

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

CNEN/SP

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE DISPRÓSIO, DOPANTE  
DE SULFATO DE CÁLCIO UTILIZADO COMO  
MATERIAL DOSÍMETRO

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 61  
IPEN - Pub - 61

JANEIRO/1984

**PUBLICAÇÃO IPEN 61**  
**IPEN - Pub - 61**

**ISSN 0101-3084**

**FEVEREIRO/1904**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE DISPRÓSIO, DOPANTE  
DE SULFATO DE CÁLCIO UTILIZADO COMO  
MATERIAL DOSIMÉTRICO**

**Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello**

**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS ESPECIAIS  
MEC**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

CALCIUM SULFATES  
DYSPROSIUM  
EMISSION SPECTROSCOPY  
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

---

Recebido em dezembro de 1982.

Aprovado para publicação em junho de 1983.

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

# DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE DISPRÓSIO, DOPANTE DE SULFATO DE CÁLCIO UTILIZADO COMO MATERIAL DOSIMÉTRICO

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

## RESUMO

Apresenta-se um método analítico para a determinação espectrográfica de disprósio em cristais dopados de sulfato de cálcio. Discutem-se as consequências da mudança de alguns parâmetros das condições experimentais, como corrente elétrica do arco e combustão total ou parcial da amostra. Investiga-se a existência do efeito matriz pela comparação das curvas analíticas obtidas pelo uso de padrões preparados de três modos diferentes. Apresentam-se as variações das intensidades das linhas espectrais (resposta fotográfica) ocasionadas pelo registro do espectro em placas fotográficas distintas.

Estuda-se o papel do padrão interno na melhoria da precisão e exatidão das análises e como compensador das variações da corrente do arco e da massa da carga do anodo. A semelhança de comportamentos de volatilização e excitação de várias terras raras é utilizada para a obtenção de elevado grau de padronização interna. Empregando-se também com esta finalidade, encontrou-se um desvio padrão relativo de  $\pm 2,4\%$ . Avalia-se a exatidão do método proposto pelas técnicas de fluorescência de raios-X, análise por ativação e espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP).

## I – INTRODUÇÃO

O sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ ) apresenta termo-luminescência (TL) pós-irradiação. Utilizado como dosímetro, é próprio para detectar pequenas doses de radiação. Entre os dosímetros TL mais populares está o de fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio ( $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ ). A sensibilidade do  $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$  para raios gama é de trinta a quarenta vezes maior do que a do  $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ <sup>(2,13)</sup>. O sulfato de cálcio nominalmente puro já apresenta espectro de emissão TL, devido às impurezas residuais presentes nos cristais<sup>(6,9)</sup>. Sua resposta, todavia, é cerca de cem vezes menor que a obtida com o cristal dopado com disprósio, após serem submetidos à mesma dose de radiação<sup>(4)</sup>.

Como ativador da termoluminescência do sulfato de cálcio, é importante o teor de disprósio nesses cristais. Um elemento dopante, para ser um centro de emissão TL efetivo, não deve possuir em sua vizinhança, na rede cristalina, outro átomo do mesmo elemento<sup>(4,9)</sup>. A termoluminescência inicialmente aumenta com o aumento do teor do dopante, até atingir um máximo, na chamada "concentração ótima" e, então, começa a decrescer<sup>(9)</sup>.

Uma técnica analítica apropriada para a determinação do disprósio nos cristais dopados de sulfato de cálcio é a da espectrografia de emissão. Nesta, em geral empregam-se métodos de procedimento simples e de execução fácil e rápida. Neste trabalho, visou-se estudar vários fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica, paralelamente ao intuito de se otimizar um método analítico. Os fatores verificados foram:

- efeito da matriz, devido à natureza química do elemento determinado e sua inclusão na estrutura cristalina da matriz. Descrevem-se na literatura vários exemplos desse tipo de efeito, inclusive os originados pela variação da rede cristalina do material base<sup>(1,10,12)</sup>.

- parâmetros experimentais: avaliação do emprego de uma corrente de intensidade inferior às recomendadas para análise de materiais refratários; técnica de combustão total<sup>(B.11)</sup> ou parcial da amostra (correlata ao tipo de eletrodo empregado).
- registro fotográfico dos espectros, relativo aos padrões e às amostras, na mesma placa fotográfica ou em placas distintas (verificação dos efeitos de variações inerentes ao processo fotográfico).
- emprego de um padrão interno e a importância de sua escolha adequada<sup>(1,3)</sup>.

## II PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 -- Preparação dos Padrões

Foram preparadas três séries de padrões espectrográficos, cada uma delas composta de seis padrões com os teores 0,05%; 0,1%; 0,2%, 0,5%; 1,0% e 2,0% (m/m) do elemento disprósio em sulfato de cálcio. As séries padrões foram as seguintes:

- a)  $Dy_2O_3 / CaSO_4$  (homogeneização de sólidos)
- b)  $Dy_2(SO_4)_3 / CaSO_4$  (homogeneização de sólidos)
- c)  $CaSO_4 : Dy$  (crescimento de cristais)

As séries padrão foram preparadas a partir de  $CaSO_4$  anidro sintetizado com  $CaCO_3$  p.a. (Merck e  $H_2SO_4$  p.a. (Carlo Erba),  $Dy_2O_3$  (Johnson Matthey),  $Dy_2(SO_4)_3$  sintetizado com  $Dy_2O_3$  e  $H_2SO_4$ , e por crescimento de cristais dopados com as diferentes concentrações de disprósio segundo técnica descrita por Ferreira<sup>(4)</sup>.

Os padrões das três séries foram misturados com grafita de pureza espectrográfica, na proporção 1:1 (m/m).

A série  $Dy_2O_3 / CaSO_4$  também foi misturada (1:1, m/m) com grafita à qual adicionou-se previamente óxido de lantânio (0,05% La, m/m) ou óxido de térbio (0,08% Tb, m/m). Esses elementos lantanídicos foram empregados nos ensaios para se estabelecer um padrão interno adequado ao elemento disprósio.

### II.2 -- Curvas de Volatilização dos Elementos

Na excitação dos padrões, empregaram-se dois tipos de anodos, esquematizados na Figura 1. Ambos são de grafita, grau AGKSP, National Carbon Co.

O comportamento de volatilização dos elementos, durante a queima da substância contida no eletrodo, é estudado por intermédio da chamada técnica da placa móvel. A construção das curvas de volatilização (logaritmo das intensidades em função do tempo) possibilita o conhecimento dos períodos de volatilização do elemento analisado e do padrão interno. Além disso, as áreas delimitadas pelas curvas permitem avaliar comparativamente a volatilização dos elementos em termos de quantidade de material volatilizado. Os estudos de volatilização efetuados estão resumidos na Tabela I. Utilizou-se sempre o padrão 2% de Dy de cada uma das séries preparadas. As curvas correspondentes estão nas Figuras 2 a 6 (item III.1).

