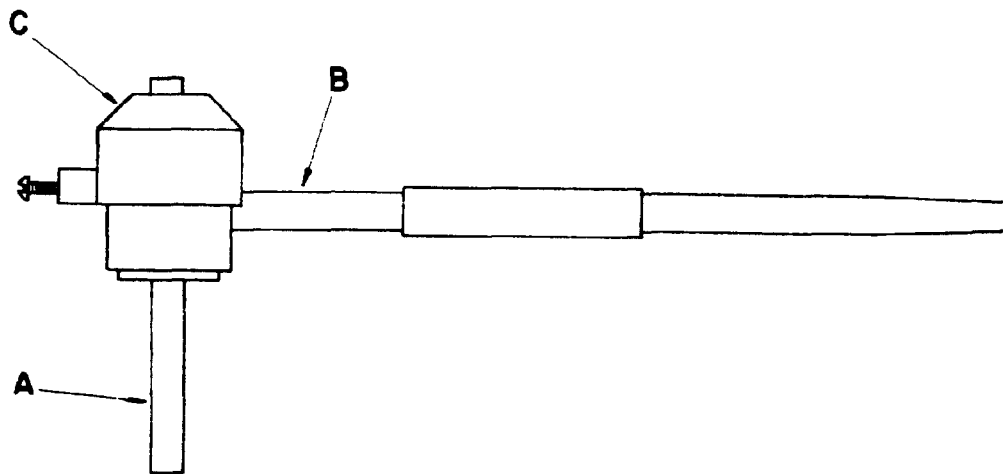


Figura 3 – Câmara para controle de atmosfera do arco.

A – Suporte de câmara

B – Tubo de entrada dos gases

C – Saída dos Gases (envolve o eletrodo)

6.5 – VOLATILIZAÇÃO SELETIVA DOS LANTANÍDEOS

A volatilização seletiva dos lantanídeos foi estudada em função de uma substância carreadora, especificamente o cloreto de prata. Utilizando-se o padrão sintético de 500 μg TR/g ThO_2 , prepararam-se misturas com varios teores de AgCl . A excitação dos padrões foi realizada em arco de corrente contínua de 17 ampères. A destilação fracionada dos lantanídeos foi verificada também, na ausência de cloreto de prata. Realizaram-se experimentos misturando-se o padrão sintético com 1, 2, 4 e 6% de AgCl . As curvas de volatilização dos lantanídeos foram construídas colocando-se em ordenadas os valores das intensidades relativas e em abscissas os intervalos de tempo consecutivo. As curvas de volatilização são mostradas nas figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9. A destilação dos elementos lantanídicos seguem aproximadamente o mesmo comportamento em relação ao cloreto de prata. O máximo de volatilização ocorre, para todos os elementos, aos quinze segundos de excitação da amostra. Por meio das curvas de volatilização pode-se verificar que misturando-se cloreto de prata na amostra em proporção de 2% obtém-se uma destilação rápida dos lantanídeos sem interferência da matriz. Por meio das curvas tornou-se possível fixar o tempo de pré-arco, bem como o tempo de queima total.

7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

- a) Rede de difração: com 15000 linhas por polegada; máscara de 3 cm de largura, colocada sobre a rede de difração.
- b) Tempo de pré-exposição: cinco segundos.
- c) Tempo de exposição: trinta segundos
- d) Corrente: 17 ampères, arco de corrente contínua.
- e) Carga no anodo: 120 mg de amostra.
- f) Fenda do espectrografo: de 10 μ de largura e 3 mm de altura.
- g) Distância entre os eletrodos: 4 mm
- h) Atmosfera do arco: Mistura contendo 80% de argônio e 20% de oxigênio, em fluxo de gás de quatro litros por minutos
- i) Placas fotográficas: 2 SA 1
- j) Tempo de revelação: 3 minutos; revelador D-19 da Eastman Kodak Company.
- k) Banho Paralizador: "Stop Bath" da Kodak; duração de alguns segundos.
- l) Fixação: 5 minutos; 18°C; "Fixer" da Kodak
- m) Lavagem: 15 minutos: com água deionizada.
- n) Secagem: 5 minutos, a quente.
- o) Largura da fenda do microfotômetro: 5 μ
- p) Altura da fenda do microfotômetro: 0,7 mm.

8 – PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Misturaram-se com os padrões sintéticos quantidades adequadas de lantânio, escolhido como padrão interno, a fim de se obter uma contração de 100 μg La/g ThO_2 . Após a adição do padrão interno, os padrões sintéticos foram homogeneizados com dois por cento de cloreto de prata. Desta mistura utilizou-se

