

X-RAY FLUORESCENCE METHOD APPLIED TO URANIUM DETERMINATION

Víctor H. Cohen, Harko T. Matsuda, Bertha F. de Araújo e José Adroaldo de Araújo.

Departamento de Engenharia Química / MQR

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11.049 - Pinheiros

São Paulo - SP - Brasil

ABSTRACT

An x-ray fluorescence method for uranium determination in aqueous and organic (TBP/dodecane) solutions has been developed. It is directly applicable to irradiated-uranium solutions.

The thin film technique for sample preparations has been used and the best conditions to uranium determination were settled, selecting an analytical line ($UL\alpha_1$) and internal standard line ($ThL\alpha_1$).

After the parameters definition, uranium was determined in aqueous and organic solutions with 1% precision till 10gU/L concentration. The lower limit was 0,2gU/L with 10% precision.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

APLICAÇÃO DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X À DE TERMINAÇÃO DE URÂNIO.

I. INTRODUÇÃO

Dentre muitos métodos empregados na a nálise de actinídeos para o controle de processo em reprocessamento de combustível irradiado, destaca-se o método por flu orescência de raios-X. Sua aplicação nesse campo vem-se evi denciando, não só devido à rapidez, simplicidade e precisão do método, como também à possibilidade da adaptação do equipamento em caixas de luvas, facilitando dessa forma, a análi se de nuclídeos emissores alfa.

Um aspecto muito importante na análise de soluções ativas é evitar o máximo possível, fases de sepa rações químicas, a fim de minimizar resíduos radioativos e permitir a preparação de amostras em operações por controle remoto. Essas condições podem ser seguidas empregando-se a técnica de fluorescência de raios-X. Considerando-se tais re quisitos, a técnica de preparação de amostra mais indicada é a da camada delgada ^(8,5,2).

Essa técnica de preparação da amostra apresenta a vantagem de utilizar volumes mínimos, condição favorável quando do manuseio de soluções radioativas. Além disso, apresenta vantagem adicional de minimizar os efeitos de absorção-intensificação, reduzir os efeitos da radiação e aumentar a sensibilidade.

Os primeiros trabalhos visando a aplicação do método à determinação de U e Pu em solução de com bustível irradiado datam dos fins da década de 1960. Mais tarde, diversos autores desenvolveram métodos de determina ção de actinídeos em soluções ativas pela técnica de fluores cência de raios-X ^(1,3,5,6,7,8).

Na Divisão de Reprocessamento do IPEN/ CNEN-SP desenvolveram-se também estudos para aplicação dessa técnica à determinação de actinídeos. Assim, YAMAURA ⁽¹¹⁾ apli cou o método da camada fina na determinação de Th, tanto em

fase aquosa como orgânica, no intervalo de 1-200gTh/L e 2-63gTh/L respectivamente. Obteve precisão de 1% na fase aquosa e 1,5% na fase orgânica com uma exatidão de 3%.

Dando prosseguimento a esses estudos, apresenta-se um método de determinação de Urânio por fluorescência de raios-X, utilizando-se a técnica de preparação de amostra em camada fina, em soluções de nitrato de uranilo, tanto em fase aquosa como em fase orgânica, assim como em soluções simuladas do processo Purex.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamento e condições operacionais.

Espectrômetro de raios-X seqüencial, modelo SRS-1, marca Siemens, com um processador modelo PDP-8/M, marca Digital e um teletipo para saída de dados.

Desenvolveu-se o trabalho experimental utilizando-se um tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio operando a 50 KV e 50mA para excitação das amostras.

O cristal analisador foi o de LiF (100) com distância interplanar de $4,028\text{\AA}$.

II.2. Reagentes e materiais.

- solução padrão de nitrato de uranilo.

Preparada por dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro com HNO_3 .

- solução padrão de nitrato de uranilo em TBP-30%/n-dodecano (v/v), obtida a partir da contactação de uma solução de nitrato de uranilo com uma solução orgânica constituída de TBP-30%/n-dodecano (v/v).

- soluções de padrão interno.

Preparada por dissolução de $Th(NO_3)_4$ nuclearmente puro.

- solução de nitrato de tório em TBP-30%/n-dodecano (v/v), obtida a partir da contactação de uma solução de nitrato de tório com uma solução orgânica constituída de TBP-30%/n-dodecano (v/v).

- Outros reagentes de grau P.A.
- Adesivo de poliéster, em forma circular com 52mm de diâmetro.
- Papel de filtro faixa azul, com diâmetro de 20mm, marca Selecta.
- Porta-amostra para líquido e porta amostra de carvão (abertura de 23mm de diâmetro), marca Siemens.

II.3. Seleção da linha analítica do urânio, do padrão interno e sua concentração.

Na seleção da linha analítica para de terminação de urânio considerou-se, inicialmente, sua linha característica de maior intensidade, $UL\alpha_1$ de $2\theta = 26,14^\circ$ (Fi gura 1). Outro fator considerado nessa seleção foi a evidência de que não há interferência das linhas de vários elemen tos presentes em soluções de urânio irradiado.

Fixada a linha analítica, verificaram-se alguns elementos possíveis de serem utilizados como pa drão interno (6,7,8,9,10), levando-se em consideração o coefi ciente de absorção de massa e suas linhas características.

Para o desenvolvimento deste trabalho, escolheu-se o tório ($ThL\alpha_1 = 27,46^\circ$) como padrão interno para determinação de urânio, tanto em solução aquosa quanto em orgânica, devido os seguintes fatores :

- é um elemento ausente em soluções de urânio irradiado.
- obtenção de solução estável tanto em fase aquosa quanto em orgânica (TBP/n-dodecano).

A concentração do padrão interno foi fixada para cada intervalo de concentração de urânio, de tal forma a se obter uma relação de intensidades da linha analítica e a do padrão interno que não se afastam muito da unidade. Essas concentrações foram definidas mediante realiza ção de ensaios preliminares.

II.4. Procedimento básico.

Neste trabalho, seguiu-se o procedimen to desenvolvido por YAMAURA⁽¹¹⁾ e consta basicamente das se

O limite inferior de análise foi estabelecido em 0,2gU/L (8ugU), que pode ser medida com uma precisão da ordem de 10%.

TABELA I : Condições para determinação de urânio em solução aquosa de nitrato de uranilo.

Intervalo de concentração de urânio. (g/L)	Relação de Diluição v/v	Concentração do padrão interno. (gTh/L)	Volume da alíquota (uL)	%σ
10 - 200	1:1	23	25	1
1,0 - 10	4:1	3,15	50	1
0,1 - 1,0	4:1	3,15	50	1-10

III.2. Determinação de urânio em fase orgânica constituída por TBP/n-dodecano.

Fixando-se a concentração do padrão interno de 14,25gTh/L e segundo os parâmetros definidos para fase aquosa, realizaram-se medidas no intervalo de 0,1 a 110gU/L, bem como determinou-se a precisão de medidas no intervalo considerado.

A curva da Figura 3 mostra que até a concentração de 10gU/L, as medidas são utilizadas com precisão de 2%, diminuindo a medida que decresce a concentração de urânio.

Em soluções orgânicas de concentrações inferiores a 10gU/L, efetuaram-se medidas, variando-se a relação de diluição de 1:1 para 4:1 v/v, mantendo-se a mesma concentração de padrão interno. Nestas condições, obtiveram-se medidas com precisão de 10%, para concentração de 0,2gU/L (Figura 3). Dessa forma considerou-se esse valor como limite inferior de análise.

A sensibilidade obtida foi de $9 \text{ctg.s}^{-1} \text{ug}^{-1}$ e o limite de detecção de $1,945 \text{ug}$ de U na amostra.

As Figuras 6 e 7, mostram as curvas de calibração no intervalo de 10 a 110g/L e 0,2 a 10gU/L , respectivamente.

III.3. Estudo dos interferentes.

Como elementos interferentes na determinação de urânio, considerou-se os elementos, normalmente, presentes em soluções provenientes do tratamento de combustível irradiado por processo Purex.

Para tais experimentos prepararam-se soluções aquosas contendo produtos de fissão, e de revestimento simulando uma solução proveniente das dissoluções de combustível de urânio. Na tabela II tem-se a composição das soluções sintéticas preparadas contendo quantidades diferentes de elementos interferentes.

Os dados da tabela III mostram que o urânio pode ser determinado sem qualquer interferência dos elementos estudados.

TABELA II - Composição das soluções sintéticas.

Solução Sintética	Urânio g/L	Elementos Interferentes (g/L)				
		Zr	Mo	Ru	TR	Al
A	12,0	-	-	-	-	-
B	12,0	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2
C	12,0	0,6	0,6	0,6	1,5	1,5
D	12,0	1,0	1,0	2,5	2,5	2,5

guintes fases :

- diluição inicial de solução de análise com solução de padrão interno, segundo relação definida para cada intervalo de concentração.
- deposição de uma alíquota (25 a 50uL) em papel de filtro fixo no adesivo poliéster adaptado no suporte de lucite.
- leitura final no espectrômetro de raios-X.
- determinação da relação das intensidades líquida, I_{EL}/I_{PI} .

II.5. Correção da radiação de fundo.

Em soluções do Processo Purex, além das radiações primárias espalhadas pela amostra, das radiações secundárias espalhadas pelo cristal e dos raios-X emitidos pelo próprio cristal, as radiações β - γ também contribuem para radiação de fundo.

Para se ter uma medida precisa, torna-se necessário fazer correção da radiação de fundo, para o cálculo da intensidade líquida da linha analítica. Fez-se essa correção, medindo-se a intensidade do ângulo 2θ adjacente, no caso, a linha $PbLY_1$ de $2\theta = 24,07^\circ$ e, relacionando-se a intensidade da radiação de fundo da linha analítica com a do ângulo 2θ adjacente mediante uma constante de proporcionalidade $K^{(2)}$. Esta constante é determinada com uma prova em branco constituída da solução de padrão interno diluída com uma solução de HNO_3 1M ou solução orgânica de TBP-30%/n-dodecano, dependendo da análise (aquosa ou orgânica).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Determinação de urânio em solução aquosa de nitrato de urânio.

Com os parâmetros estabelecidos: diâmetro do papel de filtro em 20mm, relação de diluição da amostra com solução de nitrato de tório 23gTh/L (padrão interno) de 1:1 v/v, e volume da alíquota de 25uL, realizaram-se estudos a fim de determinar a precisão, a sensibilidade e

estabelecer o intervalo de concentração em que se observa linearidade entre a relação de intensidades e a concentração de urânio.

Nessas condições, realizaram-se os experimentos no intervalo de 0,1 a 250gU/L, com um tempo de contagem de 40s.

A curva A da figura 2 mostra que no intervalo de 10 a 250gU/L, as análises podem ser efetuadas com precisão de 1%, diminuindo para as de concentrações inferiores, atingindo o valor de 16% para solução de 1gU/L.

A fim de melhorar a precisão de medida nas soluções de concentrações inferiores a 10gU/L, modificaram-se a relação de diluição entre a solução de urânio e a de padrão interno para 4 : 1 v/v, o tempo de contagem para 100s, o volume da alíquota para 50uL. Nessas condições e usando uma concentração de padrão interno de 3,15gTh/L, conseguiram-se medidas com precisão de 2% até a concentração de 1gU/L. Para concentração inferior as medidas são menos reprodutíveis atingindo precisão de 10% para medidas de concentração de 0,2g/L, conforme a curva C da figura 2. Já os experimentos realizados variando a relação de diluição para 2:1 v/v (curva B da figura 2), mantendo constante os demais parâmetros, mostraram medidas com precisão de 1%, porém até a concentração de 5gU/L, tornando-se menos reprodutíveis com a diminuição da concentração de urânio.

Desses estudos, estabeleceram-se as condições de análise, para diferentes concentrações de urânio, conforme ilustradas na Tabela I.

Definidas as condições de análise, traçaram-se as curvas de calibração para dois intervalos de concentração de urânio : 10 - 250gU/L e 0,1 - 10gU/L, representados nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Observou-se que há perfeita linearidade entre a relação de intensidades da linha analítica e padrão interno com a concentração de urânio até 250gU/L .

Considerou-se dessa forma, o limite superior de análise de 250gU/L (3,125mgU na amostra). Acima dessa concentração, já se nota o problema de auto-absorção, apresentando a reta um certo declínio.

TABELA III - Análise de urânio em soluções simuladas do processo Purex.

Solução	Urânio (g/L)		Relação U/interf. (m/m)	Erro relativo (%)	Desvio Padrão (%)
	adicionado	encontrado			
A	12,00	12,15	-	1,25	1,39
B	12,00	11,99	9,2	0,08	1,43
C	12,00	12,36	2,5	3,00	1,08
D	12,00	12,02	1,5	0,17	1,80

TABELA IV - Estudo da exatidão em soluções aquosa de nitrato de urânio.

Concentração de Urânio (g/L)		Erro Relativo (%)
Titulação Volumétrica	F.R.X.	
5,910	5,788	2,07
12,25	12,35	0,82
27,15	27,13	0,07
54,30	54,17	0,24
81,45	81,24	0,27
122,5	122,8	0,24
176,8	178,9	1,17

TABELA V - Estudo da exatidão em soluções orgânicas de nitrato de urânio.

Concentração de Urânio (g/L)		Erro Relativo (%)
Titulação volumétrica	F.R.X.	
5,16	5,3	2,09
10,33	10,71	0,87
35,41	35,50	0,25
83,21	83,49	0,34
92,18	91,96	0,24
108,3	109,1	0,73

III.4. Exatidão do método.

Avaliou-se a exatidão do método comparando os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação volumétrica. Os resultados encontram-se nas Tabelas 4 e 5, para as fases aquosa e orgânica, respectivamente, onde pode-se observar um erro relativo inferior a 1% para solução de nitrato de urânio de concentração superior a 10gU/L.

IV. CONCLUSÃO

Pelos resultados expostos e pela simplicidade e rapidez, o método proposto mostrou ser eficiente para a determinação de urânio tanto em solução aquosa quanto em orgânica constituído por TBP/dodecano. As amostras podem ser preparadas em operação por controle remoto, e a utilização de pequenas alíquotas favorecem a sua aplicação à análise de amostras ativas.

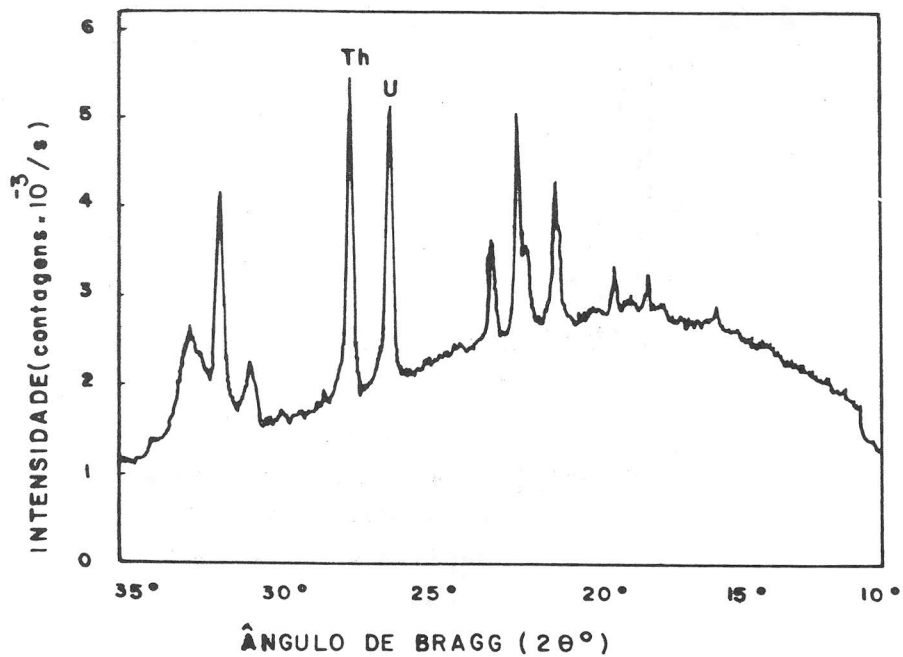


FIGURA 1: Espectro de raios-x fluorescentes de uma solução de nitrato de tório e de urânio

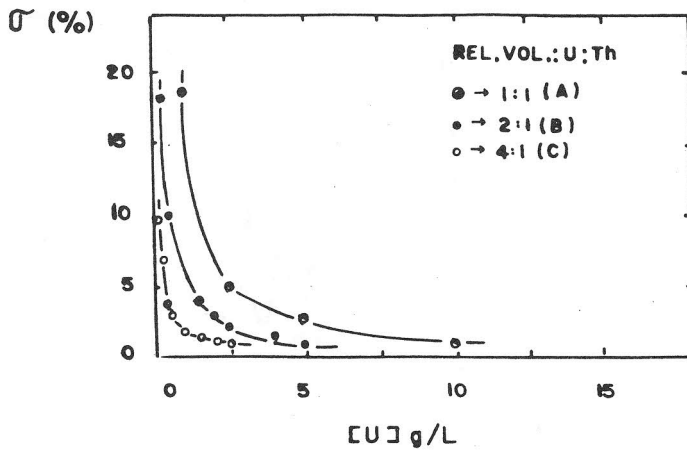


FIGURA 2: Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de urânio em fase aquosa.

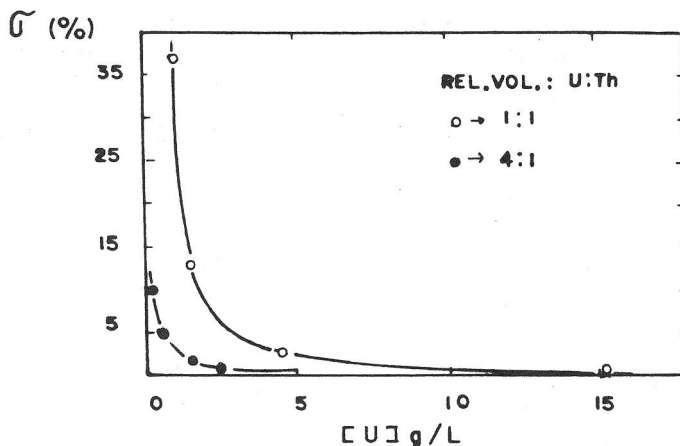


FIGURA 3: Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de urânio em fase orgânica

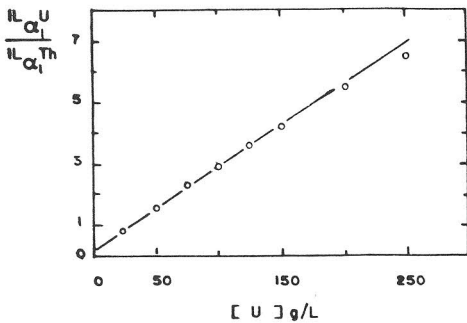


FIGURA 4 : Curva de calibração de urânio em fase aquosa

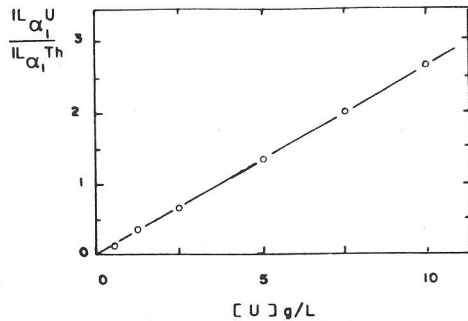


FIGURA 5 : Curva de calibração de urânio em fase aquosa

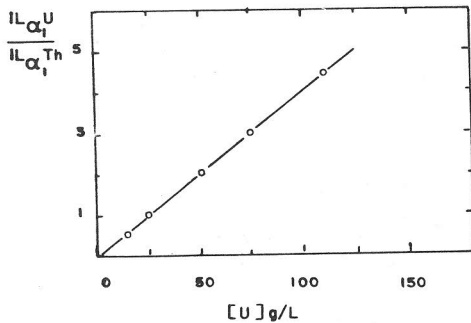


FIGURA 6 : Curva de calibração de urânio em fase orgânica

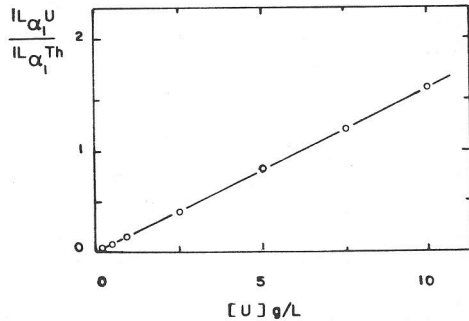


FIGURA 7 : Curva de calibração de urânio em fase orgânica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - BAECKMANN, A.V. Determination of actinide elements by X-Ray analysis. International Atomic Energy Agency. Analytical chemistry of nuclear fuels, Viena, 1972 p.33-44.
- 02 - BERTIN, E.P. Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis. New York, N.Y., Plenum, 1970.
- 03 - BRODDA, B.G. Simultaneous determination of Uranium, Thorium, potassium and sulphate in spent reactor fuel by X-ray fluorescence analysis. Siemens Review, 39 (Sixth Special Issue X-Ray and Electron Microscopy News) : 27:31, 1972.
- 04 - DIAZ-GUERRA, J.P.Y BAYON, A.; Determinacion de pequenas concentraciones de elementos en filtros por espectrometria de fluorescência de rayos-X, anales de química (pediente de publicación).
- 05 - DIAZ-GUERRA, J.P. Estudio de um método de fluorescência de rayos-X en capa delgada para la determinación del uranio en soluciones de baja actividade. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1980 (J.E.N. 466).
- 06 - ERTEL, D. Simultaneous determination of Uranium and Plutonium in anactive Purex Process solutions by X-Ray fluorescence. J. Radional. Chem., 2:205-9, 1969.
- 07 - ERTEL, D. & WETTESTEIN, W. Simultaneous determination of Uranium and Plutonium in solutions of irradiated fast breeder fuel by X-Ray spectrometry. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1978 (ORNL - tr - 4606).
- 08 - GAVISH, A.A.; LAPITSKAYA, T.S.; ZAKHAROVA, L.I.; SHAKH, G.E.; LOBANOV, F.I.; SPITSYN, V.I. X-Ray fluorescence determination of uranium in solution. Soviet Radiochemistry, 21 (2) : 175-9, Nov. 1979.

- 09 - PELLA, D. & BAECKMANN, A.V. The X-Ray spectrometric determination of uranium and plutonium in solutions of spent nuclear fuel. Anal. Chim. Acta, 47:431-8, 1969.
- 10 - PISH, G. & HUFFMANN, H.A. Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent X-Ray spectrometry. Anal. Chem., 27(12): 1875-8, Dec. 1955.
- 11 - YAMAURA, M. Determinação de tório em soluções do processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-X. Dissertação de Mestrado 1982 - IPEN.