

BR8818958

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO A
DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM ÓXIDOS DE TERRAS
RARAS PRODUZIDOS NO IPEN - CNEN/SP**

Mitiko Seiki e Luciana de Oliveira Lélis

PUBLICAÇÃO IPEN 173

JULHO/1988

SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE
IMPUREZAS EM ÓXIDOS DE TERRAS RARAS PRODUZIDOS NO IPEN-CNEN/SP**

Mitiko Saiki e Luciana de Oliveira Lélis

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 11.10

**ACTIVATION ANALYSIS
BRAZILIAN CNEN
CERIUM OXIDES
GADOLINIUM OXIDES
IMPURITIES
INTERFERENCE
LANTHANUM OXIDES
NEODYMIUM OXIDES
PRASEODYMIUM OXIDES
RARE EARTH COMPOUNDS
SAMARIUM OXIDES**

IPEN - Doc - 3040

Aprovado para publicação em 05.07.88

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS
EM ÓXIDOS DE TERRAS RARAS PRODUZIDOS NO IPEN-CNEN/SP *

Mitiko Saiki e Luciana de Oliveira Lellis

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, um método para determinar elementos traços em amostras de óxidos de terras raras de alta pureza. O método consiste na aplicação da análise por ativação com nêutrons instrumental.

Apresenta-se os resultados obtidos nas análises de impurezas em La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Gd_2O_3 produzidos no IPEN-CNEN/SP.

Faz-se também um estudo detalhado das possíveis interferências encontradas na análise por ativação com nêutrons das amostras acima mencionadas. Para traços de impurezas não detectados são determinados os valores dos limites de detecção quantitativa.

APPLICATION OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS TO THE DETERMINATION OF
IMPURITIES IN RARE EARTH OXIDES PRODUCED AT IPEN-CNEN/SP

ABSTRACT

This paper describes a method for trace analysis in high purity rare earth oxides. This method is an application of instrumental neutron activation analysis.

The results of analysis obtained in La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Gd_2O_3 produced at IPEN-CNEN/SP are presented.

A detailed study of the possible interference found in the neutron activation of these materials is also made.

The sensitivity of the method is determined for trace impurities not detected in each sample.

INTRODUÇÃO

As determinações de impurezas em óxidos de terras raras têm despertado grande interesse na química analítica devido às importantes aplicações desses materiais nos diversos ramos da indústria moderna⁽¹⁾. A caracterização desses materiais quanto ao nível de impurezas tem se tornado indispensável no controle analítico de sua produção e para a sua comercialização.

(*) Trabalho a ser apresentado na 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência no período de 10 a 16 de julho de 1988 (Universidade de São Paulo - SP).

Por outro lado, por ser exigido um grau de pureza cada vez maior desses materiais em vista dos fins a que se destinam, métodos analíticos aprimorados são requeridos para a análise no sentido de aumentar a sensibilidade de detecção das impurezas presentes. Uma breve revisão sobre os métodos empregados no controle analítico da produção de terras raras foi apresentada por Shmanenkova⁽²⁾.

O método de análise por ativação com nêutrons tem sido considerado como um dos poucos métodos capaz de determinar impurezas ao nível de traços nesses materiais. Devido principalmente à sua alta sensibilidade de detecção e à possibilidade de uma determinação simultânea de vários elementos, essa técnica tem sido aplicada na análise de materiais de alta pureza por vários pesquisadores⁽³⁻⁶⁾.

Um dos problemas que surge na análise por ativação instrumental de materiais de alta pureza é o da interferência da matriz requerendo muitas vezes uma separação química das impurezas do elemento constituinte da matriz.

No presente trabalho para evitar o problema da interferência devido à alta atividade induzida pela matriz são definidas as condições adequadas para irradiação e contagem, para cada tipo de amostra.

Os óxidos de terras raras analisados foram: óxidos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário e gadolínio. Esses óxidos de terras raras foram purificados no Departamento de Metalurgia do IPEN-CNEN São Paulo pelo método de troca iônica^(7,8).

