

**DETERMINAÇÃO DE NEODÍMIO E GADOLÍNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS
POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS**

M. Andrade de Souza, L. Soares Marques e L. T. Atalla

PUBLICAÇÃO IPEN 46 <u>IPEN - Pub - 46</u>	JULHO/1982
--	-------------------

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Prof. Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Helcio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Prof. Dr. Waldyr Muniz Oliva

Prof. Dr. José Augusto Martins

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**DETERMINAÇÃO DE NEODÍMIO E GADOLÍNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS
POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÉUTRONS**

M. Andrade de Souza, L. Soares Marques e L. T. Atalla

1

**CENTRO DE OPERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO REATOR DE PESQUISAS – COURP
ÁREA DE RADIOQUÍMICA**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 11

GADOLINIUM

INTERFERING ELEMENTS

NEODYMIUM

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

RARE EARTHS

SEPARATION PROCESSES

COURP -- AR

Aprovada para publicação em Maio/1982

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

DETERMINAÇÃO DE NEODÍMIO E GADOLÍNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS*

M. Andrade de Souza⁽¹⁾, L. Soares Marques⁽²⁾ e L. T. Atalla⁽³⁾

RESUMO

A finalidade deste trabalho é determinar Nd e Gd, presentes em rochas, por análise por ativação com nêutrons. Apresenta-se um método de separação do grupo dos lantanídeos. O método baseia-se na retenção de ^{233}Pa , ^{182}Ta e ^{46}Sc por pentóxido de antimônio hidratado (HAP), em meio HClO_4 6M. Esses radioisótopos são interferentes no espectro de raios gama do ^{153}Gd e do ^{147}Nd . A eficiência do método foi testada por meio dos padrões geológicos BCR-1 e G-2 do U. S. Geological Survey.

Discutem-se as limitações da análise por ativação instrumental e as vantagens da separação química, no caso dos dois elementos lantanídicos citados.

INTRODUÇÃO

O estudo das concentrações de elementos presentes ao nível de traços em materiais geológicos tem-se mostrado eficiente na busca de conhecimentos relacionados com os processos físico-químicos de diferenciação que ocorrem no interior da Terra desde a gênese da rocha até o seu afloramento na superfície do planeta^(2,5). Entre os elementos-traços de particular interesse situa-se o grupo dos lantanídeos que atuam como indicadores importantes do comportamento geoquímico dos materiais geológicos. Para a determinação da concentração de cada elemento, usam-se de preferência métodos instrumentais, mas, dificilmente, um só método pode fornecer todas as informações necessárias para o estudo. É o caso da análise por ativação aplicada à determinação dos lantanídeos. Dentre este grupo de elementos, a determinação de neodímio e gadolínio é quase sempre impossível, sem uma separação química, porque as rochas, de um modo geral, quando submetidas a uma ativação com nêutrons, apresentam um espectro de raios gama muito complexo. O gadolínio por reação (n,γ) dá origem ao ^{153}Gd ($T_{1/2} = 242$ dias), apresentando picos em 97 e 103 keV no espectro de raios gama. Nesta região do espectro, o ^{182}Ta ($T_{1/2} = 115$ dias) e o ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ dias) apresentam picos em 100 keV e 98 keV respectivamente.

O tântalo e o tório que dá origem ao ^{233}Pa por decaimento beta do ^{233}Th produzido por reação (n,γ) são, portanto, interferências sérias na determinação do gadolínio. Mesmo o uso de um detector de fótons de baixas energias não é suficiente para evitar a sobreposição dos picos no espectro de raios gama, quando estão presentes os radioisótopos mencionados. O neodímio é um elemento que não oferece grande sensibilidade em determinações por análise por ativação por causa de suas características nucleares e, além disso, o pico em 531 keV no espectro de raios gama do ^{147}Nd ($T_{1/2} = 11,1$ dias) é pouco intenso. No caso do neodímio o tipo de interferência não é por sobreposição de picos, mas observa-se que a presença de alguns radioisótopos, como o ^{46}Sc ($T_{1/2} = 84$ dias) e ^{59}Fe ($T_{1/2} = 45$ dias) aumenta o fundo Compton, prejudicando a precisão no cálculo da área do pico de absorção total do ^{147}Nd .

(*) Trabalho apresentado no XXII Congresso Brasileiro de Química, Belo Horizonte (MG) de 11 a 17 de outubro de 1981.

