

**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**

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

## **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. Atalle**

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<sup>(1)</sup>, L. Soares Marques<sup>(2)</sup> e L. T. Atalla<sup>(3)</sup>

## 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  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{182}\text{Ta}$  e  $^{46}\text{Sc}$  por pentóxido de antimônio hidratado (HAP), em meio  $\text{HClO}_4$  6M. Esses radioisótopos são interferentes no espectro de raios gama do  $^{153}\text{Gd}$  e do  $^{147}\text{Nd}$ . 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<sup>(2,5)</sup>. 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  $(n,\gamma)$  dá origem ao  $^{153}\text{Gd}$  ( $T_{1/2} = 242$  dias), apresentando picos em 97 e 103 keV no espectro de raios gama. Nesta região do espectro, o  $^{182}\text{Ta}$  ( $T_{1/2} = 115$  dias) e o  $^{233}\text{Pa}$  ( $T_{1/2} = 27$  dias) apresentam picos em 100 keV e 98 keV respectivamente.

O tântalo e o tório que dá origem ao  $^{233}\text{Pa}$  por decaimento beta do  $^{233}\text{Th}$  produzido por reação  $(n,\gamma)$  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  $^{147}\text{Nd}$  ( $T_{1/2} = 11,1$  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  $^{46}\text{Sc}$  ( $T_{1/2} = 84$  dias) e  $^{59}\text{Fe}$  ( $T_{1/2} = 45$  dias) aumenta o fundo Compton, prejudicando a precisão no cálculo da área do pico de absorção total do  $^{147}\text{Nd}$ .

(\*) 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  $\text{HClO}_4$  6M e não reter os actinídeos, nestas condições. O uso do HAP em separação radioquímica foi introduzido por Girardi et al<sup>(3)</sup> 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<sup>(1)</sup> 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  $^{60}\text{Co}$  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"<sup>(4)</sup> 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<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, 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 <sup>(1)</sup> (ppm)
24	58 ± 13	60

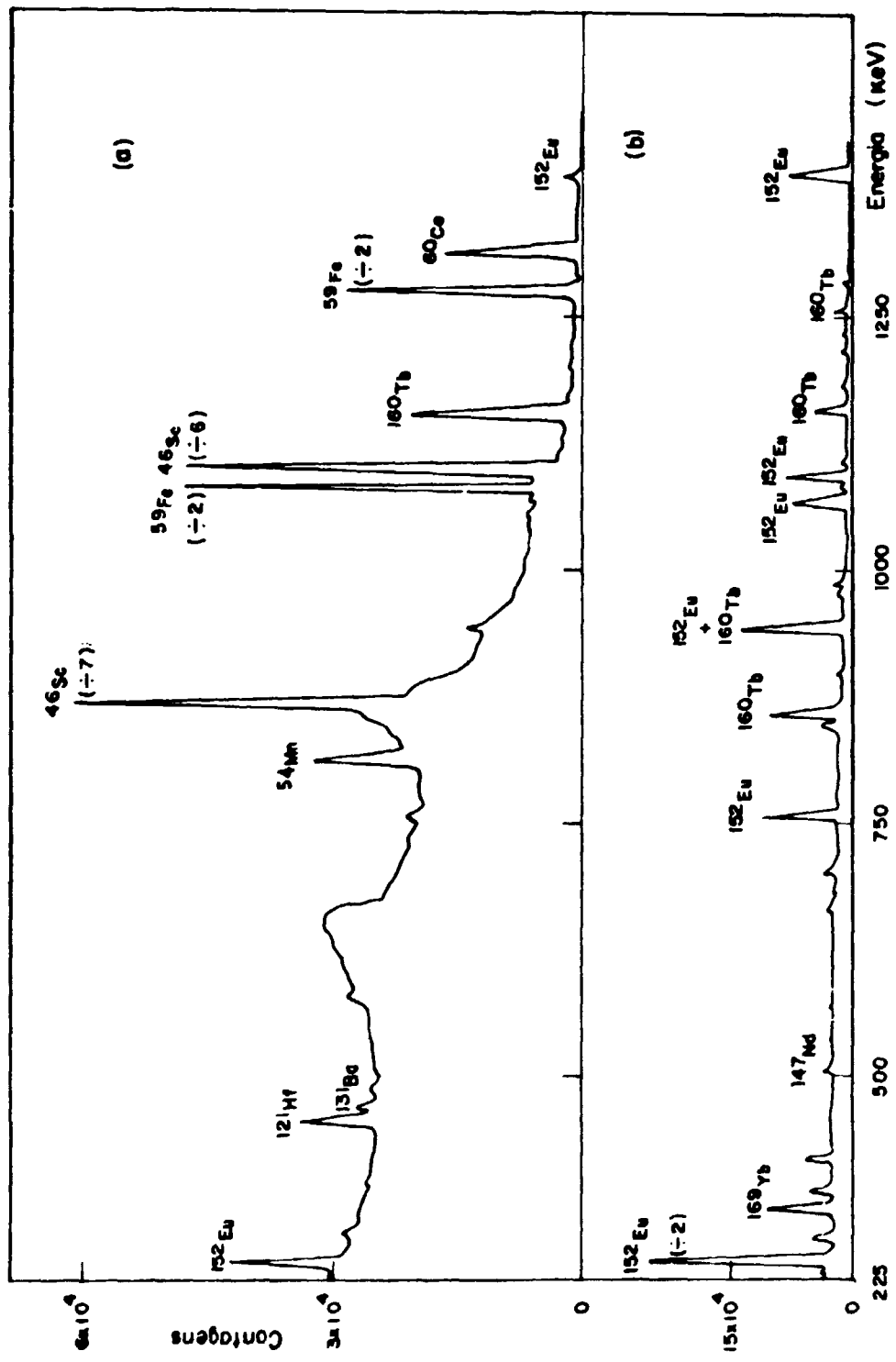


Figura 1 - Espectro de raios gama do padrão BCR-1, antes (a) e depois (b) de separação química.

## 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  $^{152}\text{Eu}$  ( $T_{1/2} = 12,4$  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  $^{147}\text{Nd}$  e do  $^{152}\text{Eu}$ , 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  $^{153}\text{Sm}$  ( $T_{1/2} = 1,95$  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  $^{153}\text{Gd}$ . 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 6 ml de HF ambos concentrados. Aquece-se até a evaporação do HF e volatilização do  $\text{SiF}_4$ . Adicionam-se gotas de  $\text{HNO}_3$  e HCl e mais 3 ml de HF e leva-se até quase a secura a fim de garantir a volatilização completa do  $\text{SiF}_4$ . Adicionam-se algumas gotas de HCl e de  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HClO}_4$  e adiciona-se água. Aquece-se e precipitam-se novamente os hidróxidos pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 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  $\text{HClO}_4$  6 M. Percola-se esta solução em colunas contendo 4–5  $\text{cm}^3$  de HAP previamente tratado com  $\text{HClO}_4$  6M. Lava-se a coluna com 4 ml de  $\text{HClO}_4$  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  $\text{NH}_4\text{OH}$  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.



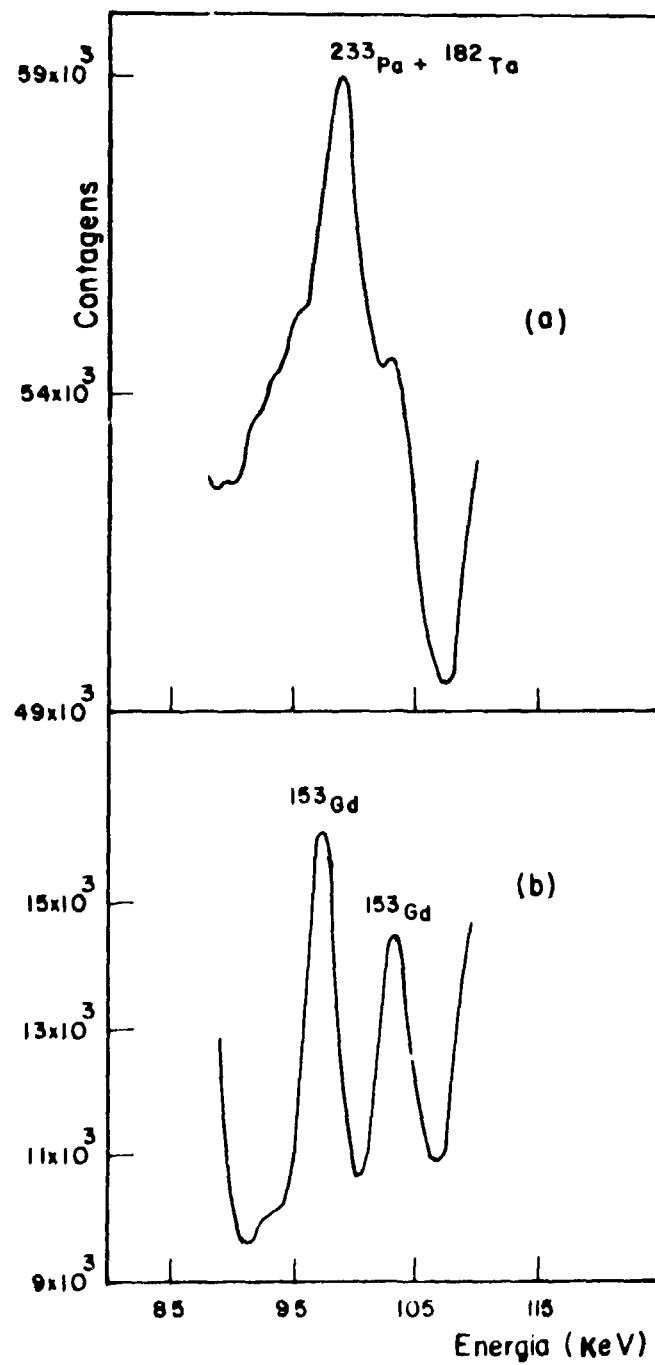


Figura 2 -- Espectro de raios gama na região de 85 a 110 keV, antes (a) e depois (b) da separação dos lantanídeos.

## 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  $^{46}\text{Sc}$  e do  $^{59}\text{Fe}$  foram praticamente eliminadas, reduzindo consideravelmente o fundo Compton na região do pico do  $^{147}\text{Nd}$  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 <sup>(1)</sup> (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  $^{153}\text{Gd}$ . A Figura 2 apresenta o espectro de raios gama obtido antes e depois da separação química. Pode-se ver que tanto o  $^{182}\text{Ta}$  como o  $^{233}\text{Pa}$  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  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{182}\text{Ta}$  and  $^{46}\text{Sc}$  by hydrated antimony pentoxide (HAP) in a 6M  $\text{HClO}_4$  medium. These radioisotopes are interferences in the gamma-ray spectrum of  $^{153}\text{Gd}$  and  $^{147}\text{Nd}$ . 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**