Foram também determinados os valores dos limites de determinação quantitativa dos elementos lantanídicos não detectados nas amostras acima mencionadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das soluções padrões

Foram utilizados o La_2O_3 (pureza 99,9%) e CeO_2 (pureza maior que 99%) de procedência "The British Drug Houses Limited" e os demais óxidos de terras raras e o óxido de tório foram de grau espectrograficamente puro de procedência "Johnson Mattheys Chemicals Limited". Antes da pesagem esses óxidos foram colocados numa mufla a 800 °C por duas horas.

As soluções padrões de terras raras foram preparadas dissolvendo

os seus óxidos com ácido nítrico diluído, a quente. Somente na dissolução do CeO_2 e ThO_2 foi utilizada uma mistura de ácidos concentrados (0,5 ml de cada um dos ácidos fluorídrico, nítrico e clorídrico). Após a dissolução, as soluções foram levadas à secar em banho de areia e os sais resultantes foram dissolvidos com água destilada e levados a volume de 25 ml. A concentração de cada elemento nas soluções estoques foi de 1 mg/ml. As soluções estoques foram diluídas para preparo de solução padrão mista, contendo uma mistura de 3 a 10 elementos.

Alíquotas de 50 a 250 μ l das soluções padrões mistas foram pipetadas em cápsulas de polietileno e secadas com auxílio de uma lâmpada de raios infravermelhos. Nas condições experimentais do presente trabalho não foram detectadas as impurezas de terras raras nas cápsulas de polietileno utilizadas como recipiente para irradiação.

A massa de cada elemento no padrão variou de 0,5 a 50 μ g.

PROCEDIMENTO

As amostras de óxido de terras raras fornecidas na forma de pó foram guardadas num dessecador sob vácuo. Para irradiação as amostras foram pesadas em cápsula de polietileno com cerca de 1 cm de diâmetro.

As irradiações foram feitas no reator IEA-R1 sob um fluxo de nêutrons da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} . As demais condições empregadas na análise de cada uma das amostras são apresentadas na Tabela 1.

Após a irradiação, as cápsulas foram limpas externamente com algodão embebido em álcool etílico e depois colocadas em tubos de plástico para a contagem.

As contagens foram realizadas no detetor de Ge(Li) ligado a um analisador de raios gama de 4096 canais da marca Ortec modelo 6240B. A resolução do detetor usado foi de 2,7 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . As energias dos raios gama e as meias vidas dos radioisótopos utilizados no presente trabalho são apresentadas na Tabela 2. Os tempos de contagens das amostras e padrões variaram entre 2000 e 50 000 segundos.

Para os elementos não detectados em cada uma das amostras foram determinados os valores de limite de determinação quantitativa, de acordo com o critério de Currie⁽⁹⁾.

TABELA 1 - Condições Experimentais Utilizadas na Análise de Óxido de Terras Raras

Amostra	Massa da Amostra (mg)	Tempo de Irradiação (h)	Tempo de Resfriamento (d)	Radioisótopos Identificados
La ₂ O ₃	30	8	10	¹⁵³ Sm
	100	8	45	¹⁴¹ Ce, ¹⁴⁷ Nd, ¹⁵² Eu, ¹⁶⁹ Yb, ⁴⁶ Sc, ²³³ Pa(Th)
CeO ₂	20	0,5	1	^{152m} Eu
	20	8	30	¹⁴⁷ Nd, ¹⁵² Eu, ¹⁷⁷ Lu
Pr ₆ O ₁₁	100	8	2	¹⁵³ Sm
			45	¹⁴¹ Ce, ¹⁴⁷ Nd, ¹⁵² Eu, ¹⁶⁰ Tb, ¹⁶⁹ Yb, ⁴⁶ Sc, ²³³ Pa(Th)
Nd ₂ O ₃	50 a 100	0,5	1	¹⁴² Pr
		8	25	¹⁵² Eu, ¹⁶⁰ Tb
Sm ₂ O ₃	10	0,5	1	^{152m} Eu
	30	8	30	¹⁴¹ Ce, ¹⁴⁷ Nd, ¹⁵² Eu, ¹⁷⁷ Lu
Gd ₂ O ₃	10	0,5	1	^{152m} Eu
		8	40	¹⁵² Eu

TABELA 2 - Radioisótopos Utilizados no Presente Trabalho com as suas Respectivas Meias Vidas e Energias dos Raios Gama(a)

