

CNEN/SP

ipen *Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares*

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUNS ELEMENTOS
LANTANÍDICOS E HÁFNIO EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 89

NOVEMBRO/1985

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUNS ELEMENTOS
LANTANÍDICOS E HÁFNIO EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 11 10

ALUMINIUM OXIDES
EMISSION SPECTROSCOPY
HAFNIUM
RARE EARTHS

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUNS ELEMENTOS LANTANÍDICOS E HÁFNIO EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação de elementos lantanídicos e háfnio em óxido de alumínio sendo Gd, Sm, Eu e Dy os lantanídios analisados.

As amostras de referência são preparadas em uma matriz de óxido de alumínio pela técnica convencional de homogeneização de sólidos. Para a determinação dos lantanídios as amostras são misturadas com AgCl e grafita contendo 0,5% La_2O_3 na proporção 5:5:1 em massa respectivamente. O lantânio é utilizado como padrão interno. Faz-se a excitação do material em um arco de corrente contínua em uma atmosfera de argônio e oxigênio. Para a determinação do háfnio excita-se a mistura amostra de óxido de alumínio, óxido de germânio e grafita com 0,5% La_2O_3 na proporção 4:3:3 em massa respectivamente. A faixa de determinação situa-se de 50-100 a 1000 $\mu\text{g/g}$.

A precisão do método representada pelo desvio padrão relativo situa-se entre 11 e 31%. Compararam-se os resultados das análises de uma amostra por fluorescência de raios X e por espectrografia de emissão.

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF SOME LANTHANIDES AND HAFNIUM IN ALUMINUM OXIDE

ABSTRACT

A spectrographic method for the determination of Gd, Sm, Eu, Dy and Hf in aluminum oxide is described.

Reference samples are prepared by the dry mixing technique in an aluminum oxide base. For the determination of lanthanides the sample is mixed with AgCl and graphite containing 0,5% La_2O_3 in the ratio 5:5:1 respectively. The material is excited in a dc arc under an argon-oxygen atmosphere. For the determination of hafnium the aluminum oxide is mixed with germanium oxide and graphite containing 0,5% La_2O_3 in the ratio 4:3:3 respectively. Lanthanum has been used as internal standard in both cases.

The determinations cover the range from 50-100 to 1000 $\mu\text{g/g}$ and the precision varies from 11 to 31% for the different elements. The analytical results for an aluminum oxide sample submitted to an X ray fluorescence analysis and to the proposed spectrographic method have been compared.

1 INTRODUÇÃO

O grande interesse do emprego do óxido de alumínio em vários campos tecnológicos se deve principalmente às suas propriedades. No campo da eletrônica, por exemplo, a alumina cerâmica é im-

portante devido a sua forte resistência mecânica e dielétrica resistividade alta baixa perda dielétrica e também por manter suas propriedades químicas estáveis numa larga variação de temperatura

No campo da energia nuclear o óxido de alumínio vem adquirindo um interesse crescente. Nessa área as microesferas de Al_2O_3 estão sendo empregadas no caroço do reator por exemplo como espaçador dentro do combustível veneno queimável ou barras de controle.

Nos diversos campos em que o óxido de alumínio é empregado necessita-se de um material livre de impurezas. No campo nuclear as principais impurezas que devem ser controladas estão mencionadas na Tabela I juntamente com os limites máximos permitidos e estabelecidos pela ASTM⁽¹⁾. As microesferas obtidas pela mistura de óxido de alumínio com carbeto de boro também são usadas em barras absorvedoras de neutrons no caroço do reator.

Tabela I

Especificação de Pureza do Al_2O_3 para Aplicação Nuclear Segundo as Normas da ASTM⁽¹⁾

IMPUREZA	TEOR MÁXIMO PERMITIDO
	% (MASSA)
Si	2
Fe Cr Ni	0.6
Mg	1
Na	0.2
Ca	0.3
	MICROESFERA DE ALUMINIO
	($\mu g/g$)
Hf	200
F	50
F Cl I Br	100
Gd	100
Sm	100
Eu	100
Dy	200

Encontram-se na literatura diversas técnicas para a determinação de lantanídeos em óxido de alumínio. Ishizuka⁽⁴⁾ utiliza a espectrometria de massa iônica secundária para esse fim alcançando limites de detecção que variam de 0.02 a 0.3 $\mu g/g$ de óxido de alumínio e desvio padrão relativo entre 2.3 e 6.9%. Takashina e colaboradores⁽⁶⁾ empregam a fluorescência de raios X realizando inicialmente uma coprecipitação dos elementos lantanídeos. Os limites alcançados abrangem a faixa de 0.05 a 10 ppm e a reprodutibilidade é de 5 a 10%.

Boix e colaboradores⁽²⁾ desenvolveram um método por fluorescência de raios X para a análise de uma série de materiais inclusive Al_2O_3 onde determina entre outras impurezas o háfnio com uma precisão de 1%. Kileen⁽⁵⁾ determina por espectrografia de emissão trinta e nove impurezas em alumínio metálico convertido a óxido de alumínio o limite de detecção para o háfnio é de 50 $\mu g/g$ em alumínio metálico.

O presente trabalho desenvolvido para fins nucleares descreve um método espectrográfico para a determinação dos elementos Gd Sm Eu Dy e Hf As impurezas Si Fe Mg Cr Ni Na Ca e B podem ser analisadas segundo outro procedimento desenvolvido pelo mesmo autor⁽³⁾

A espectrografia de emissão é considerada uma técnica rápida onde os elementos podem ser analisados simultaneamente necessitando-se de uma pequena quantidade da amostra

II PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

Espectrografo de Emissão Montagem Ebert da Jarrell Ash de 3.4 m equipado com retículo de difração de 590 linhas/mm com dispersão linear recíproca de 0.24 nm/mm do espectro de segunda ordem

Fonte de Excitação Modelo Jarrell Ash Standard Versource

Microfotômetro Microfotômetro comparador da Jarrell Ash sem registrador

Fotoprocessador Modelo da Jarrell Ash com controle termostático

Filtro Óptico Modelo 16 830 da Jarrell Ash com sete escalões de transmitância (100 82.3 42.1 27.7 18.1 11.9 e 7.5%)

Misturador/Triturador Mecânico Wig L Bug da Crescent Dental MFG Co

Reagentes Eletrodos e Outros Materiais

Eu₂O₃ Dy₂O₃ Sm₂O₃ Gd₂O₃ La₂O₃ Nd₂O₃ e HfO₂ pureza espectrográfica procedência Johnson Matthey Chemicals Ltd

Al₂O₃ pureza analítica procedência J T Baker

GeO₂ pureza analítica procedência Suíça Fluka AG Buchs SG

Grafite em pó pureza espectrográfica grau SP 2 Union Carbide Co

Gelatina pureza analítica Merck

Eletrodos

AGKSP L 4031 - dimensões 6.14 mm de diâmetro externo cratera com 4.75 mm de diâmetro e 1.59 mm de profundidade

Tipo A confeccionado no próprio laboratório com barras de grafite grau AGKSP da Union Carbide Co 6.15 mm de diâmetro externo cratera com 4.15 mm de diâmetro e 3.75 mm de profundidade

Catodo e Suporte AGKSP L 3803 com 3 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento

Mistura Gasosa mistura especial industrial composta de 80% de argônio e 20% de oxigênio procedência Oxigenio do Brasil S/A

Preparação das Amostras de Referência

Preparou-se uma série de amostras de referência (1000 500 200 100 e 50 $\mu\text{g/g}$) por diluições sucessivas com Al_2O_3 de pureza analítica de uma amostra concentrada contendo 1% em massa de cada impureza considerada. Os compostos Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , HfO_2 de pureza espectrográfica foram misturados em quantidades adequadas com Al_2O_3 e homogeneizados em almofariz de ágata por uma hora para obtenção dessa amostra concentrada. As demais amostras de referência da série foram homogeneizadas durante trinta minutos em um misturador triturador mecânico.

Misturas Tampão Técnicas Ensaçadas

Devido à natureza refratária dos elementos lanthanídicos os ensaios foram direcionados para o uso de um eletrodo de grafita de cratera pouco profunda do tipo Scribner Mullin (AGKSP L 4031). Como tampão espectrográfico empregou-se a grafita em pó (1 g/m³) ou ainda o próprio óxido de alumínio no eletrodo aglutinado com quatro gotas de uma solução de gelatina a 1% (m/v) para evitar a projeção do material durante a excitação e finalmente recoberto com grafita em pó. Ensaíram-se o uso do padrão interno (neodímio e lantânio) o emprego de diferentes cargas no eletrodo além de tempos diversos de excitação.

Além do eletrodo anterior que permite acomodar massas da ordem de 10–15 mg ensaiou-se um outro tipo de eletrodo de grafita (tipo A) confeccionado no próprio laboratório com cratera mais profunda permitindo o uso de cargas de 30–50 mg de amostra aproximadamente. Nos ensaios realizados para ambos os tipos de eletrodos empregou-se a amostra de referência 500 $\mu\text{g/g}$. O estudo com tampões espectroquímicos e o eletrodo tipo A comportou a mistura da amostra com óxido de germânio e grafita nas seguintes proporções respectivamente 3:2:4 3:1:2 2:1:1 1:1:1 4:3:3 3:2:1 3:4:2 e 2:2:1.

Ensaiou-se também a mistura amostra-grafita na proporção 1:1. O padrão interno (La) foi incorporado a grafita. Empregaram-se massas de 30 e 50 mg no eletrodo correntes de 18 23 25 e 27 ampères e diversos tempos de exposição.

Em outra série de ensaios com o eletrodo tipo A empregaram-se misturas da amostra fluoreto de cobre II amostra-cloreto de prata e amostra-cloreto de prata-grafita com 0,5% La_2O_3 nas proporções 9:1 1:1 e 5:5:1 respectivamente.

Das diversas técnicas ensaiadas a que apresentou melhores resultados principalmente para os elementos lanthanídicos foi a que empregou a mistura amostra-cloreto de prata-grafita com 0,5% de La_2O_3 na proporção em massa 5:5:1 respectivamente. Para a determinação de hênio optou-se pela mistura amostra-óxido de germânio-grafita com 0,5% La_2O_3 na proporção 4:3:3 em massa respectivamente.

Os tempos de exposição foram deduzidos segundo a volatilização dos elementos registrada pela técnica da placa móvel.

Curvas Analíticas

Queimaram-se três séries de eletrodos com as amostras de referência para cada grupo de condições de excitação (Tabela II e III). As raias utilizadas e a faixa útil de determinação para cada elemento encontram-se na Tabela V.

Tabela II

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica dos Elementos Lantanídicos em Óxido de Alumínio

Posição da rede de difração	12.65 abrangendo comprimentos de onda de 310 e 430nm na segunda ordem do espectro
Tempo de pré-exposição	0(zero) segundos
Tempo de exposição	30(trinta) segundos
Corrente	23A arco de corrente contínua estabilizado em 230V
Gas	4 L/min (mistura de gás Argônio (80%) e Oxigênio (20%))
Carga do material no eletrodo	50mg (amostra - AgCl - grafita com 0.5% de La_2O_3 na proporção 5.5:1 respectivamente)
Padrão interno	Lantânio Rara 379.48nm

Tabela III

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica de Hafnio em óxido de Alumínio

Posição da rede de difração	9.50 abrangendo comprimentos de onda de 280 a 340nm na segunda ordem do espectro
Tempo de pré-exposição	0(zero) segundos
Tempo de exposição	60(sessenta) segundos
Corrente	25A arco da corrente contínua estabilizado em 230V
Carga do material no anodo	50mg (amostra óxido de germanio grafita com 0.5% La_2O_3 na proporção 4.3:3 respectivamente)
Padrão interno	Lantânio Rara 334.46nm

Tabela IV

Condições Experimentais Gerais para a Determinação Espectrográfica dos Elementos Lantanídicos e de Háfnio em Óxido de Alumínio

Rede de difração	590 linhas/mm com máscara de 3cm de abertura disposta sobre a rede de difração
Fenda do Espectrografo	10 μ de largura
Distancia entre o catodo e anodo	4mm
Distancia entre os eletrodos e a fenda do espectrografo	50cm
Filtro óptico	2º dente (62.3% de transmitância)
Placas fotograficas	2SA-1 (Kodak)
Revelação	revelador D-19 (Kodak) - 3 minutos a 18°C
Largura da fenda do microfotometro	0.7mm
Eletrodos de grafita	Anodo Tipo A Catodo e Suporte AGKSP-L 3803

Tabela V

Precisão do Método e Faixa Útil de Determinação

Elemento Padrão Interno	$\left(\frac{\lambda \text{ elemento}}{\lambda \text{ Padrão Interno}} \right)$ nm	Filtro Óptico $\left(\frac{\text{Elemento Padrão Interno}}{\% T} \right)$	Faixa Útil de Determinação ($\mu\text{g/g Al}_2\text{O}_3$)	Desvio Padrão Relativo (%)
<u>Eu</u> La	$\frac{381,97}{379,48}$	$\frac{62,3}{62,3}$	50 - 500	11
<u>Sm</u> La	$\frac{359,25}{379,48}$	$\frac{100}{62,3}$	100 - 1000	18
<u>Gd</u> La	$\frac{342,25}{379,48}$	$\frac{100}{62,3}$	50 - 1000	20
<u>Dy</u> La	$\frac{353,17}{379,48}$	$\frac{100}{62,3}$	50 - 1000	14
<u>Hf</u> La	$\frac{286,64}{334,46}$	$\frac{100}{62,3}$	100 - 1000	31