(1) Departamento de Geofísica do Observatório Nacional/CNPq (RJ).

(2) Instituto Astronômico e Geofísico da USP.

(3) IPEN - Área de Radioquímica.

No presente trabalho, desenvolve-se um método de separação radioquímica do grupo dos lantanídeos, para ser aplicado em estudos geoquímicos de rochas basálticas provenientes da Bacia do Paraná. O método baseia-se, fundamentalmente, na propriedade apresentada pelo pentóxido de antimônio hidratado (HAP) de reter vários elementos entre os quais tântalo, protactínio e escândio em meio HClO_4 6M e não reter os actinídeos, nestas condições. O uso do HAP em separação radioquímica foi introduzido por Girardi et al⁽³⁾ que estudaram as propriedades químicas deste composto em vários meios.

No estudo da viabilidade do método radioquímico proposto, usaram-se os minérios BCR-1 e G-2, fornecidos pelo United States Geological Survey (U.S.G.S.) admitindo como sendo exatos os resultados analíticos listados por Flanagan⁽¹⁾ para estes minérios.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

Foi usado um detector Ge(Li), ORTEC, com resolução de 3,4 keV para o pico de absorção total do ^{60}Co em 1332 keV, acoplado a um multianalisador de 4096 canais, Hewlett-Packard (HP), em linha com um micro-computador HP. Para a interpretação dos espectros de raios gama foi usado o programa "FALA"⁽⁴⁾ que fornece a área de cada pico, sua energia em keV e o desvio padrão da área.

ANÁLISE INSTRUMENTAL

Irradiações e Contagens

Foram irradiadas as amostras de basalto procedentes da Bacia do Paraná e, entre elas, os minérios-padrão BCR-1 e G-2. Usaram-se cerca de 100 mg de cada, embaladas em envelopes de plástico, e o conjunto foi envolto em papel de alumínio e colocado em cilindros de alumínio próprios para a irradiação. As amostras e padrões foram submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos de $\sim 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹, durante 16 horas.

Cerca de 14 dias depois da irradiação as amostras e padrões foram montadas para a contagem. Esse tempo de espera foi necessário para o decaimento das atividades dos radioisótopos de meia-vida mais curta. As contagens foram de 50 a 100 minutos.

De acordo com o procedimento descrito, foram feitas 24 determinações de neodímio no minério G-2, tomando como padrão o basalto BCR-1. Os resultados obtidos estão na Tabela I e a Figura 1.a apresenta o espectro de raios gama, obtido nestas condições. O gadolínio não pôde ser determinado pelas razões já expostas.

Tabela I

Determinação de Nd no Minério G-2, sem Separação Química,
Tomando como Referência o Minério BCR-1

Número de Determinações	Valor Achado (ppm)	Valor de Referência ⁽¹⁾ (ppm)
24	58 ± 13	60