Elemento	Radioisótopo Medido	Meia Vida	Energia dos Raios Gama keV
La	^{140}La	40,27 h	815 ; 1595,5
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4
Pr	^{142}Pr	19,2 h	1575,5
Nd	^{147}Nd	11,1 d	91,4 ; 531
Sm	^{153}Sm	47,1 d	103,2
Eu	^{152m}Eu	9,35 h	841,6
	^{152}Eu	12,2 a	1047
Gd	^{153}Gd	236 d	97,5
Tb	^{160}Tb	73 d	879,4
Tm	^{170}Tm	129 d	84,4
Yb	^{169}Yb	30,6 d	197,8 ; 177,0
Lu	^{177}Lu	6,75 d	208,4
Sc	^{46}Sc	83,9 d	889,4
Th	^{233}Pa	27,0 d	311,8

(a) Dados tirados da referência: F.Adams, R.Dams - J.Radioanal.Chem. 3 (1969) 99-125.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estabelecer as condições adequadas para a análise por ativação dos óxidos de terras raras foram examinados os vários fatores que influem na dosagem de traços de impurezas neles presentes.

Para evitar as interferências causadas pela alta atividade induzida pelo elemento constituinte da matriz as amostras foram irradiadas por dois períodos diferentes e medidas em diferentes tempos de resfriamento. Conforme mostra a Tabela 1 as irradiações curtas de 0,5 h foram úteis para análise de Pr em Nd_2O_3 e análise de Eu nas amostras de Gd_2O_3 , Sm_2O_3 e CeO_2 pela medida da energia dos raios gama de 841 keV do ^{152m}Eu . Por outro lado verificou-se que ativações das amostras por um período superior a 8 horas sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} n cm^{-2} s^{-1}$ tornam impraticável uma análise puramente instrumental, principalmente quando o elemento da matriz forma radioisótopo de meia vida longa. As impurezas de La, Dy, Er e Ho não puderam ser determinadas em várias amostras visto que esses lantanídeos dão origem, respectivamente ^{140}La , ^{165}Dy , ^{171}Er e ^{166}Ho de meias vidas relativamente curtas e a alta atividade da matriz impediu a realização das contagens logo após a irradiação.

Uma vez que os elementos terras raras apresentam alta secção de choque para absorção de nêutrons examinou-se o efeito "sombreamento", isto é, o decréscimo na intensidade de fluxo de nêutrons no interior da amostra, aplicando-se a relação de Reynolds e Mullens⁽¹⁰⁾ dada por:

$$I_{th} = 1 - \frac{\Gamma}{2} (0,923 + \ln \frac{1}{\Gamma}) \quad (1)$$

onde:

I_{th} é o decréscimo do fluxo de nêutrons no interior da amostra

Γ = $nt\sigma$

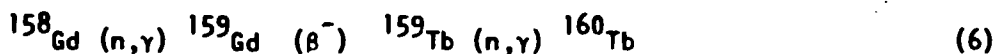
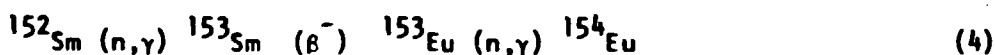
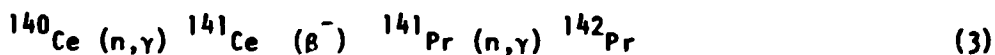
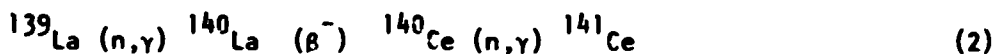
n = densidade atômica (átomos/cm³)

t = espessura (cm)

σ = secção de choque (cm²)

Para que o efeito de sombreamento seja desprezível verificou-se que devem ser irradiadas massas inferiores a 100 mg para as amostras de La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} e Nd_2O_3 . Para as amostras de Sm_2O_3 e Gd_2O_3 devem ser utilizadas massas inferiores a 30 e 10 mg, respectivamente.

Por outro lado nas irradiações de óxidos de terras raras podem ocorrer as seguintes reações de interferência de segunda ordem⁽¹¹⁾:



De acordo com os dados de "concentração aparente" compilados por Beek⁽¹¹⁾ pôde ser considerada desprezível a ocorrência de reações de interferência de segunda ordem nas condições de irradiação de 8 horas e sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Na Tabela 3 estão os resultados das análises de impurezas em La_2O_3 , CeO_2 e Pr_6O_{11} . Para as impurezas não detectadas nas amostras, foram calculados os vapores do limite de determinação segundo o critério de Currie⁽⁹⁾, admitindo um desvio padrão relativamente às contagens igual a 10%. Nas amostras de La_2O_3 e Pr_6O_{11} , além das impurezas de terras raras, determinou-se o elemento tório.

Na Tabela 4, tem-se os resultados para as amostras de Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Gd_2O_3 . Na amostra de Nd_2O_3 somente o Eu pôde ser determinado quantitativamente uma vez que na irradiação do neodímio além dos radioisótopos de ^{147}Nd e ^{149}Nd ocorre formação de ^{149}Pm e ^{151}Pm , que interferem na análise. Ainda na Tabela 4, examinando-se os resultados de limite de determinação, verifica-se que o método apresenta sensibilidades menos favoráveis para a amostra de Gd_2O_3 , o que é justificável tendo em vista que na irradiação desta amostra há formação do radioisótopo ^{153}Gd de meia vida longa de 236 dias e além disso a própria matriz é a mais impura em európio, que apresenta após a irradiação espectro de raios gama bastante complexo.

Nas Tabelas 5 e 6, são apresentados os resultados das análises das amostras de Sm_2O_3 e Nd_2O_3 , respectivamente. Esses óxidos foram obtidos nas diferentes etapas de eluição da resina, no processo de purificação. Esses resultados indicam a fração com a qual pode ser obtido o composto de maior pureza.

TABELA 3 - Resultados das Determinações de Impurezas em Amostras de La_2O_3 , CeO_2 e Pr_6O_{11} , pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons

Amostra / Elementos	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}
Ce	87 \pm 8	(m)	106 \pm 6
Rd	37,7	141	571 \pm 40
Sm	46,7	\leq 29	7,8 \pm 0,8
Eu	1,3 \pm 0,1	0,37 \pm 0,02	0,23 \pm 0,02
Tb	1,3 \pm 0,1	\leq 4,0	0,23 \pm 0,02
Yb	1,7 \pm 0,2	\leq 33	0,43 \pm 0,07
Lu	\leq 1,0	0,41 \pm 0,16	-
Sc	0,17 \pm 0,02	\leq 2,0	0,02
Th	1,50	- (*)	0,083 \pm 0,009

(m) - Elemento constituinte da matriz

(*) - Elemento não detectado e não foi realizado o cálculo do seu limite de detecção

OBS.: Resultados em ppm

TABELA 4 - Resultados das Determinações de Impurezas em Amostras de Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Gd_2O_3 pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons

Amostra Elemento	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3
La	≤ 74	≤ 310	-
Ce	≤ 181	115 ± 6	≤ 2920
Nd	(m)	4137 ± 246	-
Sm	≤ 44	(m)	-
Eu	$0,46 \pm 0,03$	553 ± 26	4900 ± 500
Tb	$\leq 7,0$	≤ 12	≤ 171
Yb	≤ 92	≤ 68	≤ 580
Lu	$\leq 6,0$	$4,4 \pm 0,4$	≤ 2325
Sc	$\leq 2,0$	$\leq 1,7$	≤ 26

(m) - Elemento constituinte da matriz

OBS.: Resultados em ppm

TABELA 5 - Resultados das Determinações de Impurezas em Amostras de Óxido de Samário Coletadas nas Etapas de Eluição da Resina no Processo de Purificação

Elemento	Sm ₂ O ₃ (A)	Sm ₂ O ₃ (B)	Sm ₂ O ₃ (C)	Sm ₂ O ₃ (D)
La	≤ 1600	≤ 850	≤ 1064	≤ 1204
Ce	≤ 367	≤ 19	≤ 23	≤ 20
Nd	≤ 8600	≤ 2600	≤ 2100	≤ 2300
Eu	3161 ± 104	44 ± 2	2,2 ± 0,2	1,18 ± 0,08
Gd	≤ 1986	≤ 774	≤ 699	≤ 763
Tb	≤ 37	≤ 85	≤ 5,4	≤ 5,0
Tm	≤ 87	≤ 79	≤ 75	≤ 78
Yb	≤ 85	≤ 5,0	≤ 9,0	≤ 6,0
Lu	≤ 29	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0
Sc	≤ 5,0	≤ 0,7	≤ 0,9	≤ 0,4