Tabela I

Condições Experimentais Empregadas na Obtenção das Curvas de Volatilização

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS			CURVA DE VOLATILIZAÇÃO (elemento)	SÉRIE PADRÃO (2% Dy / CaSO <sub>4</sub> )
ELETRODO (tipo)	CARGA (mg)	CORRENTE (A)		
A	30	10	Dy e Ca	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
A	30	18	Dy e Ca	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
B	10	18	Dy e Ca	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
B	10	18	Dy e La	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> (a)
B	10	18	Dy e Tb	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> (b)

(a): Para esse estudo, preparou-se a mistura do padrão com grafita contendo um teor mais elevado de La (0,5%).

(b): Para esse estudo, preparou-se a mistura do padrão com grafita contendo um teor mais elevado de Tb (0,8%).

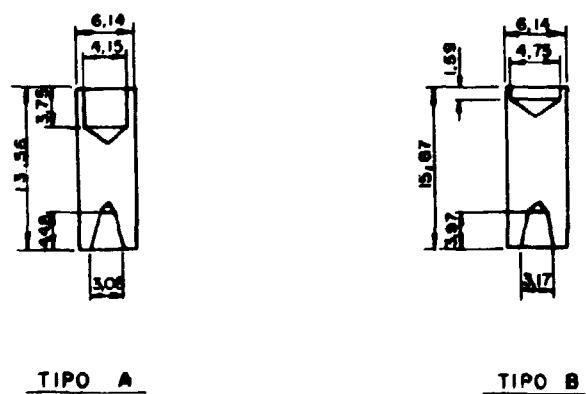


Figura 1 – Dimensões dos Anodos de Grafita Utilizados (mm).

### II.3 – Verificação da Influência das Condições Experimentais sobre a Precisão e a Exatidão de uma Análise Espectrográfica

Investigou-se, inicialmente, a ocorrência de efeito da matriz entre as três séries padrão preparadas, conjuntamente a um estudo de mudança de parâmetros das condições experimentais (corrente elétrica aplicada e tipo do eletrodo utilizado, massa da carga do anodo e tempo de excitação). Os estudos efetuados estão resumidos na Tabela II.

Queimaram-se quatro vezes os padrões de cada série, a fim de se obter pontos médios para as curvas analíticas. Os espectros relativos a cada série padrão, sob um conjunto determinado de condições experimentais, foram registrados em uma placa fotográfica distinta, utilizando-se, portanto, um total de nove placas.

Construíram-se as curvas analíticas representando-se o logaritmo da intensidade da linha espectral do disprósio em função do logaritmo do teor desse elemento no padrão correspondente. Para exemplificar os resultados obtidos, as curvas analíticas referentes às condições experimentais de combustão total estão representados na Figura 7 (item III.2), pelas curvas a, b e c.

Tabela II

Verificação do Efeito da Matriz e de Alguns Parâmetros Experimentais

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS			TEMPO DE EXCITAÇÃO (s) *	SÉRIE PADRÃO
ELETRODO (tipo)	CARGA (mg)	CORRENTE (A)		
A	30	10	55	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
A	30	18	55	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
B **	10	18	40	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy

\* Não se utilizou tempo de pré-exposição

\*\* Combustão total

Em seguida, verificou-se a influência do emprego de um padrão interno e a possibilidade de utilização do elemento cálcio com essa finalidade. O cálcio obedece a vários requisitos exigidos na escolha de um padrão interno: concentração praticamente constante em padrões e amostras (é o maior constituinte), volatilização semelhante à do disprósio quando emprega-se grafita como tampão espectrográfico e potencial de ionização próximo ao do disprósio. Das linhas espectrais cujos comprimentos de onda estão relacionados na tabelas do NBS<sup>(7)</sup>, não foi possível a seleção de uma raia com intensidade apropriada para o seu emprego como padrão interno. Todavia, calculou-se o comprimento de onda de uma linha espectral do cálcio, não tabelado, cuja identificação foi confirmada a partir de um espectro obtido pela queima de carbonato de cálcio de pureza espectrográfica e verificação da ausência de interferência espectral nesse comprimento de onda (318,54 nm).

Dessa forma, para as queimas já especificadas (Tabela II), construíram-se outras curvas analíticas, representando-se graficamente o logaritmo das razões de intensidades ( $I_{Dy}/I_{Ca}$ ) em função do logaritmo do teor de disprósio no sulfato de cálcio. As curvas referentes às condições de combustão total estão, também, representadas na Figura 7 (item III.2) pelas curvas a', b', e c'.

O registro dos espectros correspondentes às queimas dos padrões de uma série padrão em uma placa fotográfica e os referentes a outra série padrão em uma placa distinta apresentou respostas fotográficas diferentes, como será discutido posteriormente (item III.2). Essas diferenças poderiam ser causadas por variações ocorridas no processamento fotográfico ou ao chamado efeito da matriz, provocado pelas diferenças existentes entre as séries padrão. Assim, registraram-se os espectros referentes a duas séries padrão diferentes na mesma placa fotográfica, sendo cada padrão queimado duas vezes. Desse modo, minimizaram-se as alterações do processo fotográfico como causas das diferenças nas respostas obtidas. Esse tipo de ensaio foi executado para cada um dos três conjuntos de condições experimentais estudados, como estão relacionados na Tabela III. Para exemplificar, as respostas obtidas para as queimas das séries padrão, duas a duas em cada placa fotográfica, sob as condições experimentais de combustão total, sem o emprego de padrão interno, estão na Figura 8 (item III.2).

A fim de se avaliar o uso dos elementos lantânio ou térbio como padrão interno, queimaram-se os padrões da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$  misturados, conforme item II.1, com grafita contendo óxido de lantânio e com grafita contendo óxido de térbio, nas condições experimentais referentes à combustão total (condições sob as quais as queimas efetuadas nos estudos anteriores apresentaram-se mais estáveis e os resultados mais reprodutíveis).

Ambas as curvas obtidas apresentaram linearidade e coeficientes angulares semelhantes entre si. Assim, apenas a curva analítica referente ao emprego do padrão interno lantânio está representada na Figura 9 (item III.2).

#### II.4 – Determinação da Precisão

Queimaram-se vinte eletrodos do padrão de teor 0,2% Dy, das diferentes séries estudadas, para cada conjunto de condições experimentais. Os resultados estão apresentados na Tabela V (item III.3).

#### II.5 – Padrão Interno e a Correção de Variações das Condições Experimentais

A eficiência com que um padrão interno exerce seu papel, pode ser averiguada experimentalmente por meio de mudanças sistemáticas de parâmetros das condições de excitação e verificação da influência dessas mudanças sobre a razão de intensidade  $I/I_{p.i.}$ .