Precisão e Exatidão do Método

Para medir a precisão do método proposto queimaram-se vinte eletrodos de uma mesma amostra de referência (200 $\mu\text{g/g}$) segundo as condições experimentais da Tabela II, seguiu-se o mesmo procedimento para a Tabela III. Os resultados foram calculados em termos do desvio padrão relativo e estão apresentados na Tabela V juntamente com a faixa útil de determinação de cada elemento.

A exatidão não pode ser calculada em termos do erro relativo pois não se dispunha de uma amostra de referência certificada. Todavia preparou-se uma amostra de valor nominal conhecido contendo 400 $\mu\text{g/g}$ de cada elemento estudado. Essa amostra foi submetida à análise por Fluorescência de Raios X e Espectrografia de Emissão segundo o método proposto. Os resultados estão indicados na Tabela VI.

Tabela VI

Análise de uma Mesma Amostra de Óxido de Alumínio pelas Técnicas de Fluorescência de Raios X e Espectrografia de Emissão

Elemento	Valor Nominal ($\mu\text{g/g}$)	Fluorescência de Raios X ($\mu\text{g/g}$)	Espectrografia de Emissão ($\mu\text{g/g}$)
Eu	400	370	322
Sm	400	367	325
Gd	400	398	387
Hf	400	318	272
Dy	400	411	355

III RESULTADOS E DISCUSSÃO

No método apresentado verifica-se que o emprego do padrão interno é essencial pois as queimadas apresentaram alguma irregularidade dificultando inclusive a prática de uma análise semiquantitativa por comparação visual. Embora o uso de um padrão interno melhore bastante a precisão de método espectrográfico resultando em desvios padrões da ordem de 5-10% nota-se que neste caso os desvios situam-se em uma faixa de 10-20% não deixando de ser uma precisão compatível com o tipo de técnica empregada.

O elemento háfnio foi determinado inicialmente nas mesmas condições experimentais usadas para os lantanídeos (Tabela II) e apresentou inclusive uma curva analítica com boa declividade mediu-se todavia um desvio padrão relativo de 44% o que é um valor muito elevado para uma análise quantitativa. Apesar disso é viável o emprego desse procedimento para fins de análise semiquantitativa com conseqüente economia de material.

Ensaçou-se também o procedimento inverso ou seja determinação dos elementos lantanídeos em condições experimentais semelhantes as usadas para a determinação de háfnio (Tabela III) com aumento da corrente e do tempo de exposição para 27A e 80s respectivamente. Embora as curvas analíticas tivessem apresentado bons resultados descartou-se esse procedimento devido ao fundo espectral elevado.

Os procedimentos propostos nas Tabelas II e III são viáveis na prática e recomendados para análises rotineiras principalmente por ser um método rápido prático empregando-se pequena quantidade de amostra. Além disso permite atingir limites de determinação inferiores aos teores máximos especificados pela ASTM⁽¹⁾.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *Standard specification for nuclear grade aluminum oxide pellets* (ANSI/ASTM C785 76) In 1980 ANNUAL book of ASTM standards part 45 Nuclear Standards p 551-553
- 2 BOIX A, DRAIGNAUD M, DEBRAS G, UEDON J. Analysis of zirconia and alumina products and raw materials by X-ray fluorescence spectrometry *Bull Soc Fr Ceram* 106:69-72 1975 apud *Nucl Sci Abstr* 33:22718 1976
- 3 CHARBEL M Y & LORDELLO A R. *Determinação espectrográfica de elementos ao nível de traços em alumínio metálico*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares 1963 (IPEN Pub 57)
- 4 ISHIKAWA T. Secondary ion mass spectrometry of rare earth elements *Anal Chem* 46:1487-91 1974
- 5 KILEEN O P. *Spectrographic detection of trace elements in aluminium metal*. Oak Ridge Tnn: Union Carbide Corp. Y-12 Plant 1966 (Y-1532)
- 6 TAKASHIMA KYOICHI & NAKAJIMA TOKUMOSUKE. Analytical application of X-ray excited optical fluorescence spectra. II Direct determination of rare earth elements in aluminium oxide *Bunko Kenkyu* 18:262-7 1969 apud *Nucl Sci Abstr* 24:13760 1970