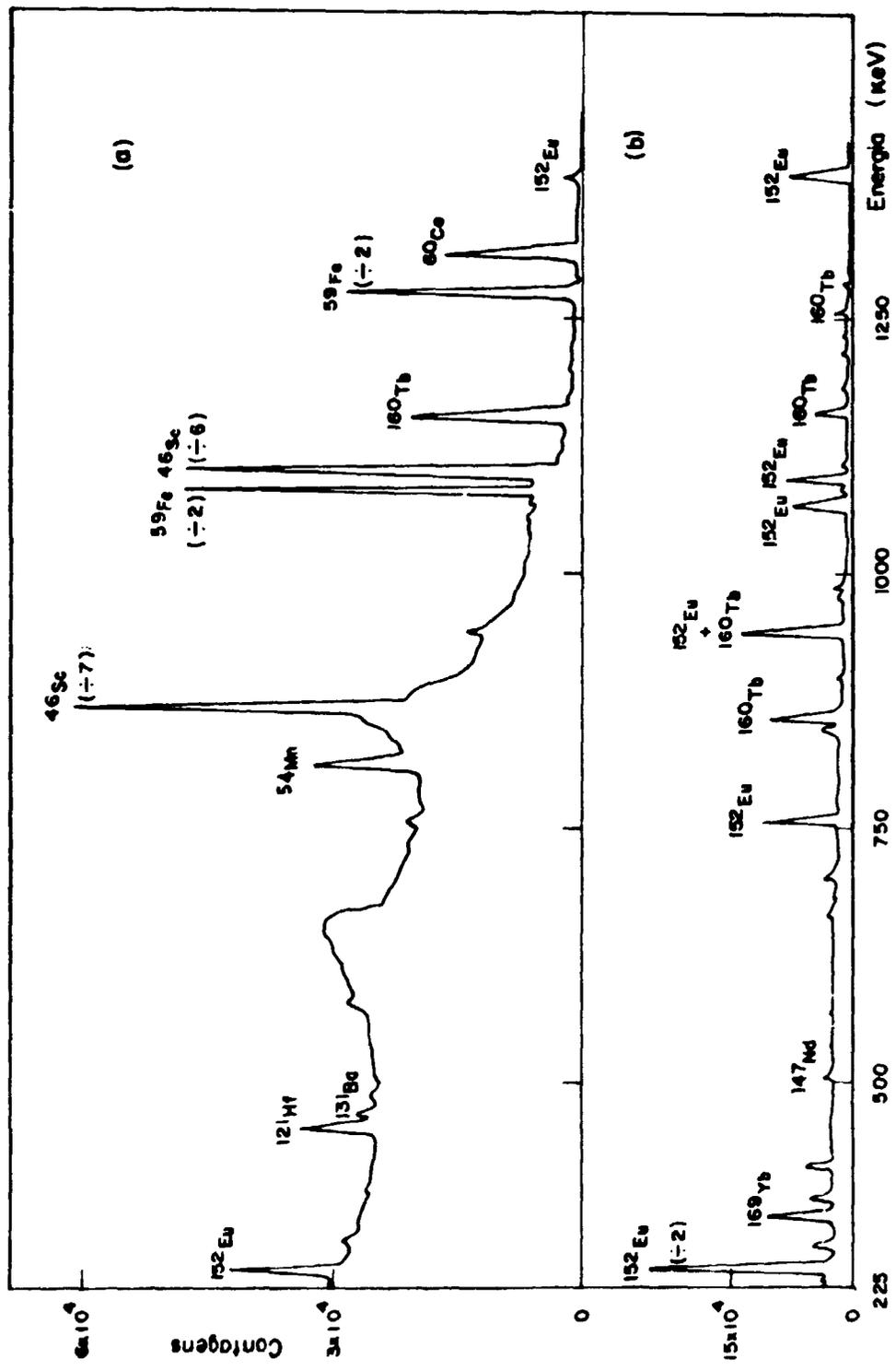


Figura 1 - Espectro de raios gama do padrão BCR-1, antes (a) e depois (b) de separação química.

ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

irradiação e Contagens

A fim de confirmar as possíveis perdas que ocorrem normalmente em separações químicas, as irradiações das amostras e padrões foram de 40 horas com o mesmo fluxo de nêutrons já descrito. Nestas condições, o plástico torna-se quebradiço e chega mesmo a fundir. Por este motivo, as amostras e padrões foram embalados em papel de alumínio.

Após 14 dias de decaimento, realizaram-se contagens de 20 a 50 minutos para registrar a área do pico em 1408 keV do espectro de raios gama do ^{152}Eu ($T_{1/2} = 12,4$ anos). Imediatamente depois da separação química, fizeram-se contagens de 100 minutos para registrar as áreas dos picos em 531 keV e 1408 keV do espectro de raios gama do ^{147}Nd e do ^{152}Eu , respectivamente. A Figura 1.b apresenta o espectro de raios gama depois da separação química. A comparação das áreas do pico em 1408 keV, antes e depois da separação química, permitiu o cálculo do rendimento da separação.

Após o decaimento do ^{153}Sm ($T_{1/2} = 1,95$ dias; $E_{\gamma} = 103$ keV) as contagens foram repetidas para registrar as áreas dos picos em 97 e 103 keV do espectro de raios gama do ^{153}Gd . A Figura 2 apresenta os espectros de raios gama, na região de 85 a 110 keV: (a) antes e (b) depois da separação química.

REAGENTES

Solução de nitrato de lantânio com 10 mg La/ml

Pentóxido de antimônio hidratado (HAP) – Carlo Erba

Ácido Perclórico 6M

Todos os reagentes usados são de grau analítico.