Tabela III

Verificação do Efeito da Matriz e de Diversos Parâmetros Experimentais. Registros dos Espectros Referentes à Duas Séries de Padrões na Mesma Placa Fotográfica

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS					SÉRIE PADRÃO
PLACA FOTOGRAFICA (Nº)	ELETRODO (tipo)	CARGA (mg)	CORRENTE (A)	TEMPO DE EXCITAÇÃO (s)	
1	A	30	10	55	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
2	A	30	10	55	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
3	A	30	18	55	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
4	A	30	18	55	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
5	B	10	18	40	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy
6	B	10	18	40	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> : Dy

Assim, para se avaliar o desempenho dos padrões internos Ca, La e Tb, queimou-se o padrão 0,5% Dy, em mistura com as grafitas correspondentes, pela técnica de combustão total, segundo diversas combinações de massa e corrente. Calcularam-se os erros relativos entre as razões  $I_{Dy}/I_{p.i.}$  obtidas e a correspondente à queima de uma massa de 10 mg em um arco de 18A (condições empregadas nos estudos anteriores com combustão total). Os resultados estão apresentados na Tabela VI (item III.4).

#### II.6 – Descrição Geral do Método

Estabeleceu-se o seguinte procedimento para a determinação espectrográfica de disprósio, dopante de sulfato de cálcio utilizado como material dosimétrico:

Trituraram-se os cristais, em almofariz de ágata, até a obtenção de um pó fino. Seca-se em estufa a 110°C durante 1 hora. Mistura-se esse material na proporção 1:1 com grafita que contém 0,05% La, utilizando-se agitador mecânico, por 30 minutos. Pesam-se, em triplicata, 10 mg dessa mistura, transferem-se para os eletrodos tipo B e procede-se à queima em um arco de corrente contínua de 18A durante 40 segundos (combustão total). As condições experimentais detalhadas estão na Tabela IV.

Com a razão  $I_{Dy} / I_{La}$  calculada para a amostra, determina-se o teor de Dy por meio da curva analítica obtida com o uso de La como padrão interno.

#### II.7 – Exatidão do Método

Analisaram-se duas amostras de sulfato de cálcio procedentes do Departamento de Proteção Radiológica (NP/IPEN) por Espectrografia de Emissão, segundo o método proposto. Essas mesmas amostras foram analisadas em outros laboratórios pelas seguintes técnicas. Fluorescência de Raios-X (Departamento de Processos Especiais/IPEN), Análise por Ativação (Departamento de Física e Química Nucleares/IPEN) e Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma (ICP-5000, Perkin-Elmer). Calcularam-se os erros relativos para os valores obtidos com base no valor nominal da amostra (0,100% molar ou 0,119% em massa). Os resultados estão apresentados na Tabela VII (item III.5).

### III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1 – Curvas de Volatilização dos Elementos

Observa-se pela Figura 2 que, com o emprego de uma corrente de 10A e o eletrodo tipo A, a volatilização do padrão é lenta e após 90 segundos de queima ainda é incompleta. Utilizando-se uma corrente mais apropriada para a volatilização de material refratário (18A), constata-se pela Figura 3, uma maior velocidade de volatilização dos elementos, porém ainda se prolongando após os 90 segundos estudados. Já com a técnica de combustão total todo o material contido no eletrodo volatiliza-se, completamente, em apenas 45 segundos de queima, como é demonstrado pela Figura 4.

Nos três casos mencionados, verifica-se que a volatilização do elemento Ca acompanha a do Dy, o que torna possível o seu emprego como padrão interno.

Em todos os estudos realizados posteriormente com o eletrodo A, estabeleceu-se um período de queima de 55 segundos, o qual é suficiente para se ter boa sensibilidade analítica mas não longo demais para provocar um grande consumo do eletrodo e, conseqüentemente, um aumento excessivo do fundo espectral.

Uma vez que a chama se mantém estável desde os primeiros instantes da queima e o disprósio já se volatiliza nesse período, estabeleceu-se o registro dos espectros sem qualquer tempo de pré-arco em todos os estudos efetuados.

Tabela IV

## Condições Experimentais para a Análise Espectrográfica de Disprósio, Dopante de Sulfato de Cálcio

ELETRODOS:	
Anodo: .....	AGKSP - L4031 (tipo B, Figura 1).
Catodo: .....	Barra de grafita (AGKSP - L-3803), com 3 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento.
Pedestal: .....	AGKSP - L3919.
Carga: .....	10 mg da mistura 1:1 entre amostra e grafita contendo 0,05% La.
Corrente: .....	18A, arco de corrente contínua, estabilizada em 230 V.
Pré-arco: .....	0 segundos.
Tempo de exposição: .....	40 segundos (combustão total).
Largura da fenda do espectrógrafo: .....	10 $\mu$ .
Transmitância do filtro óptico: .....	27,7%.
Distância entre os eletrodos ("gap"): .....	4 mm.
Região de comprimento de onda: .....	310 a 370 nm, 2ª ordem do espectro.
Raios espectrais: .....	$\lambda_{Dy} = 339,62$ nm e $\lambda_{La} = 333,75$ nm.
Emulsão fotográfica: .....	SA-1.
Revelação: .....	3 minutos, 18°C, no revelador D-19 da Eastman Kodak.
Espectrógrafo de Emissão: .....	Montagem Ebert, Modelo Mark IV, da Jarrel-Ash Co.
Microfotômetro comparador digital: .....	Modelo 23-110, da Jarrel-Ash Co.

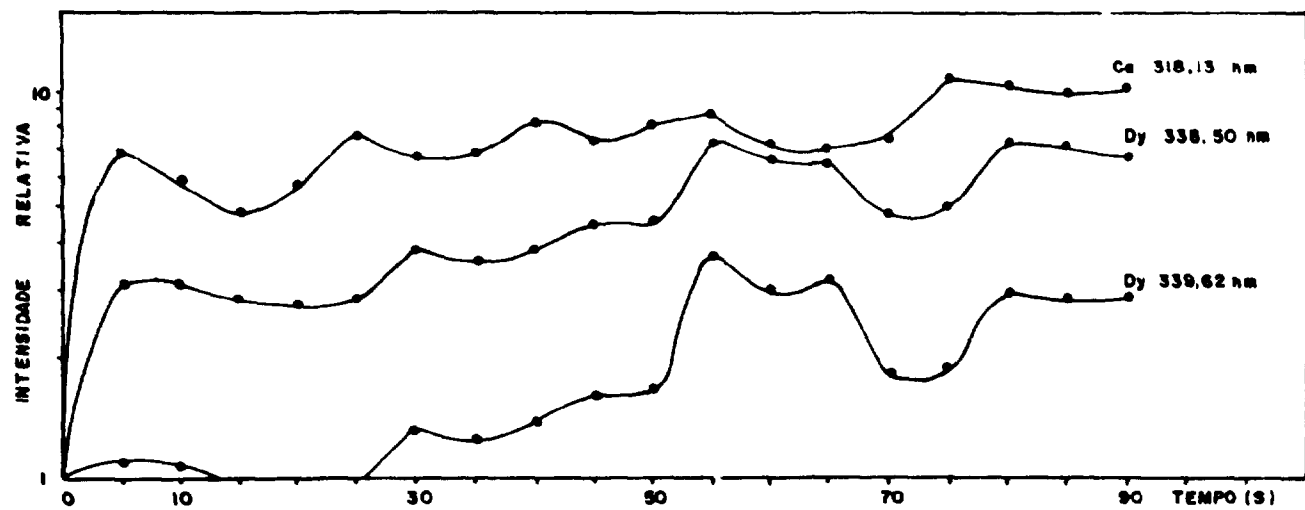


Figura 2 – Curvas de Volatilização dos Elementos Disprósio e Cálcio. Condições Experimentais:

Padrão: 2% Dy da série  $Dy_2O_3/CaSC_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita

Eletrodo: Tipo A

Carga: 30 mg

Corrente: 10A

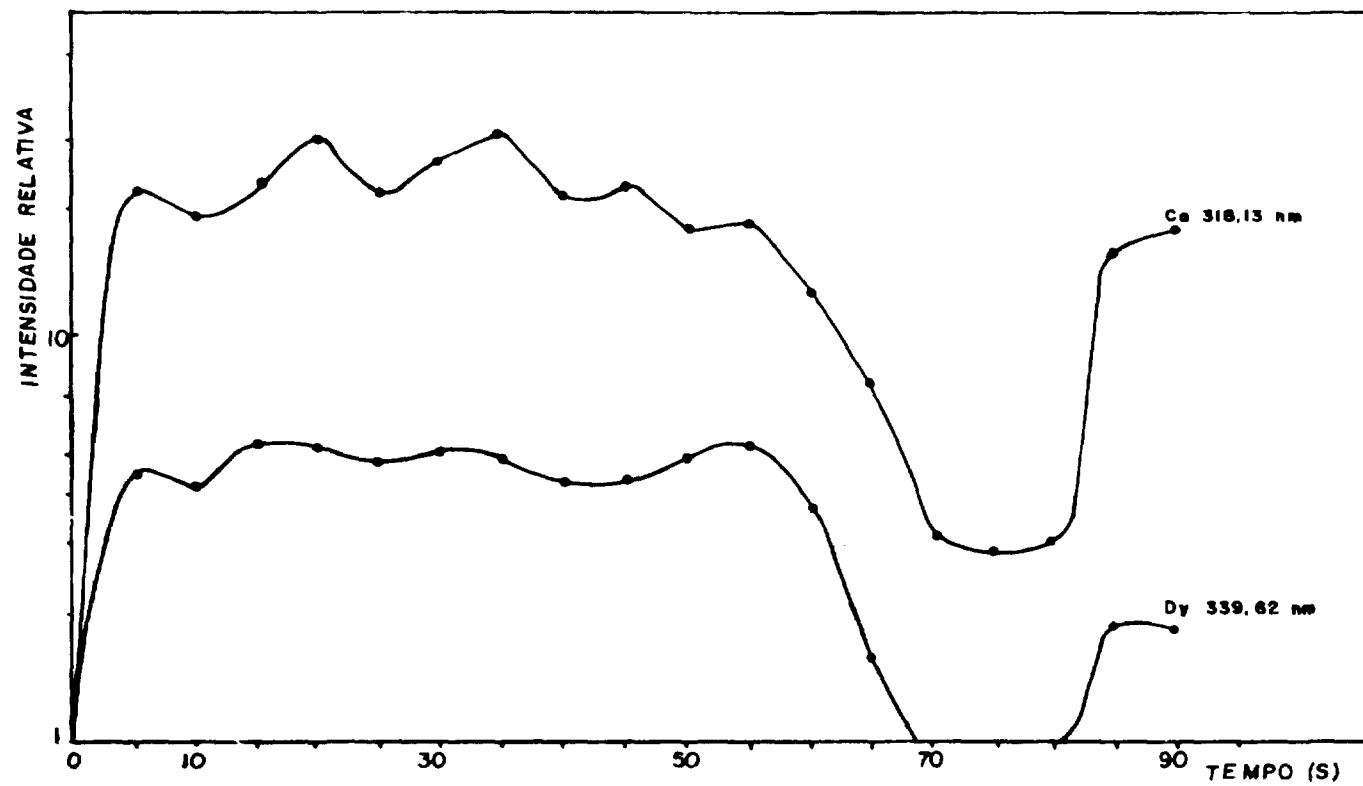


Figura 3 – Curvas de Volatilização dos Elementos Disprósio e Cálcio. Condições Experimentais:

Padrão: 2% Dy da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita

Eletrodo: Tipo A

Carga: 30 mg

Corrente: 18A

Nos experimentos em que se utiliza a corrente de 10A a volatilização de Dy é menor e, por esse motivo, selecionou-se uma linha espectral de maior intensidade.

Pelas Figuras 5 e 6 observa-se que o La, assim como o Tb, volatiliza-se de modo muito semelhante e simultaneamente ao Dy. Esses fatos indicam que essas terras raras podem ser eficientes na padronização interna do disprósio.

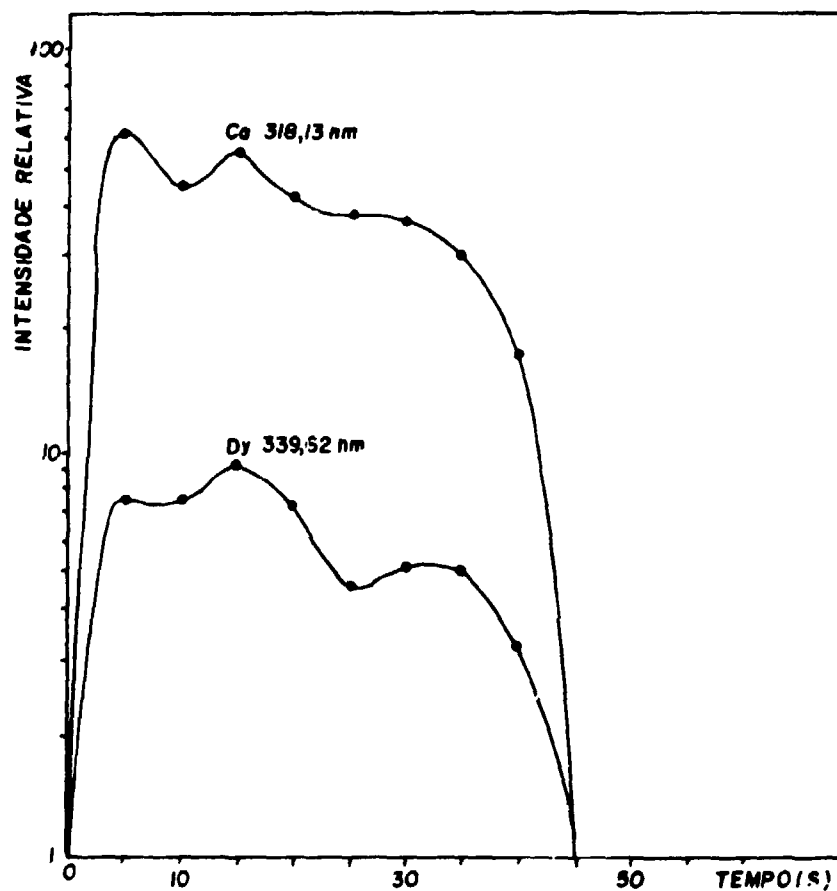


Figura 4 – Curvas de Volatilização dos Elementos Disprósio e Cálcio. Condições Experimentais:

Padrão: 2% Dy da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita

Eletrodo: Tipo B

Carga: 10 mg

Corrente: 18A

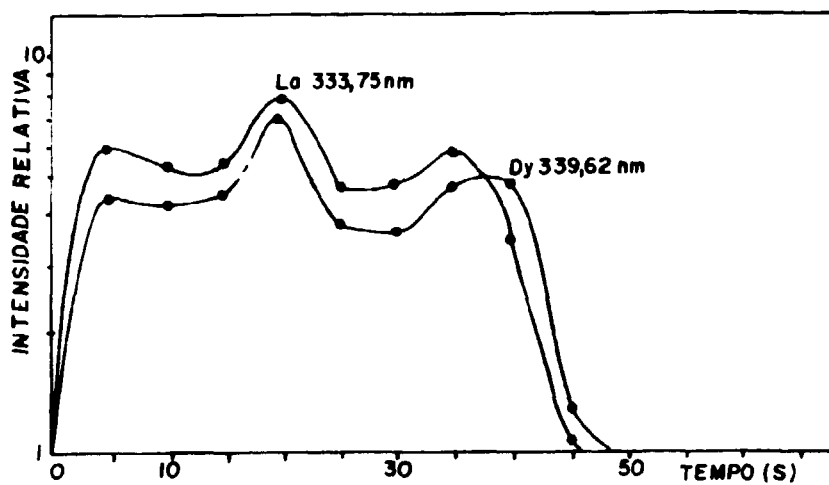


Figura 5 – Curvas de Volatilização dos Elementos Disprósio e Lantânio. Condições Experimentais  
 Padrão: 2% Dy da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$   
 Diluição do padrão: 1:1, com grafita contendo 0,5% La  
 Eletrodo: Tipo B  
 Carga: 10 mg  
 Corrente: 18A

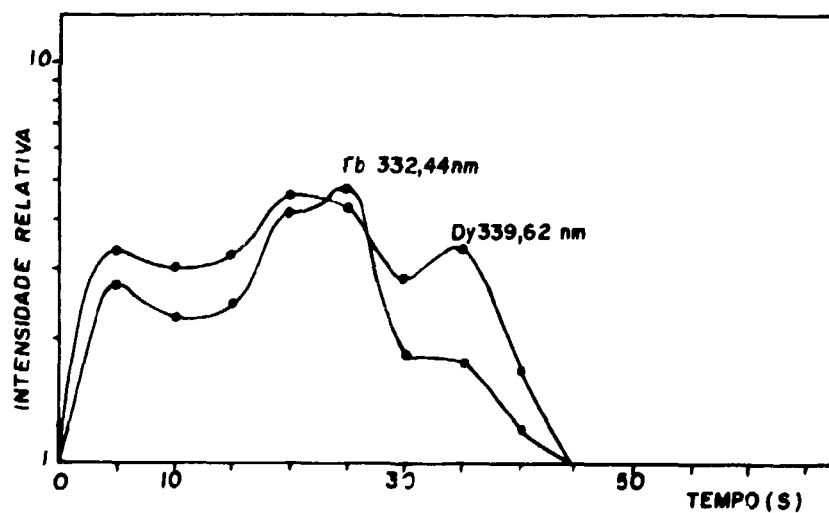


Figura 6 – Curvas de Volatilização dos Elementos Disprósio e Térbio. Condições Experimentais  
 Padrão: 2% Dy da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$   
 Diluição do padrão: 1:1, com grafita contendo 0,8% Tb  
 Eletrodo: Tipo B  
 Carga: 10 mg  
 Corrente: 18A

### III.2 – Verificação da Influência das Condições Experimentais Sobre a Precisão e a Exatidão de Uma Análise Espectrográfica

Pela Figura 7, curvas a, b, e c, observa-se que há um deslocamento entre as retas construídas para as queimas relativas às condições de combustão total. O mesmo foi verificado nas outras condições experimentais relacionadas na Tabela II. Esse deslocamento foi mais sensível com as condições relativas à técnica de combustão total, onde as queimas produziram resultados mais reprodutíveis.

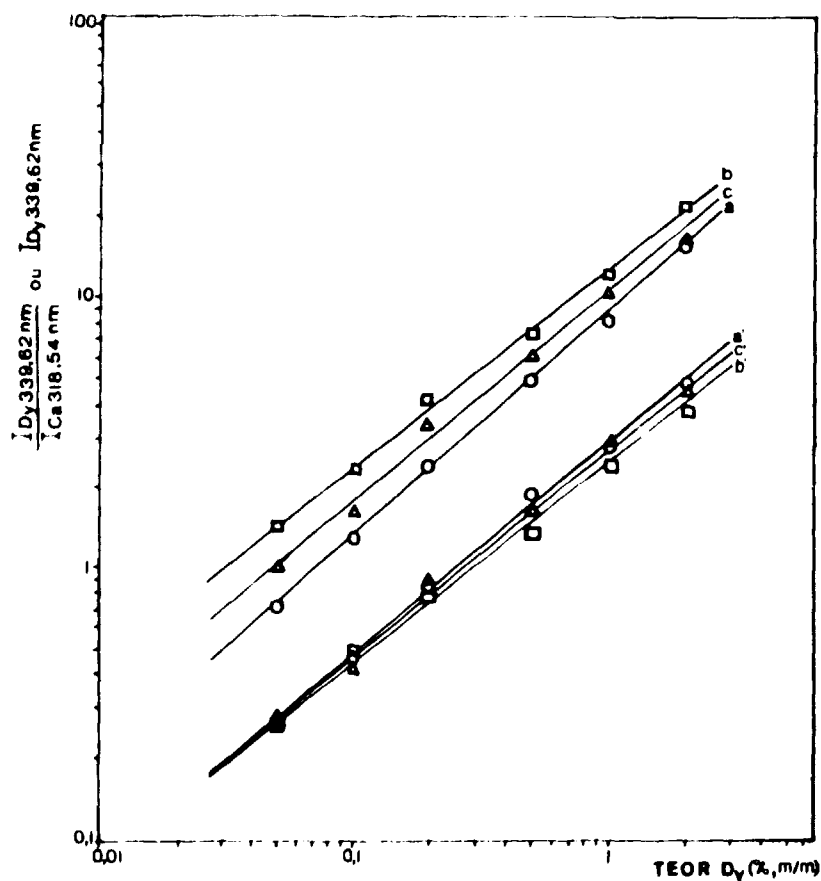


Figura 7 – Curvas analíticas para o elemento disprósio em sulfato de cálcio, com e sem o padrão interno Ca. Registro dos espectros em placas fotográficas distintas.