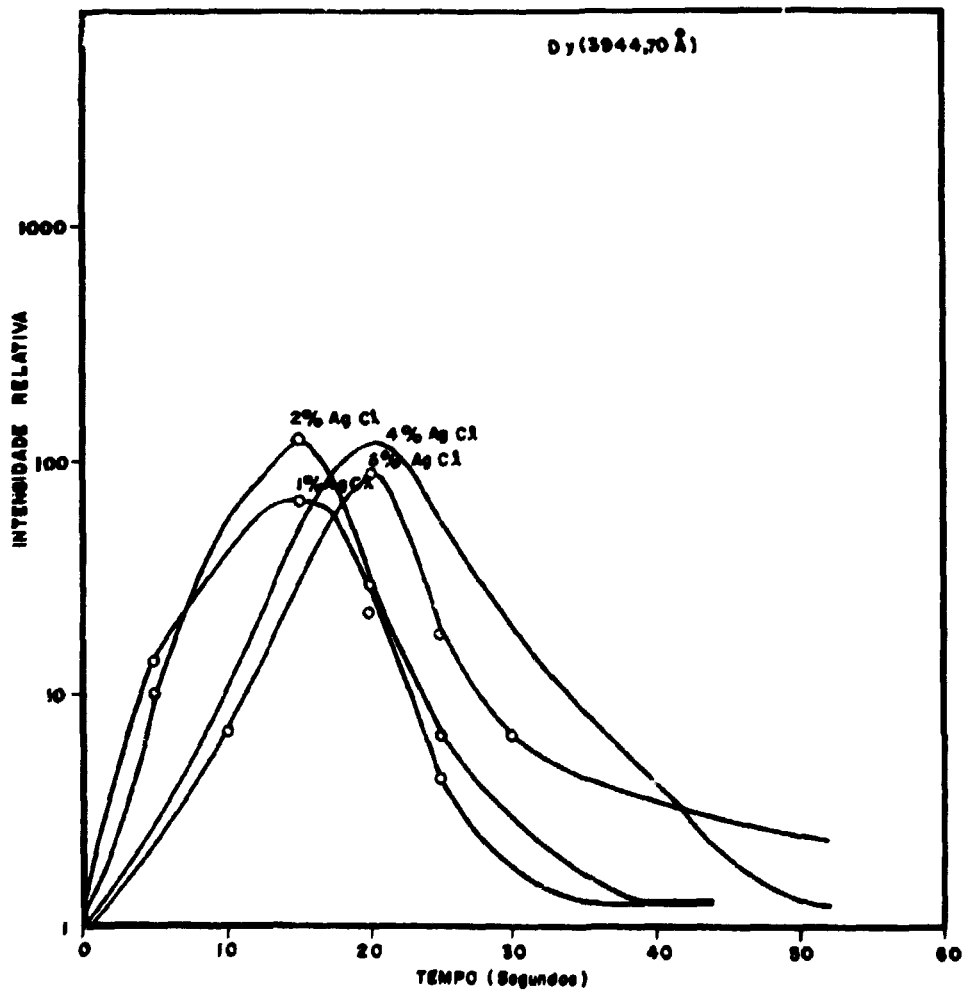


Figura 4 - Curva de volatilização do elemento disprósio obtida do padrão $500 \mu\text{g TR/g ThO}_2$, com quantidades variáveis de cloreto de prata

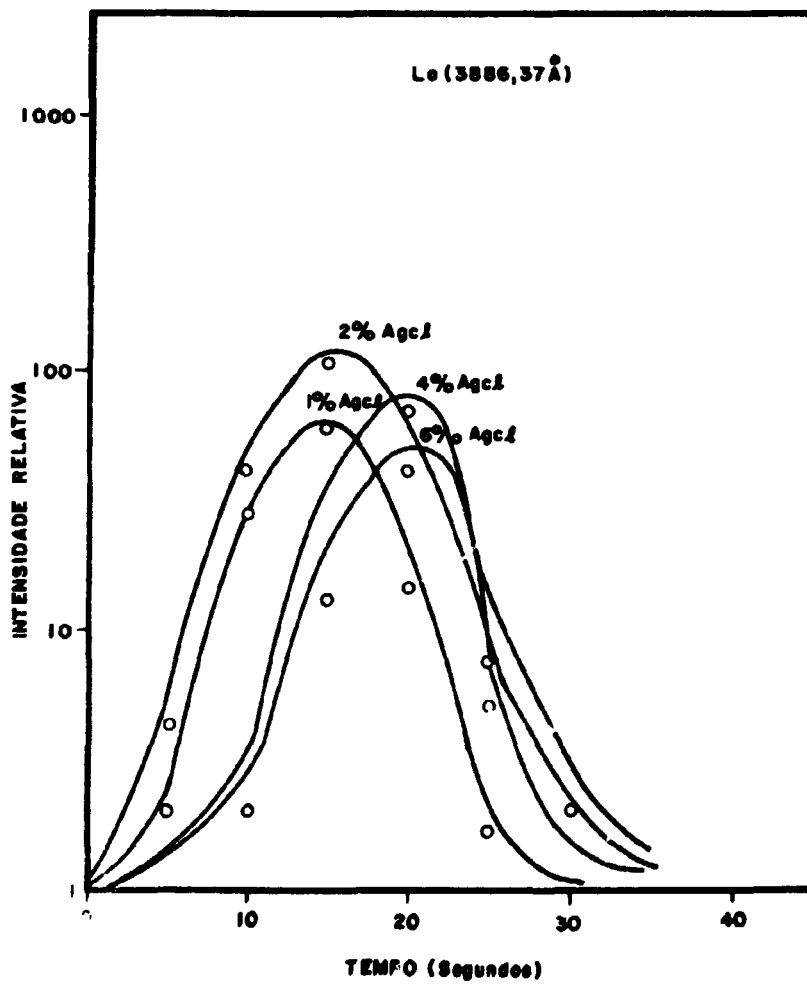


Figura 5 - Curvas de volatilização do elemento lantânio obtidas do padrão $500 \mu\text{g TR/g ThO}_2$, com quantidades variáveis de cloreto de prata.

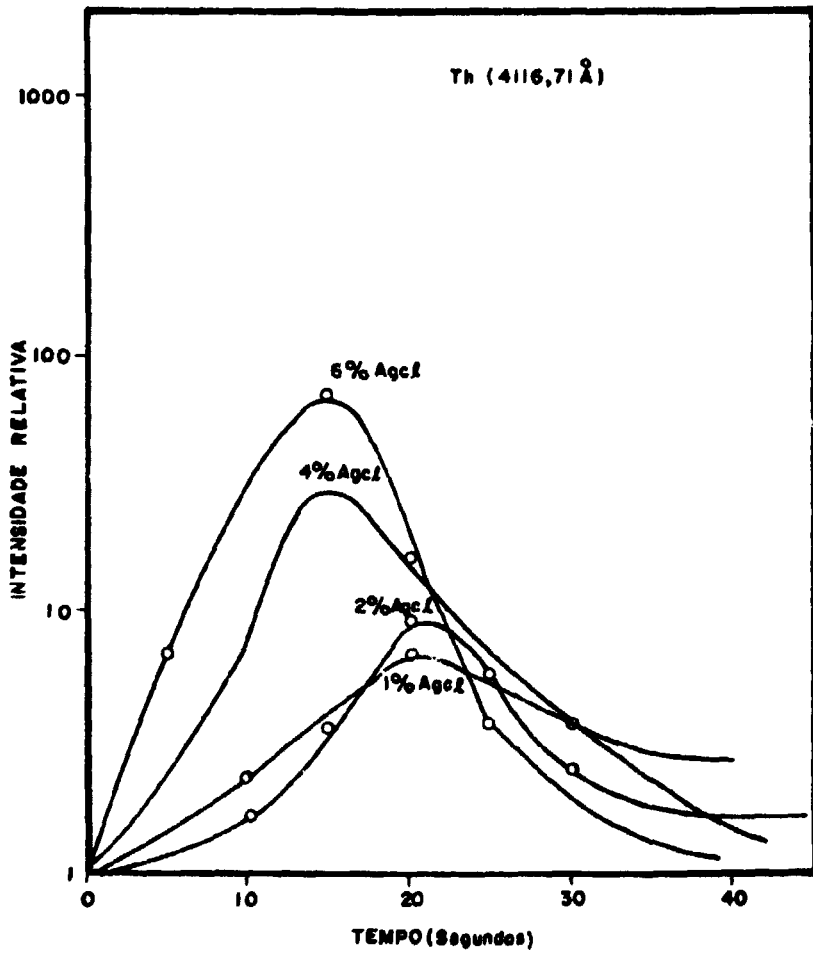


Figura 6 - Curvas de volatilização da matriz (Torio) obtidas do padrão 500 µg TR/g ThO₂, com quantidades variáveis de cloreto de prata

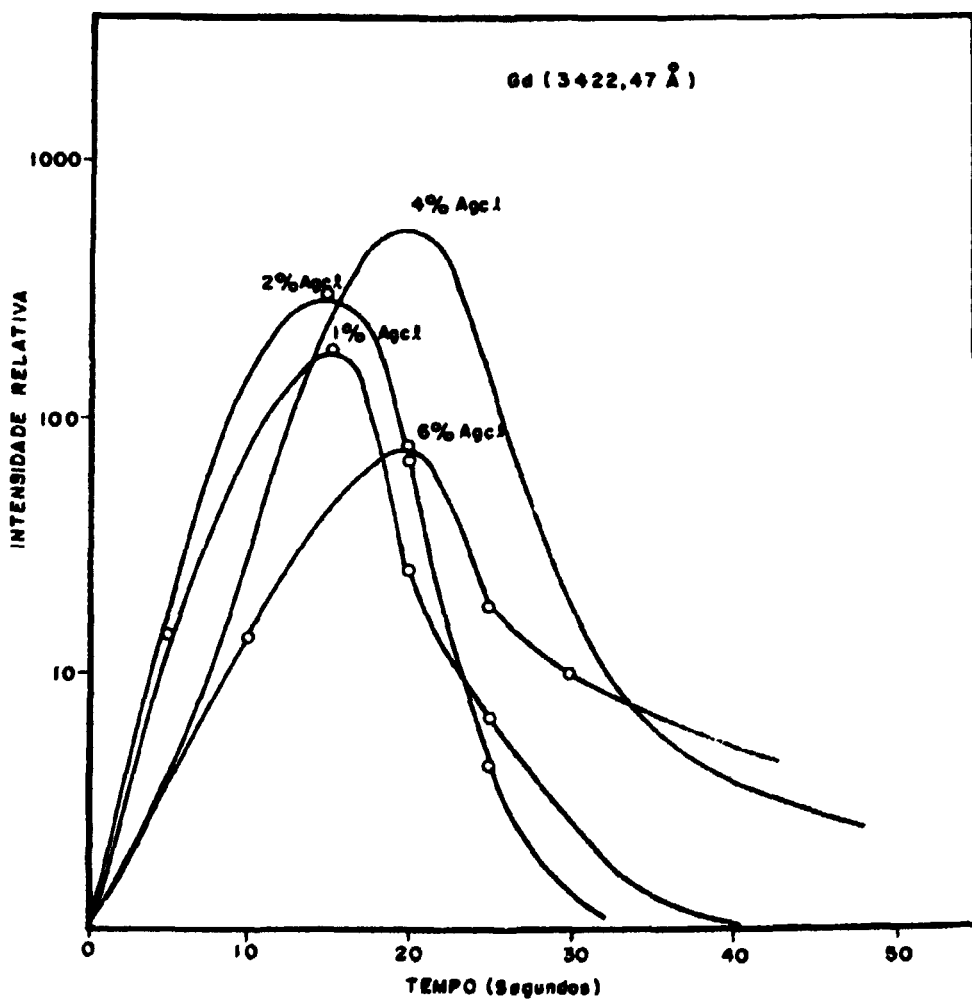


Figura 7 – Curvas de volatilização do elemento gadolínio obtida do padrão $500 \mu g$ TR/g ThO_2 , com quantidades variáveis de cloreto de prata.

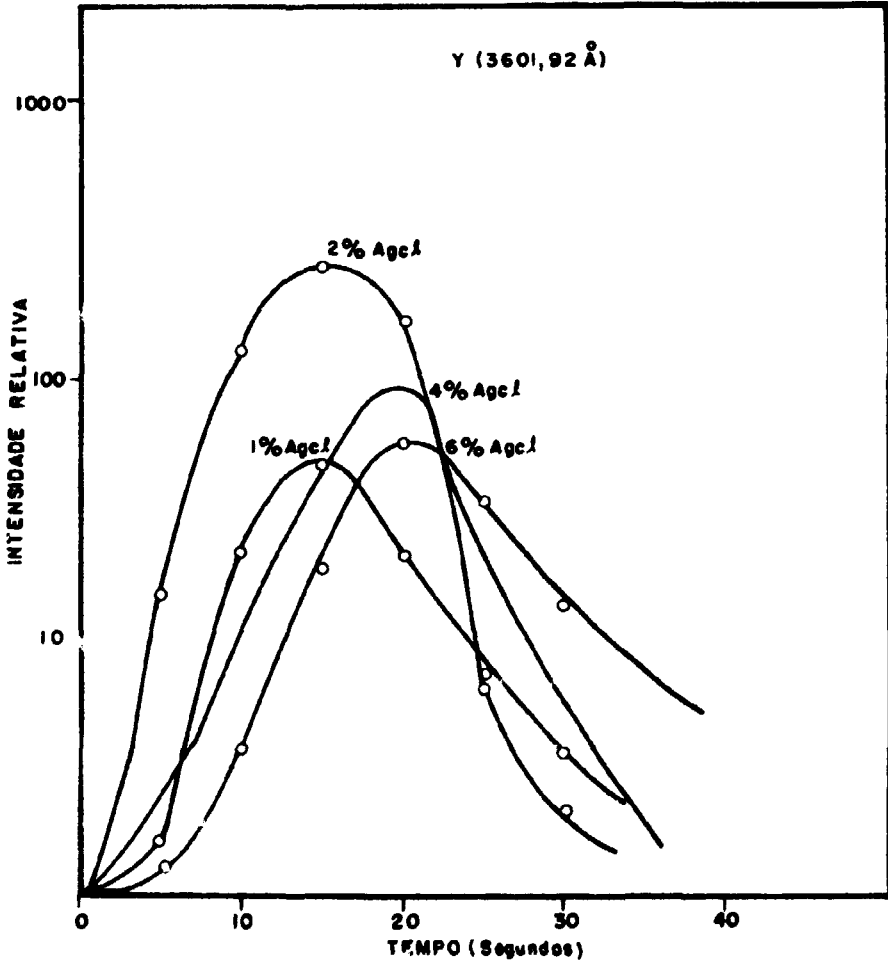


Figura 8 - Curvas de volatilização do elemento itrio obtida do padrão 500 μg TR/g ThO_2 , com quantidades variáveis de cloreto de prata

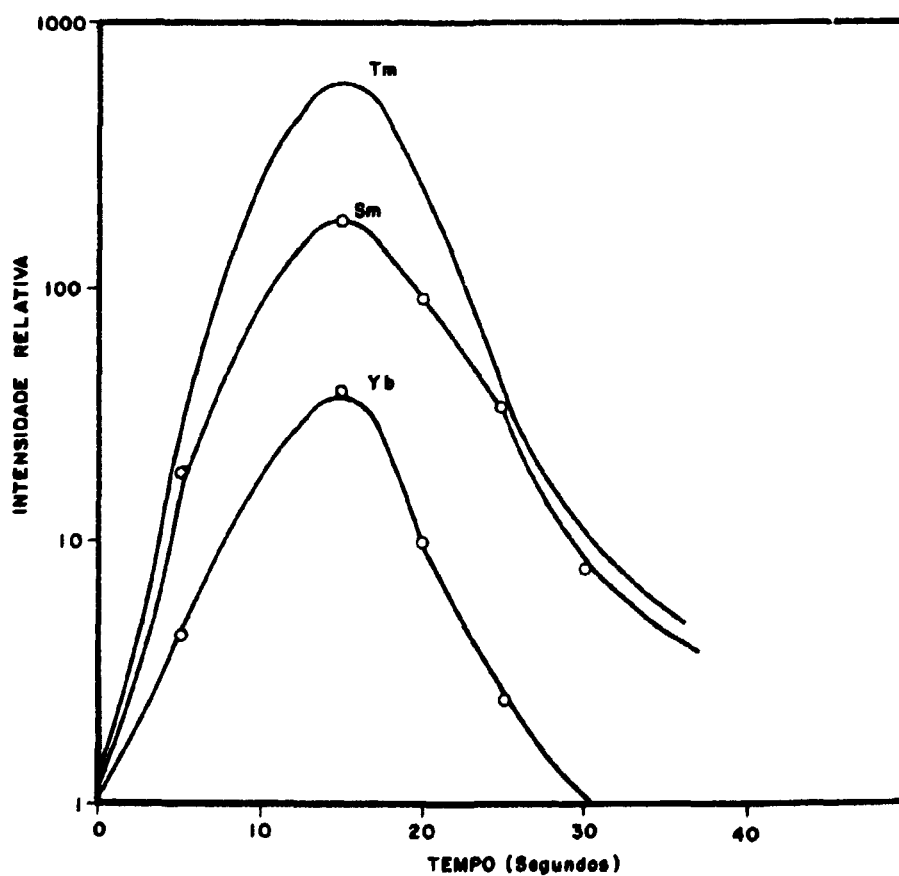


Figura 9 - Curvas de volatilização dos elementos: Túlio (3462,20Å), Samário (3592,62Å) e Itérbio (36194,19Å) obtidas do padrão 500 µg TR/g ThO₂, com 2% de AgCl.

u'a massa de 120 mg para o enchimento do eletrodo. Para cada padrão sintético foram preparados seis eletrodos. A massa do óxido de tório é introduzida no eletrodo por meio de um pequeno funil de aço inoxidável e prensada com uma vareta de perfuração. Este procedimento permitiu comprimir a amostra e abrir uma cratera no interior da massa do óxido.

9 – CURVAS ANALÍTICAS

As curvas analíticas, para os elementos Eu, Sm, Dy, Yb, Y, Tm, Er e Lu (Figuras 10, 11, 12 e 13) foram obtidas a partir da excitação de seis séries completas de padrões sintéticos contendo o carreador. As concentrações indicadas nas curvas analíticas já estão correlacionadas com o fator de enriquecimento, devido a separação química das terras raras, quando se utiliza no processo de separação u'a massa de 79 gramas de nitrato de tório dodecahidratado (trinta gramas de óxido de tório). Cada ponto da curva analítica corresponde à média aritmética das intensidades das reias obtidas a partir da excitação de seis eletrodos de um mesmo padrão sintético.

10 – RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O método analítico aqui proposto para a determinação de terras raras em compostos de tório mostrou ser eficiente. Conseguiu-se neste trabalho combinar uma técnica espectrográfica (destilação fracionada), largamente utilizada, com apenas um processo de separação (cromatografia em celulose ácido nítrico éter) resultando um método relativamente rápido, simples e, principalmente, sensível.

O método de enriquecimento prévio utilizado apresentou vantagem, quando comparado com outros métodos de separação de terras raras em tório. Optou-se pela separação das terras raras em copo; esta operação simples apresenta resultados comparáveis com o processo em coluna, contribuindo para menor consumo de éter.

A pequena quantidade de tório que acompanha as TR não interfere no processo de análise espectrográfica e conseqüentemente, não há necessidade de sua separação total. Pelo contrário, este tório residual foi aproveitado como coletor das TR na precipitação com ácido oxálico. Assim, tornou-se possível estabelecer um método espectroquímico indireto com apenas um método de pré-concentração. Os experimentos mostraram que a dissolução do nitrato de tório em éter deve ser perfeitamente homogênea e límpida. O aparecimento de uma segunda fase, seja aquosa ou sólida, indica que a amostra de tório não foi transformada quantitativamente em nitrato de tório dodecahidratado. Este é um ponto importante na técnica, para o qual chamamos a atenção dos analistas.

O método pode ser aplicado diretamente aos compostos de tório, sem separação química prévia, quando a concentração das TR excede o valor de $5 \mu\text{g TR/g ThO}_2$. Mesmo quando aplicado diretamente, este método espectroquímico apresenta melhor sensibilidade que os demais métodos diretos apresentados na literatura^(3,11). Na tabela VII relacionam-se os intervalos úteis de concentração utilizados para a construção das curvas analíticas para os elementos estudados.

Como, neste trabalho, optou-se pela técnica da destilação fracionada com carreadores, tornou-se necessário o estudo da volatilização seletiva dos elementos lantanídicos em função de diversas concentrações de cloreto de prata em óxido de tório.

Com base nas curvas de volatilização seletiva verificou-se que o melhor efeito sobre a destilação fracionada das TR é conseguido usando-se 2% de cloreto de prata sobre a amostra a ser analisada (ThO_2).

As curvas analíticas foram construídas com o emprego de padrões sintéticos. Os pontos da curva correspondem à média aritmética de seis valores de intensidades, obtidas por meio da excitação de seis eletrodos de um mesmo padrão. Foram selecionadas as melhores linhas espectrais dos elementos

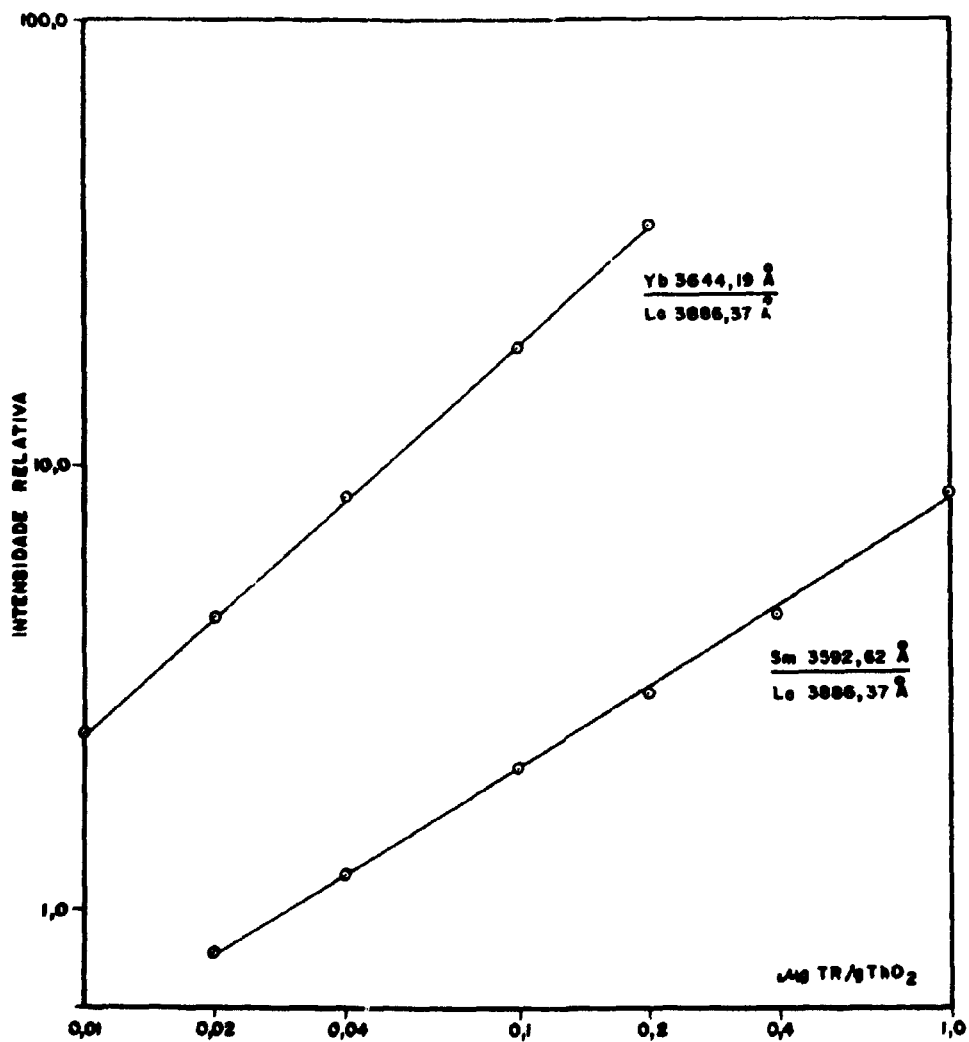


Figura 10 - Curvas de trabalho para os elementos: Itérbio e Samário

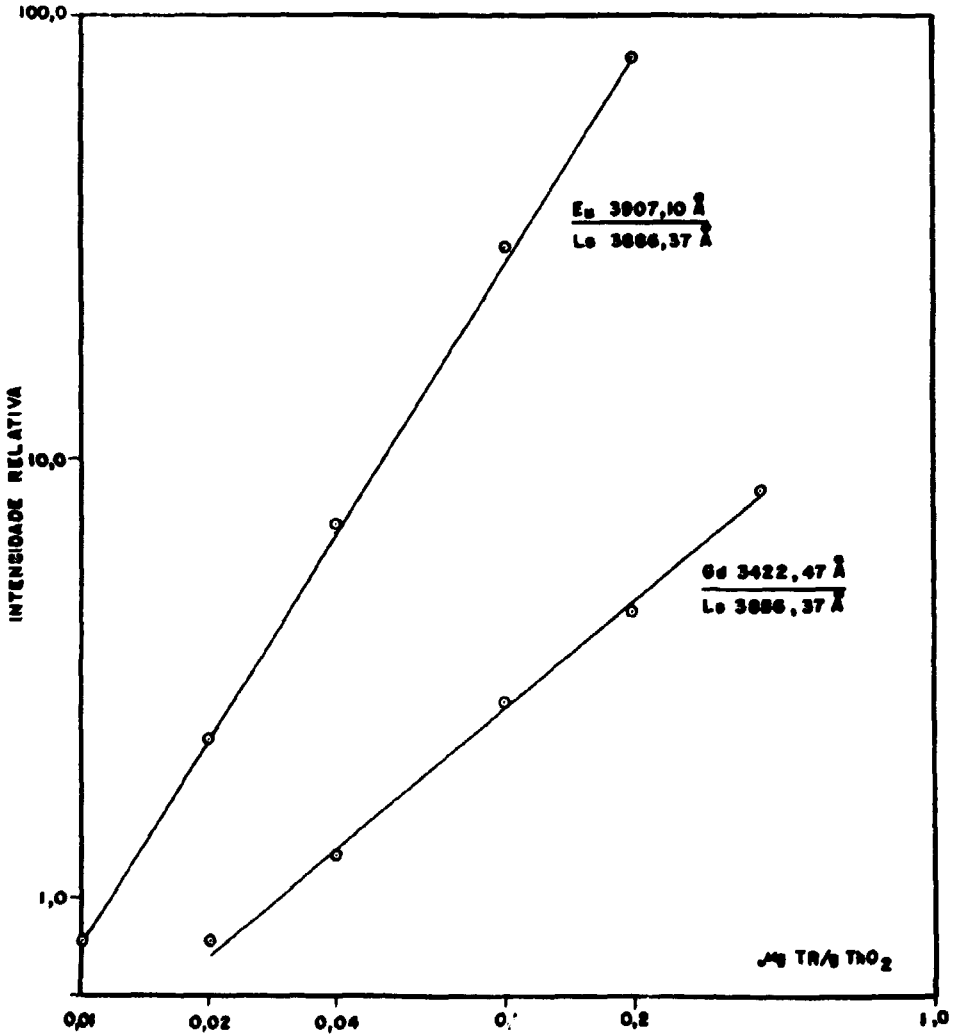


Figura 11 — Curvas de trabalho para os elementos: Európio e Gadolínio

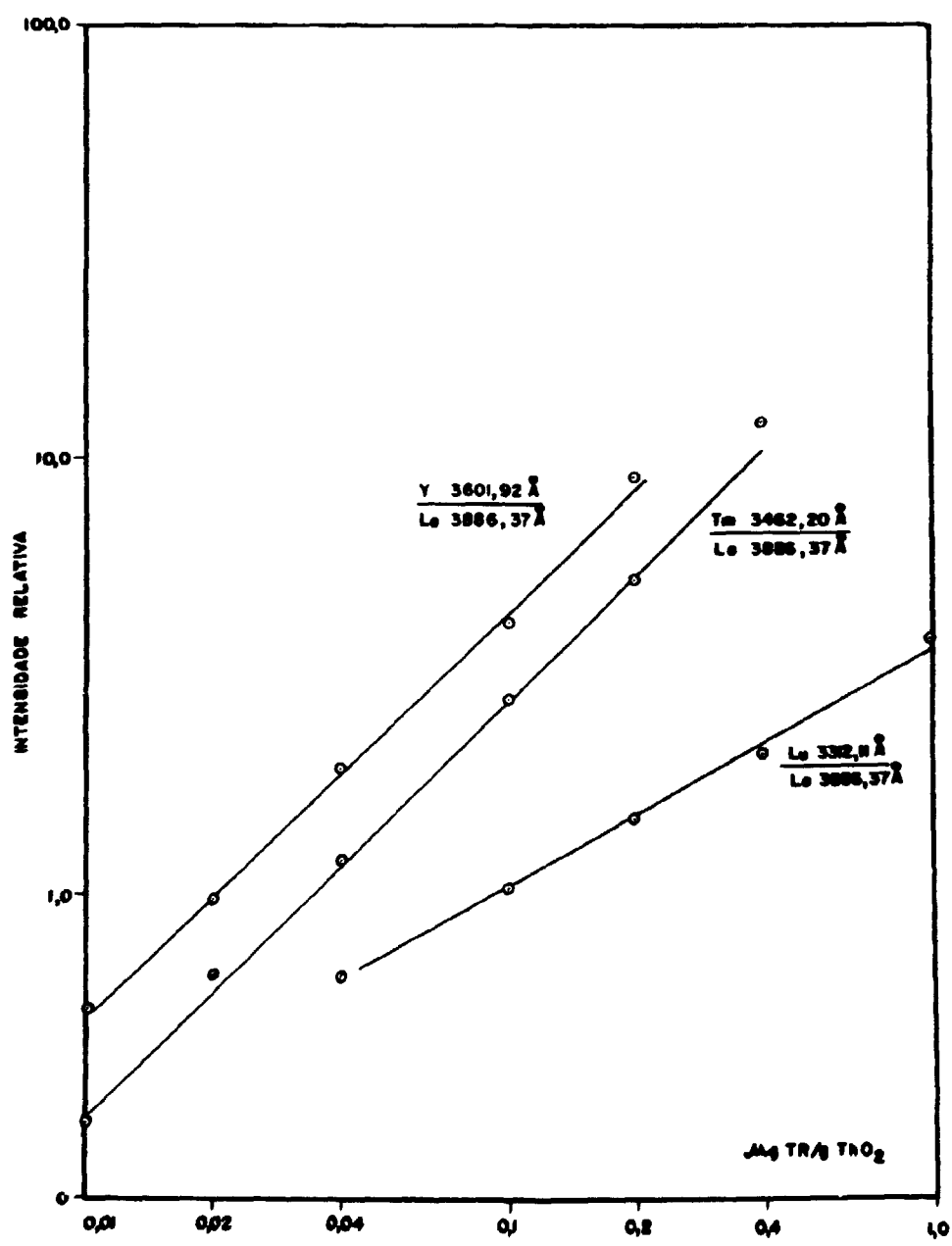


Figura 12 - Curvas de trabalho para os elementos: Ítrio, Túlio e Lutécio

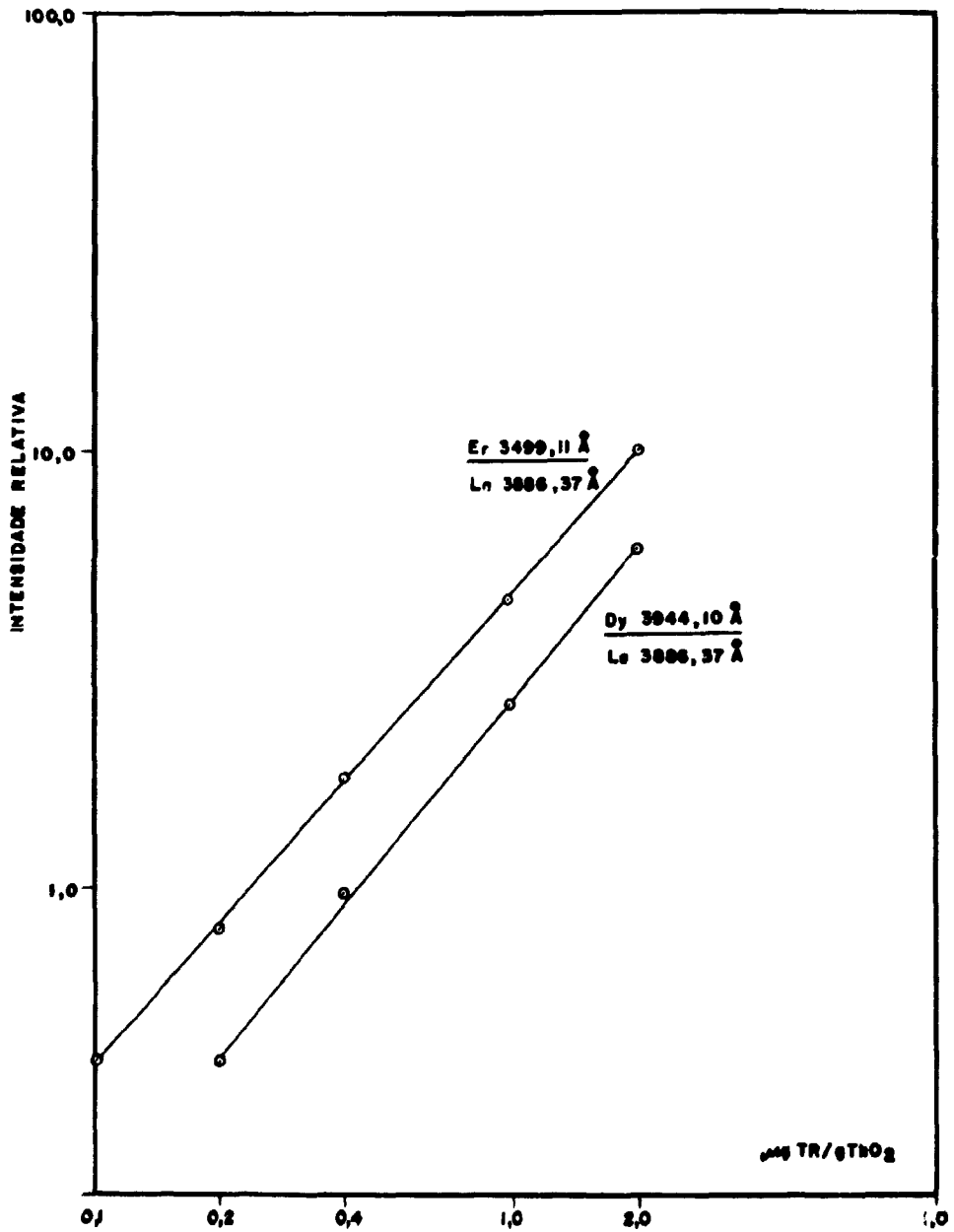


Figura 13 — Curvas de trabalho para os elementos: Érbio e Disprósio

lantanídicos dentre aquelas que apresentaram o mínimo de interferência e a melhor relação de intensidade da linha-fundo. A emulsão fotográfica (SA-1) foi calibrada em duas regiões do espectro de ferro. Para alguns elementos lantanídicos, como Ce, Nd, Tb e Ho não foi possível atingir o nível de sensibilidade desejada; portanto estes elementos não foram analisados quantitativamente por este método.

Tabela VII

Determinação Espectrográfica de TR em Tório. Intervalo Útil do Teor das TR Em ThO₂, com e sem o Emprego de Pré-Concentração.

Elemento	Método indireto μ TR/g ThO ₂	Método direto μ TR/g ThO ₂
Eu	0,01 – 0,20	2,5 – 50,0
Gd	0,02 – 0,40	5,0 – 100,0
Sm	0,02 – 1,00	5,0 – 250,0
Dy	0,20 – 2,00	50,0 – 500,0
Yb	0,01 – 0,40	2,5 – 50,0
Y	0,01 – 0,20	2,5 – 50,0
Tm	0,01 – 0,40	2,5 – 100,0
Er	0,10 – 2,00	25,0 – 500,0
Lu	0,04 – 1,00	10,0 – 250,0

11.1 – PRECISÃO DO MÉTODO E LIMITE DE DETECÇÃO

A precisão do método espectrográfico foi calculada em termos de coeficiente de variação, correspondente a um ponto médio das curvas analíticas consideradas.

O coeficiente de variação, o desvio padrão e o desvio padrão relativo foram calculados e relacionados na tabela VIII. Utilizaram-se os resultados obtidos por meio de queimas de 18 eletrodos de de um mesmo padrão sintético.

Tabela VIII

Precisão do Método Espectrográfico
Resultados de Dezoito Determinações para cada Elemento

Elementos	Desvio Padrão (S)	Coef. Variação (J)	Desvio Padrão Relativo
Eu	1,06	0,045	4,5
Gd	2,50	0,048	4,8
Sm	4,60	0,091	9,1
Dy	6,35	0,073	7,3
Yb	2,48	0,103	10,3
Y	3,57	0,067	6,7
Tm	3,65	0,074	7,4
Er	1,34	0,055	5,5
Lu	4,78	0,092	9,2

Os cálculos estáticos que expressam a precisão baseiam-se na suposição de que as observações feitas seguem uma distribuição normal. Para fins práticos é considerada boa quando apresenta coeficiente percentual entre 15 a 20%. Como pode ser observado, o método proposto apresenta precisão razoável, dentro dos limites requeridos, quando se trata de análise de traços.

Os limites de detecção para todos os lantanídeos foram calculados; eles expressam o valor da massa (micrograma) de cada elemento lantanídico no eletrodo, referente ao menor ponto da curva analítica. Na tabela XIX compara-se o limite de detecção para cada elemento, calculado no presente trabalho, com os limites apresentados por outros trabalhos.

Tabela XIX