OBS.: Resultados em ppm

TABELA 6 - Resultados das Determinações de Impurezas em Amostras de Óxido de Neodímio Coletadas nas Etapas da Eluição da Resina, no Processo de Purificação

Elemento	Nd ₂ O ₃ FR09	Nd ₂ O ₃ FR10	Nd ₂ O ₃ FR11
La	< 8,0	≤ 8,7	9 ± 1
Ce	< 19	5,3 ± 0,6	10 ± 1
Pr	562 ± 4	2924 ± 50	4278 ± 57
Sm	< 12	≤ 14,1	< 13,3
Eu	0,07 ± 0,01	0,31 ± 0,07	0,15 ± 0,02
Tb	0,16 ± 0,01	≤ 2,0	< 41
Yb	< 5,4	≤ 10	< 32
Lu	< 81	≤ 95	< 399
Sc	< 0,4	≤ 1,3	≤ 67

OBS.: Resultados em ppm

Quanto à precisão dos resultados, verifica-se que para a maioria das impurezas analisadas os desvios padrões relativos são, em geral, inferiores a 11%, considerados aceitáveis quando se trata de análises de traços. Os resultados menos satisfatórios foram obtidos para os elementos Nd e Lu na amostra de CeO_2 , Yb na amostra de Pr_6O_{11} (Tabela 3) e Eu na amostra de Nd_2O_3 FR10 (Tabela 6). Em todos esses casos, a baixa taxa de contagem dos radioisótopos correspondentes foi em grande parte responsável pelos desvios encontrados.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. A. Abrão, Dr. J.O.A. Paschoal e M.Sc. C.A. da Silva Queiroz do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN-CNEN/SP, por terem gentilmente cedido os óxidos de terras raras. A FAPESP pela bolsa de Iniciação Científica concedida a bolsista L.O.L. Trabalho parcialmente financiado pela FINEP.

REFERÊNCIAS

1. ZINNER, L.B. Produção e Aplicações de Terras Raras. Um Campo Pouco Explorado no Brasil. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, Publicação ACIESP 36, 1: 110-50, 1982.
2. SHMANENKOVA, G.I. Analytical Monitoring Methods in Rare-Earth Production (Review). The J. Ind. Labor. (USA), 47 (9): 15-29, 1981.
3. KUBOTA, M. Separation of Rare Earths by Ion-Exchange Method. Determination of Impurities in High-Purity Rare Oxides. J. Radioanal. Chem. 23: 73-82, 1974.
4. ALIMARIN, I.P.; MIKLISHANSKII, YAKOVLEV, Yu. V. Neutron Activation Analysis of Rare Earth Impurities in Europium Oxide. J. Radioanal. Chem. 4: 75-80, 1970.
5. KUBOTA, M. Activation Analysis of Gadolinium Impurity in High Purity Europium Oxide. J. Nucl. Sci. and Technol. 38 (8) 449-453, 1976.
6. DYBCZYŃSKI, R.; STERLIŃSKI, S.; GOLIAN C. Neutron Activation Determination of Lanthanum in Praseodymium Oxide Near the Detection Limit. Comparison of Various Procedures. J. Radioanal. Chem. 16: 105-14, 1973.

7. UMEDA, K.; ABRÃO A. Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação fraçãoada com uréia e troca iônica. Publicação IEA 395, 1975.
8. SILVA, C.A.Q. da.; ABRÃO, A. Conditions for the Ion-Exchange Separation of Gadolinium and Samarium from Mixed Rare Earth Carbonates. Publ. ACIESP, 1986. Simp. Anu. ACIESP, 10th, 1985, Vol. 1 page 33-49.
9. CURRIE, L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Anal. Chem. 40 (3): 586-93, 1968.
10. REYNOLDS, S.A.; MULLINS, W.T. Neutron Flux Perturbation In Activation Analysis. Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 44: 421-5 1963.
11. BEECK, J.P. Op de. A Compilation of Second Order Reaction Interferences. J. Radioanal. Chem. 4: 137-55, 1970.