Condições Experimentais:

PADRÕES	$I_{Dy}$	$I_{Dy}/I_{Ca}$
○ $CaSO_4 : Dy$	a	a'
□ $Dy_2O_3/CaSO_4$	b	b'
△ $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	c	c'

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg

Corrente: 18A



Para uma avaliação do emprego de um padrão interno, no caso, o cálcio, deve-se observar as curvas a', b', e c', Figura 7. Verifica-se que os deslocamentos entre estas são bem menores do que quando não se utiliza um padrão interno. Isto demonstra que o uso da razão das intensidades ( $I_{Dy}/I_{Ca}$ ) diminui os efeitos causados por alguma alteração, ainda indeterminada, das condições experimentais.

A fim de se constatar a causa desses deslocamentos, investigou-se a influência de alterações do processo fotográfico, registrando-se os espectros referentes à queima de duas séries padrão, nas mesmas condições experimentais, em uma mesma placa fotográfica. A Figura 8, relativa à combustão total, demonstra que os pontos correspondentes aos padrões de séries diferentes praticamente coincidem. O mesmo ocorreu para as outras condições experimentais.

Constatou-se, assim, que os desvios observados anteriormente foram provocados por variações do processo fotográfico e não pelo efeito da matriz. Esse último não foi constatado nem com o emprego de uma corrente menor (arco menos energético), situação em que seria mais facilmente verificado. O efeito da matriz pode ter sido minimizado pela ação da grafita (tampão espectroquímico).

Concluiu-se, portanto, que os erros de exatidão podem ser diminuídos pelo registro dos espectros, referentes a padrões e amostras, em uma mesma placa fotográfica. Todavia, verificou-se anteriormente que o emprego de um padrão interno (no caso, o elemento Ca) também reduz erros devido às variações do processo fotográfico, mesmo quando os espectros forem fotografados em placas distintas (Figura 7).

Assim, estudaram-se os elementos La e Tb visando-se estabelecer um padrão interno com características de volatilização e de excitação muito semelhantes as do disprósio. Empregaram-se somente os padrões da série  $Dy_2O_3/CaSO_4$ , uma vez que, excluída a ocorrência de efeito da matriz, são os de preparação mais simples e rápida. A Figura 9 mostra apenas a curva referente ao padrão interno La. As curvas com o padrão interno La e com o Tb serão analisadas em termos de precisão (item III.3).

### III.3 – Determinação da Precisão

Os desvios padrão relativos correspondentes aos diversos estudos realizados estão relacionados na Tabela V.

Observa-se que nas condições experimentais em que se emprega o eletrodo tipo A e corrente de 10A, obtêm-se desvios padrão relativos elevados. Um dos motivos dessa baixa reprodutibilidade é a grande instabilidade do arco. Nessas condições, o arco é muito errante e sua oscilação faz com que a radiação incidente na fenda do espectrógrafo dificilmente se reproduza de uma queima para outra, em determinado intervalo de tempo. A instabilidade pode contribuir, também para uma volatilização irregular do material. Aplicando-se uma corrente maior (18A), favorece-se a volatilização do material e a estabilidade do arco. Não se verificou, contudo, uma melhoria na reprodutibilidade dos resultados, em relação ao estudo anterior.

Com o eletrodo tipo A, o emprego da razão de intensidades das linhas espectrais ( $I_{Dy}/I_{Ca}$ ) prejudicou a precisão das medidas no caso em que se utilizou corrente de 10A e influenciou muito pouco quando se empregou 18A.

Como se sabe, quando a carga do eletrodo é consumida parcialmente, a reprodutibilidade dos resultados é prejudicada pela variação da velocidade de volatilização de determinado elemento entre uma queima e outra e pela falta de uma homogeneidade perfeita da amostra. Já com o emprego da técnica de combustão total, obtém-se a intensidade da radiação integrada no período completo do consumo da carga, não havendo, nesse caso, influência daqueles fatores sobre a reprodutibilidade das queimas. De fato com o emprego dessa técnica, obtiveram-se os menores desvios padrão relativos.

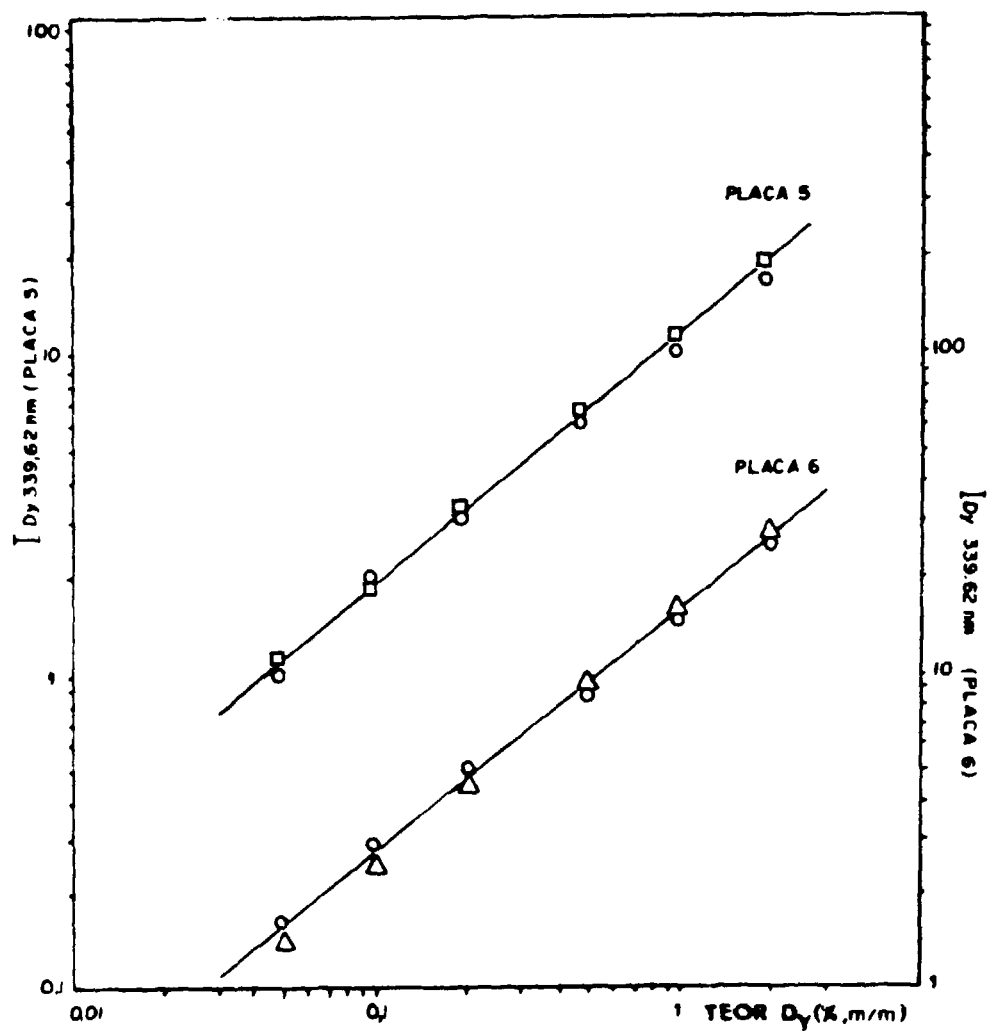


Figura 8 – Curvas Analíticas para o Elemento Disprósio em Sulfato de Cálcio. Registro dos Espectros, Referentes a Séries Distintas de Padrões na mesma Placa Fotográfica.