Comparação do Limite de Detecção das Terras Raras em Tório. (Microgramas).

Elemento	Presente trabalho	Ref. 8	Ref. 11	Ref. 21	Ref. 26	Ref. 29
Eu	0,05	0,50	0,02	0,01	0,10	0,40
Gd	0,10	0,50	0,20	0,10	0,10	0,40
Sm	0,10	0,50	1,00	0,10	0,10	1,00
Dy	0,10	0,50	0,02	0,10	0,20	1,00
Yb	0,05	0,10	0,02	0,10	0,10	
Y	0,10		0,20			
Tm	0,05				0,20	
Er	0,10	0,05	0,50	0,50	0,30	1,00
Lu	0,20			0,10	0,10	

11.2 – APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método aqui apresentado foi idealizado para ser aplicado na determinação de traços de lantanídeos como contaminantes do nitrato de tório de elevada pureza, preparado nos laboratórios e na Usina Piloto da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

A primeira aplicação deste método foi a análise de uma amostra de nitrato de tório purificada pelo Grupo de Tório CEQ-IEA, a partir do concentrado de hidroxicarbonato de tório proveniente da industrialização da monazita brasileira (USAM, São Paulo). Os resultados da análise estão na tabela XX.

Tabela XX

Determinação Espectroquímica de Lantanídeos em uma Amostra de Nitrato de Tório Produzido na Usina Piloto de Purificação de Tório, CEQ-IEA.

Elementos	$\mu\text{g Ln/g ThO}$
Eu	0,015
Gd	0,030
Sm	0,150
Dy	0,200
Yb	0,015
Y	0,015
Lu	0,060
Tm	0,015
Er	0,015

11.3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método aqui apresentado permite o controle da pureza em relação aos elementos lantanídicos no tório produzido para uso como combustível nuclear, consistindo em uma ferramenta analítica valiosa para acompanhar com relativa rapidez as diversas fases de produção de tório.

O método apresenta sensibilidade satisfatória, sendo possível atingir, para alguns elementos lantanídicos, limite de detecção de até 0,05 μg (tabela XIX). Os limites calculados para os lantanídeos são comparáveis aos demais trabalhos encontrados na literatura (tabela XIX). Os limites satisfazem plenamente as exigências requeridas para um controle de impurezas ao nível de traços.

A precisão do método é boa, variando entre 4 a 10% para a maioria dos elementos (tabela VIII). A exatidão do método pode ser vista na tabela IV e pode ser considerada satisfatória.

É possível melhorar a sensibilidade do método empregando maior massa de amostra (nitrato de tório) para a separação química, aumentando deste modo, o fator de enriquecimento.

ABSTRACT

A method for spectrographic determination of Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm and Lu in thorium compounds has been developed. Sensibilities of 0,01 μg rare earths/g ThO_2 were achieved.

The rare earth elements were chromatographically separated in a nitric acid-ether-cellulose system. The solvent mixture was prepared by dissolving 11% of concentrated nitric acid in ether. The method is based upon the sorption of the rare earths on activated cellulose, the elements being eluted together with 0,01 M HNO_3 . The retention of the $^{152,154}\text{Eu}$ used as tracer was 99,4%. The other elements showed recoveries varying from 95 to 99%.

A direct carrier distillation procedure for the spectrochemical determination of the mentioned elements was used. Several concentrations of silver chloride were used to study the volatility behavior of the rare earths. 2% AgCl was added to the matrix as definite carrier, being lanthanum selected as internal standard. The average coefficient of variation for this method was 4,7%

+ -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL 754, do Curso de Pós-Graduação, do Instituto de Química - USP).
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. *Methods for emission spectrochemical analysis* 3 ed Philadelphia, 1960.
3. AVNI, R. & BOUKOBZA, A. Direct method (cathode region) for The spectrochemical determination of rare earths in uranium, thorium and zirconium matrices. *Spectrochim. Acta B*, Berlin, **24**: 515-31, 1969.
4. BLACKMORE, R. H. et alii. *Distribution of rare-earth tracers between aqueous and tributyl phosphate diluent phases: final report* Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst. Jun. 1952 (BMI-261).
5. BRILL, K. et alii. *Métodos analíticos para controle do processamento químico do urânio e tório*. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisa, Jul 1959. (LPO 2).
6. CALKINS, et alii. *Final report on recovery of thorium and uranium from monazite sand*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Sep. 1950 (BMI - 243A).
7. CARTER, J. A. Determination of traces of certain rare earths in uranium compounds by ion exchange and spectrography. *Appl Spectrosc*, New York, **14**(2):50-2, 1960.
8. CENTER, E. J. et alii. *The determination of rare earths in thorium*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, May 1952. (BMI-260)
9. CUMMINGS, T. F. & KORKISCH, J. Anion-exchange separation of Thorium from the rare earths in an acetone-hydrochloric acid medium. *Anal. Chim. Acta*, New York, **40**:520-3, 1968.

10. DANON, J Separation of thorium and rare earth elements in nitric acid media by anion exchange. *J Inorg nucl Chem*, London, 5:237-9, 1958
11. DEPPE, A L *Aplicação da técnica da destilação fracionada com carreador na determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos e ítrio em matriz de óxido de tório*. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado)
12. FARIS, J. P. & BUCHANAN, R. F. *Some applications of anion exchange spectrographic procedures in a nitric acid medium*. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology: 4th conference, Gatlinburg, Tenn. Oct. 12-14, 1960. Oak Ridge National Lab., 1261. p.185-94 (TID-7606).
13. FASSEL, V. A. e alii. Conducting briquet technique of spectrographic analysis (paper read at the Pittsburgh conference on analytical Chemistry and applied spectroscopy, March 5 to 7, 1952). *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 24:606, 1952
14. FASSEL, V. A. et alii. Quantitative spectrographic analysis of rare earth elements. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1010-4, 1955.
15. FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:418-22, 1958
16. GORDON, L. et alii. Concentration of microgram amounts of rare earths in thorium: precipitation and ion exchange procedures. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:1476-9, 1956
17. GRAMPUROHIT, S. V. e alii. *Spectrographic determination of Ce, Pr, and Nd in La₂O₃*. Trombay, Atomic Energy Establishment 1964 (AEET/Spec 16).
18. GUPTA, S. S. & MUKERJEE, D. Chromatographic separation of rare earths and uranium from thorium. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 213:38-9, 1965
19. HETTEL, H. J. & FASSEL, V. A. Quantitative separation of small amounts of rare earths from thorium, uranium and zirconium by ion exchange. Ames, Iowa, Iowa State College, Dec. 1956 (ISC-851). (Microficha)
20. JOSHI, B. D. & PATEL, B. M. *Chemical separation and spectrographic determination of trace amounts of rare earth elements in uranium*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970. (BARC-517).
21. JOSHI, B. D. & PATEL, B. M. *Spectrochemical determination of some rare earths in uranium using lithium fluoride-silver chloride carrier*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1969. (BARC-441)
22. KEMBER, N. F. United Kingdom Department of Atomic Energy (Ministry of Supply) Rept. CRL-AE 23; reissued by Technical Information Division, U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn. apud FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:422, 1958
23. LERNER, M. W. & PETRETIC, G. J. Separation of rare earths from thorium nitrate. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:227-9, 1956
24. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972 (Dissertação de Mestrado)

25. MYKYTIUK, A. et alii. Direct determination of small quantities of rare earth and yttrium oxides in thoria by emission spectroscopy *Talanta*, London, 13:175-84, 1966
26. NELMS, J R & VOGEL, R S Direct spectrometric determination of Dy, Eu, Gd and Sm in high-purity thorium dioxide *Appl Spectrosc*, New York, 21:242-5, 1967
27. RADWAN, Z et alii Spectrographic determination of trace amounts of rare earths. 1 Analysis of lanthanum and yttrium by the powder sifting method. *Appl. Spectrosc.*, New York, 17:1-5, 1963.
28. STRELOW, F. W. E Separation of thorium from rare earths, zirconium, and other elements by cation exchange chromatography *Analyt Chem*, Easton, Pa., 31:1201-3, 1959.
29. WRAY, L W Determination of rare earth impurities in thorium by spectrographic methods. Chalk River, Ont National Research Council of Canada, Atomic Energy Project, Aug 1957 (CRDC-742)