PROCEDIMENTO

Transfere-se a amostra irradiada para um bequer de teflon, adicionam-se 2 ml da solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e aquece-se até a secura. Ataca-se a amostra com 3 ml de H_2SO_4 e 6 ml de HF ambos concentrados. Aquece-se até a evaporação do HF e volatilização do SiF_4 . Adicionam-se gotas de HNO_3 e HCl e mais 3 ml de HF e leva-se até quase a secura a fim de garantir a volatilização completa do SiF_4 . Adicionam-se algumas gotas de HCl e de HNO_3 e 20 ml de água. Aquece-se e transfere-se para um tubo de centrífuga. Se necessário, aquece-se em banho-maria até obter uma solução límpida. Precipitam-se os hidróxidos com excesso de NaOH para eliminar o Al. Centrifuga-se e descarta-se o sobrenadante. Dissolve-se o precipitado com algumas gotas de HClO_4 e adiciona-se água. Aquece-se e precipitam-se novamente os hidróxidos pela adição de NH_4OH . Esta segunda precipitação é necessária para eliminar o excesso de Na que seria fortemente retido pelo HAP, prejudicando a retenção dos íons de interesse. Centrifuga-se, descarta-se o sobrenadante e dissolve-se o precipitado com 8 ml de HClO_4 6 M. Percola-se esta solução em colunas contendo 4–5 cm^3 de HAP previamente tratado com HClO_4 6M. Lava-se a coluna com 4 ml de HClO_4 6M. Dilui-se o efluente com 15 ml de água e transfere-se para um tubo de centrífuga. Aquece-se em banho-maria e adiciona-se NH_4OH para a precipitação dos hidróxidos. Centrifuga-se e descarta-se o sobrenadante. O precipitado é dissolvido em 3–4 gotas de HCl concentrado e leva-se o volume a aproximadamente 40 ml com água. Transfere-se a solução para um bequer, aquece-se e precipitam-se os lantanídeos como oxalatos pela adição de 10 ml de solução de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10%. Deixa-se decantar o precipitado, filtra-se e monta-se para a contagem.

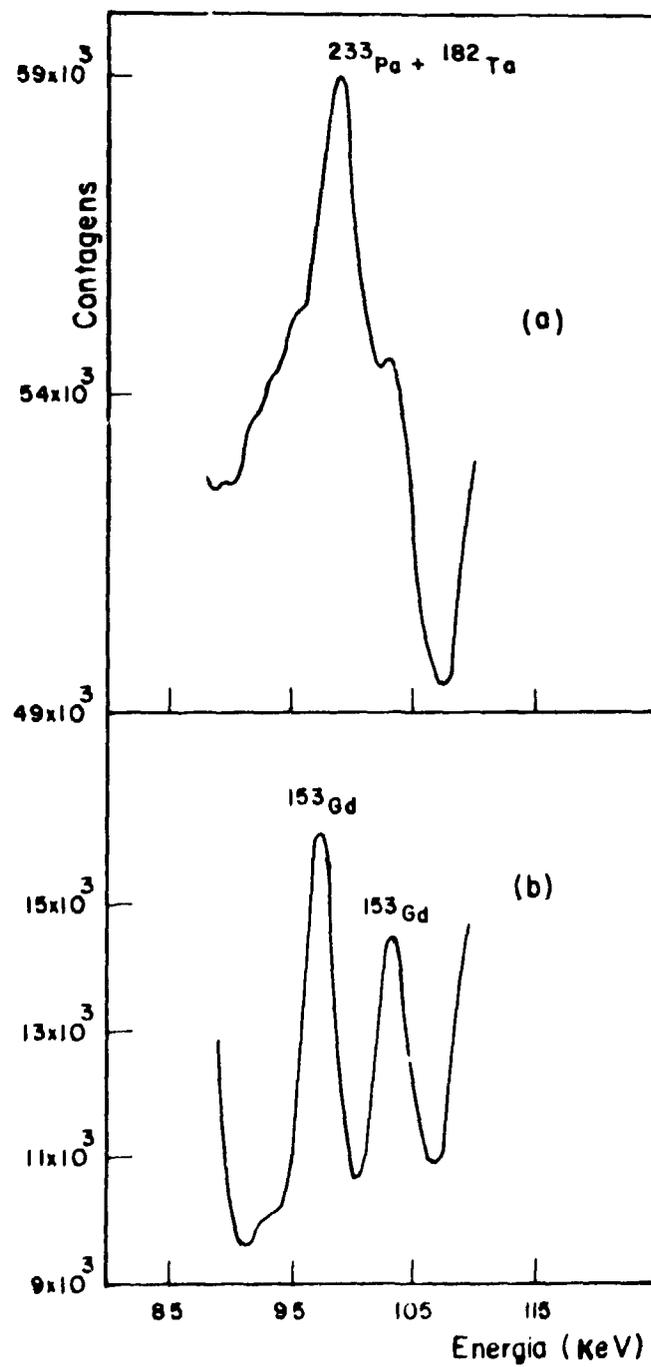


Figura 2 -- Espectro de raios gama na região de 85 a 110 keV, antes (a) e depois (b) da separação dos lantanídeos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma comparação dos resultados obtidos sem e com separação química (Tabela I e II) permite concluir que, para o Nd, houve uma melhora na precisão dos resultados. O coeficiente de variação que, nas análises sem separação química é de 21%, fica reduzido a 13% nas análises em que foi feita a separação do grupo dos lantanídeos. Deve-se notar, porém, que, mesmo assim, a sensibilidade para a determinação de Nd por análise por ativação é baixa, podendo ser melhorada com períodos de irradiação mais longos. A Figura 1 mostra o espectro de raios gama obtido antes e depois da separação química, onde se pode ver que as atividades do ^{46}Sc e do ^{59}Fe foram praticamente eliminadas, reduzindo consideravelmente o fundo Compton na região do pico do ^{147}Nd em 531 keV.

Tabela II

Determinação de Nd e Gd no Minério G-2, a Partir do Padrão BCR-1, com Separação Química dos Lantanídeos

Elemento	Energia (keV)	Número de Determinações	Valor Achado (ppm)	Valor de Referência ⁽¹⁾ (ppm)
Nd	531	29	56 ± 8	60
Gd	97	14	4,8 ± 0,6	5
Gd	103	12	4,9 ± 0,4	5

Os resultados obtidos para Gd (Tabela II) mostram boa concordância com o valor de referência e apresentam também boa precisão: da ordem de 10%, tanto para o pico em 97 keV como para o pico em 103 keV do espectro de raios gama do ^{153}Gd . A Figura 2 apresenta o espectro de raios gama obtido antes e depois da separação química. Pode-se ver que tanto o ^{182}Ta como o ^{233}Pa não aparecem no espectro de raios gama, isto é, são completamente retidos pelo HAP pelo método proposto.

O método de separação dos lantanídeos usado neste trabalho é simples e apresentou um rendimento que variou entre 70 e 95%. O método está sendo aplicado em rochas basálticas procedentes da Bacia do Paraná; os resultados dessas análises e a interpretação geoquímica serão apresentados numa outra publicação.

ABSTRACT

The determination of Nd and Gd in rocks by neutron activation analysis. A separation procedure for the rare earth group of elements is presented. The method is based on the retention of ^{233}Pa , ^{182}Ta and ^{46}Sc by hydrated antimony pentoxide (HAP) in a 6M HClO_4 medium. These radioisotopes are interferences in the gamma-ray spectrum of ^{153}Gd and ^{147}Nd . The reliability of the method was tested by means of the geological standards BCR-1 and G-2 from the U. S. Geological Survey.

The limitations of the instrumental neutron activation analysis and the advantages of the chemical separation are discussed for the special case of the Nd and Gd determinations.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FLANAGAN, F. J. 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**:1189-200, 1973.

2. GASPARINI, P. & MANTOVANI, M. S. M. Geochemistry of carnockites from São Paulo State, Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42:311-20, 1979.
3. GIRARD, F.; PIETRA, R.; SALBIONI, E. *Radiochemical separation by retention on ionic precipitates. Adsorption tests on 17 materials*. Brussels, Commission of the European Communities, 1969. (EUR-4287e)
4. LIMA, F. W. & ATALLA, L. T. A simple program in basic language for analysis of gamma-spectra using a on-line minicomputer. *J. Radioanalyt. Chem.*, 20:769-77, 1974.
5. MANTOVANI, M. S. M. Determinação dos elementos traço nos granulitos de Ubatuba por ativação com neutrons térmicos e epitérmicos. *Anais Acad. bras. Cienc.*, 51:267-73, 1979.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telefônico - IPENUCLEAR
Telex - (011) 23502 - IPEN - BR