**Condições Experimentais:**

Padrões: ○  $\text{CaSO}_4$ : Dy  
 □  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$   
 △  $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaSO}_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: Tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg

Corrente: 18 A

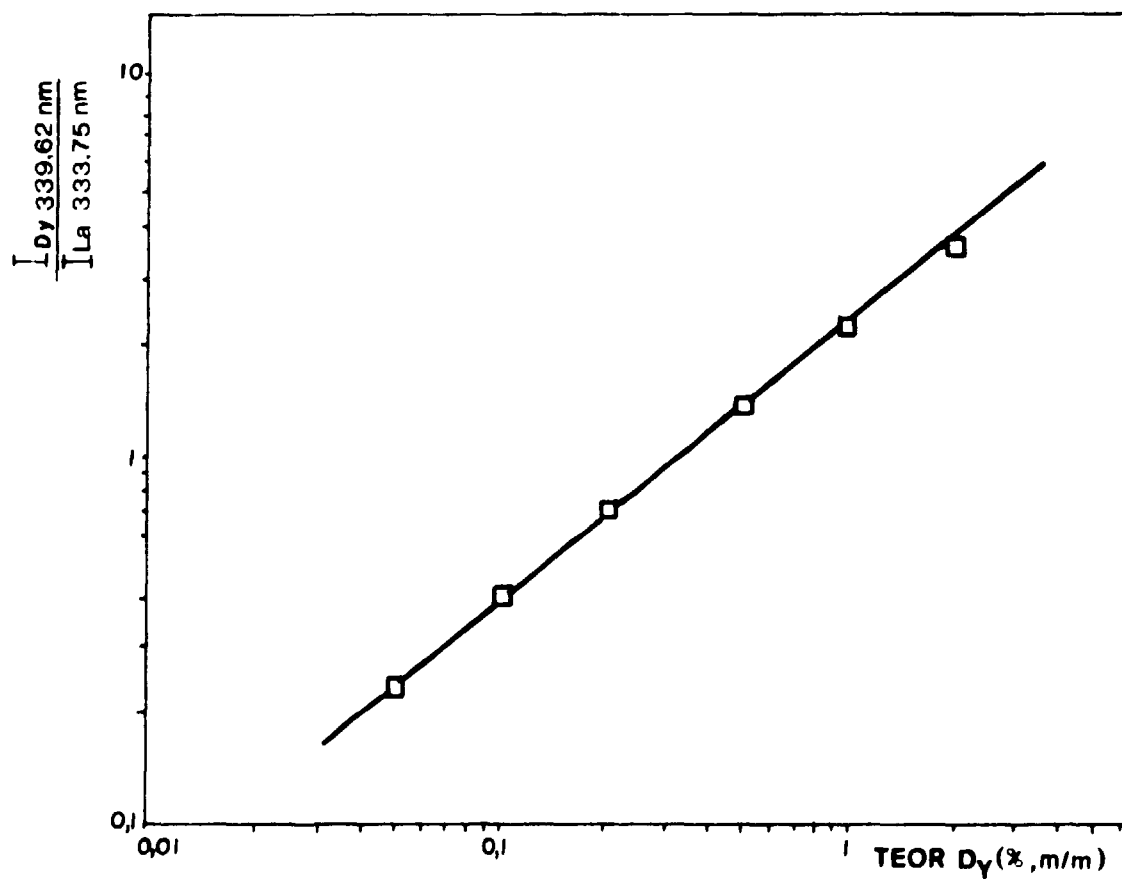


Figura 9 – Curva Analítica para o Elemento Disprósio em Sulfato de Cálcio, com o Padrão Interno Lantânio.

Padrões:  $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição dos Padrões: 1:1, com grafita contendo 0,05% La

Eletrodo: Tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg

Corrente: 18A

O emprego do padrão interno cálcio, com a combustão total, não contribuiu muito para a obtenção de uma análise mais precisa. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego dos elementos lantanídicos (La e Tb) como padrão interno. A semelhança de volatilização e de excitação desses elementos em relação ao disprósio propiciaram uma boa correção das oscilações experimentais. Com o emprego de lantânio como padrão interno do disprósio, obteve-se o menor desvio padrão relativo (2,4%), considerado excelente quando se emprega arco de corrente contínua como fonte de excitação.

Tabela V

Precisão das Medidas Efetuadas com e sem uso de Padrão Interno, a partir de Vinte Determinações do Padrão 0,2% D / Correspondente à Cada Uma das Series Padrões, em Conjunto aos Três Grupos de Condições Experimentais

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	SÉRIE PADRÃO	PADRÃO INTERNO	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
Eletrodo ..... Tipo A Corrente ..... 10 A Tempo de Excitação ..... 55 s	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	12,3
		Ca	15,7
	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	17,3
		Ca	28,7
	CaSO <sub>4</sub> : Dy	—	20,7
		Ca	34,5
Eletrodo ..... Tipo A Corrente ..... 18 A Tempo de Excitação ..... 55 s	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	14,0
		Ca	11,1
	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	20,5
		Ca	13,0
	CaSO <sub>4</sub> : Dy	—	17,3
		Ca	16,1
Eletrodo ..... Tipo B Corrente ..... 18 A Tempo de Excitação ..... 40 s (Combustão Total)	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	8,9
		Ca	8,0
	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	—	10,6
		Ca	9,7
	CaSO <sub>4</sub> : Dy	—	9,6
Ca		8,3	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	La	2,4	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>	Tb	3,6	

#### III.4 – Padrão Interno e a Correção de Variações das Condições Experimentais

Os resultados da avaliação dos elementos Ca, La e Tb como padrão interno do disprósio estão na Tabela VI.

Esses resultados indicam os limites de variação da massa da amostra e da corrente do arco, para os quais a reprodutibilidade é mantida dentro de um valor aceitável (por exemplo, desvios de até 5%, como é indicado por Kniseley<sup>(5)</sup>). Verifica-se que com o emprego de cálcio como padrão interno, esses limites são menores do que quando se emprega um dos elementos lantanídicos com tal finalidade.

O uso do lantânio ou do térbio como padrão interno propiciou uma correção melhor das mudanças das condições experimentais estudadas, inclusive para uma queda drástica de corrente de 18 para 10A. Entre esses dois elementos, obteve-se, de modo geral, desvios menores da razão  $I_{Dy}/I_{p.i.}$  com o emprego de La. Assim, constata-se que esse elemento exerceu melhor seu papel de padrão interno.

Tabela VI

Avaliação dos Elementos Ca, La e Tb como Padrão Interno, pela Verificação da Influência das Variações de Massa da Carga e Corrente do Arco sobre a Razão das Intensidades ( $I_{Dy}/I_{p.i.}$ )

Padrão Usado: 0,5% Dy, da Série  $Dy_2O_3/CaSO_4$ , Misturado com as Grafitas: Pura,

Misturada com 0,05% La e 0,08% Tb. Técnica: Combustão Total

MASSA (mg)	CORRENTE (A)	$\frac{I_{Dy339,62nm}}{I_{Ca318,54nm}}$	DESVIO <sup>(a)</sup> (%)	$\frac{I_{Dy339,62nm}}{I_{La333,75nm}}$	DESVIO <sup>(a)</sup> (%)	$\frac{I_{Dy339,62nm}}{I_{Tb332,44nm}}$	DESVIO <sup>(a)</sup> (%)
8	18	1,44	6,7	1,43	2,1	2,28	7,0
10	18	1,35	—	1,40	—	2,13	—
12	18	1,30	3,7	1,38	1,4	2,17	2,3
15	18	1,14	15,6	1,43	2,1	2,06	3,3
10	10	2,04	51,1	1,53	7,1	2,30	8,0
10	13	1,52	12,6	1,47	4,9	2,22	4,2
10	15	1,33	1,5	1,43	2,1	2,28	7,0
10	20	1,37	1,5	1,37	2,1	2,03	4,7

(a) Os desvios foram calculados em relação ao valor da razão  $I_{Dy}/I_{p.i.}$  correspondente às condições experimentais empregadas nos estudos anteriores em que se utilizou combustão total (massa: 10mg; corrente 18A).

### III.5 – Exatidão do Método

Pela Tabela VII, verifica-se que os erros relativos, correspondentes às análises espectrográficas das duas amostras, são da mesma ordem de grandeza ou menores que os obtidos pelas outras técnicas.

Tabela VII

Exatidão do Método Proposto. Determinação de Disprósio em Duas Amostras de Sulfato de Cálcio por Técnicas Diferentes. Teor Nominal de Dy nas Amostras: 0,119% (m/m)

	AMOSTRA Nº 19 (%, m/m)	ERRO RELATIVO (%)	AMOSTRA Nº 21 (%, m/m)	ERRO RELATIVO (%)
ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO (a)	0,125 ± 0,003	5,0	0,135 ± 0,003	13,4
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (a)	0,100 ± 0,001	16,0	0,105 ± 0,005	11,8
ANÁLISE POR ATIVACÃO (b)	0,097 ± 0,009	18,5	0,083 ± 0,004	30,2
ESPECTROMETRIA COM FONTE DE PLASMA (ICP) (a)	0,105 ± 0,002	11,8	0,110 ± 0,002	7,6

(a) : Valor médio de três determinações.

(b) : Amostra nº 19 - valor médio de cinco determinações.  
Amostra nº 21 - valor médio de seis determinações.

### IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

É comum a literatura apresentar discussão sobre os fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica. Assim, encontram-se comentários sobre as diferenças da natureza química e física entre os padrões e amostras, o uso de padrão interno, o registro fotográfico e o processo de revelação. Procurou-se, neste trabalho, avaliar efetivamente, por meio de variações das condições de operação e análise dos resultados, de como e de quanto é essa influência. Como consequência obteve-se uma série de informações de ordem prática.

Apesar do emprego de um arco de corrente contínua estar associado a uma baixa reprodutibilidade analítica, o ajuste das condições experimentais e o uso de lantânio como padrão interno propiciaram o estabelecimento de um método com ótima precisão (2,4%). A exatidão desse método, por comparação às três outras técnicas, também pode ser considerada boa.

Comprovou-se, ainda, que quando não se emprega padrão interno, os espectros relativos à amostra e aos padrões, devem ser registrados na mesma placa fotográfica, para não se ter erro de exatidão elevado. Com o uso de um padrão interno, minimizam-se os efeitos provocados por variações no processo fotográfico.

Constatou-se, também que a aplicação da técnica de combustão total contribuiu para a obtenção de uma alta precisão analítica.

## ABSTRACT

A spectrographic method is described for the quantitative determination of dysprosium in doped crystals of calcium sulphate. The consequences of the changes in some parameters of the excitation conditions, such as arc current, electrode type and total or partial burning of sample, in the analytical results are discussed. Matrix effects are investigated by comparison among analytical curves obtained from three different methods of standard preparations. Variations in the intensity of the spectral lines are verified by recording the spectrum in distinct photographic plates.

The role of internal standard in analytical reproducibility and in counterbalance of the variations in the arc current and in the weight of sample is studied. The great similarity in excitation behavior of many of the rare earths is used to provide a high degree of internal standardization. Precision studies show a standard deviation of about  $\pm 2,4$  percent by use of lanthanum as an internal standard. Accuracy is estimated by comparative analysis of two calcium sulphate samples by X-Ray Fluorescence, Neutron Activation and Inductive Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.
2. BECKER, K. Environmental monitoring with TLD. *Nucl. Instrum. Meth.*, 104:405-7, 1972.
3. FASSEL, V. A. The quantitative spectrography analysis of the rare earth elements. III: Determination of major constituents in complex mixtures. *J. Opt. Soc. of America*, 39(2):187-93, 1949.
4. FERREIRA, M. M. *CaSO<sub>4</sub>: Dy e/ou Tm: estudo de suas propriedades para aplicação em dosimetria*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-DT-106).
5. KNISELEY, R. N.; FASSEL, V. A.; QUINNEY, B. B.; TREMMEL, C.; GORDON, W. A.; HAYLES, W. J. Quantitative spectrography analysis of the rare earth elements. IX: Determination of rare earth impurities commonly associated with purified samarium, gadolinium, terbium, and yttrium. *J. Opt. Soc. of America*, 12:332-7, 1958.
6. MEDLIN, W. L. Thermoluminescence in anhydrite. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:238-52, 1961.
7. MEGGERS, W. F.; CORLLIS, C. H.; SCRIBNER, B. F. *Tables of spectral-line intensities*. Washington, DC, National Bureau of Standards, 1961. (NBS Monography, 32 part I e II).
8. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, N. Y. Mc Graw-Hill, 1950.
9. NAMBI, K. S. V. *Thermoluminescence: its understanding and applications* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA-Inf-54).
10. OFTEDAL, I. The accessory constituents of ore minerals of the principal Norwegian sphalerite deposits. *Skrif. Norske Vid. -Akad. (Oslo)*, I. Mat. -Nat.Kl., n<sup>o</sup> 8, 1940 apud AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.
11. SLAVIN, M. Quantitative analysis based on spectral energy. *Ind. Eng. Chem.*, 10(8):407-11, 1938.
12. TURÖK, T.; MIKA, J.; GEGUS, E. *Emission spectrochemical analysis*. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.
13. VOHRA, K. G.; MADHVANATH, V.; LAKSHMANAN, A. R. *Lif x CaSO<sub>4</sub>: Dy for personnel monitorig*. In: INDIAN ASSOCIATION FOR RADIATION PROTECTION. *Radiation protection: Third annual conference on... Vigyan Bhavan, New Delhi, January 19-21, 1976*. Bombay, s. d. sec. 4, p. 5-21 (INIS-mf-3769).

(\* ) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN - CNEN/SP foram revistas e enquadradas na NB.66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP**  
**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR  
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR