

APLICAÇÃO DO AGENTE COMPLEXANTE TETRACICLINA PARA SEPARAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS INTERFERENTES NA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DO URÂNIO

Rosemeire Petrauskas e Mitiko Saiki

Divisão de Radioquímica
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Comissão Nacional de Energia Nuclear
 Caixa Postal 11049 – São Paulo – Brasil

SYNOPSIS. – Petrauskas, R. & Saiki, M. 1983/4. **Complexing with tetracycline in the separation of some elements interfering with the activation analysis of uranium.** *An. Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 77-85.

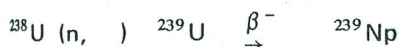
In this work, an analytical method for uranium separation from Th, Zn, Na, Ta, Fe, W, Mo, Ag and lanthanides was studied. These elements form interfering radioisotopes in the gamma-ray spectrum of ^{239}Np and some fission products formed by uranium activation with thermal neutrons.

The adequate conditions for separation were studied using solvent extraction technique and tetracycline as an extracting agent. Separation of uranium from Na, Ag and Zn was achieved by controlling pH. Diethylenetriaminepentaacetic acid was used as masking agent for the uranium separation from Fe, Th and lanthanides. For other elements the separation was partial, meaning that about 11% of W, 32% of Mo and 5% of Ta were extracted together with uranium into the organic phase.

Chemical separation of uranium by means of extraction with tetracycline prior to irradiation presented a recovery of 97% for uranium. The method was applied to the determination of uranium and the ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in ores of monazite, pechblende S-7, provided by the International Atomic Energy Agency and an ore denominated "goianite" natural of the state of Goiás.

INTRODUÇÃO

A ativação do urânio com nêutrons térmicos permite a determinação de urânio pela medida das radioatividades do ^{239}Np e dos produtos de fissão. As reações nucleares para essa determinação são:



$$T_{1/2} = 23,5\text{min} \quad T_{1/2} = 23,5 \text{ d}$$



As atividades do ^{239}Np e dos produtos de fissão como ^{140}Ba , ^{133}Xe , ^{132}Te , ^{132}I , ^{99}Mo são utilizadas na análise de urânio em vários tipos de amostras.

Além da concentração de urânio, a ativação do urânio com nêutrons térmicos permite a determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, o que é de grande importância na tecnologia nuclear para análise de materiais nucleares.

Para a medida de atividades do ^{239}Np e dos produtos de fissão são aplicadas as técnicas de Análise por Ativação instrumental ou com separação química.

A análise por ativação instrumental é, sem dúvida, a mais interessante do ponto de vista de rapidez e simplicidade, entretanto verifica-se que nem sempre é possível aplicar a técnica de análise por ativação não destrutiva.

Mesmo usando detectores de Ge(Li) de alta resolução, a análise por ativação do urânio requer uma separação química, dependendo da matriz e principalmente quando se quer determinar urânio ao nível de partes por bilhão.

Também na análise por ativação com nêutrons epitér-

micos, dependendo da relação entre as concentrações de urânio e dos elementos interferentes como o tório e alguns lantanídeos, torna-se necessária uma separação química.

No caso da determinação do urânio pelo método bastante seletivo de Ativação por Contagem de Nêutrons Retardados de Fissão também pode ocorrer a interferência do tório, quando a concentração desse elemento for muito maior que a do urânio.¹

No caso da ativação do urânio com nêutrons térmicos vários elementos da matriz podem atrapalhar a medida do ²³⁹Np ou dos produtos de fissão. Os elementos da matriz, quando irradiados com nêutrons térmicos, podem formar os mesmos radioisótopos produzidos na fissão do urânio e, além disso, outros radioisótopos que interferem no espectro de raios gama por apresentarem energias muito próximas a do ²³⁹Np ou dos produtos de fissão. Existe ainda a possibilidade de interferência causada pela presença de elementos em alta concentração na matriz, que mesmo não apresentando energia dos raios gama próximas àquelas que estão sendo medidas, interferem devido à alta atividade e ao Contínuo Compton que encobre os picos de baixa atividade.

Muitos são os métodos ou esquemas de separação radioquímica desenvolvidos para resolver os casos em que o urânio não pode ser determinado pelo método puramente instrumental.

Por exemplo, para evitar estas interferências na determinação da porcentagem isotópica de ²³⁵U em rochas de composição bastante complexa, Vasconcellos e colaboradores² isolaram o urânio por meio da extração com tributilfosfato (TBP) em iso-octano, seguida da retro-extração em carbonato de amônio.

No presente trabalho, procurou-se aplicar a tetraciclina na separação de alguns elementos interferentes na análise por ativação do urânio, tendo como finalidade a determinação da concentração de urânio e da razão isotópica ²³⁵U/²³⁸U em minérios.

As investigações sobre complexos de tetraciclina têm sido desenvolvidas, principalmente, com o objetivo de utilizar esse complexante em separações químicas e determinações de elementos, por vários pesquisadores.³⁻⁵

Saiki e colaboradores,⁵ aplicando a técnica de extração com solventes e tetraciclina como agente extrator, mostraram uma boa perspectiva com relação à possibilidade de isolar urânio de vários elementos tais como Th, Sc, Np, lantanídeos e outros.

Como aplicação dos estudos anteriores,⁵ foi examinada neste trabalho a separação de urânio presente em amostras de minério.

Adotou-se a técnica de extração com solventes e as condições de separação foram estudadas fazendo-se o controle de pH e também usando agentes mascarantes.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Equipamentos Utilizados

- Medidor de pH Metrohn Modelo E-350B, com escala de leitura com divisões de 0,1 unidades de pH e eletrodo combinado de vidro tipo EA-120X da Metrohn.
- Equipamento de contagem: para a medida da atividade do ²³⁹U foi usado um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo "poço" de 7,5 x 7,5 cm acoplado a um espectrômetro de raios gama de 400 canais, marca TMC, modelo 404-6.

Para a contagem de ¹⁸²Ta, ¹⁵³Sm, ¹⁸⁷W, ^{110m}Ag, ⁶⁵Zn, ²⁴Na e ²³⁴Th, isoladamente, foi usado um detetor de NaI(Tl) tipo "poço" de 5,1 cm x 4,5 cm acoplado a um analisador monocanal de raios gama construído no próprio IPEN-CNEN/SP. O ⁵⁹Fe foi medido no multianalisador acoplado a um detetor de Ge(Li) porque durante a sua irradiação forma-se ⁵⁴Mn por meio da reação ⁵⁴Fe(n,p)⁵⁴Mn, que interfere nas medidas quando se usa analisador monocanal.

Quando a amostra continha uma mistura de dois ou mais radioisótopos foi usado um detetor de Ge(Li) apresentando uma resolução de 2,45 keV para o pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co, acoplado a um analisador da marca Ortec de 4096 canais.

2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. A tetraciclina na forma de cloridrato foi preparada e purificada por Laborterápica Bristol, São Paulo — SP.

O óxido de urânio (U₃O₈) nuclearmente puro foi cedido pelo Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP. A solução padrão de nitrato de urânio foi preparada por dissolução do U₃O₈ (previamente calcinado a 800°C) em ácido nítrico e o excesso de ácido foi eliminado por evaporação da solução até quase a secura. O resíduo foi retomado com água destilada e levado a um volume conveniente para obter-se uma concentração da ordem de 10⁻³ M em urânio.

As soluções traçadoras dos elementos interferentes foram preparados irradiando-se de preferência óxidos, carbonatos, nitratos ou elementos na forma metálica. No caso do tungstênio e molibdênio, foram irradiados tungstato e molibdênio de amônio. A solução traçadora de ²³⁴Th foi obtida a partir de nitrato de urânio usando o método apresentado por Abrão.⁶

A solução de minério padrão para o estudo da influência da matriz na separação foi preparada dissolvendo a pechblenda S-7 da Agência Internacional de Energia Atômica.

mica (AIEA) com uma mistura de ácidos (H₂SO₄, HF e HNO₃) concentrados a quente.

3. Procedimento Adotado para Obtenção das Curvas de Extração dos Elementos

Foram colocados num funil de separação 5 ml da solução de tetraciclina 0,010M em álcool benzílico e 5 ml da fase aquosa constituída de NaClO₄ 0,10M e os elementos a serem extraídos. A concentração de cada elemento variou entre 10⁻⁴ e 10⁻⁵ M.

No caso do tório, em que foi utilizada solução de ²³⁴Th livre de carregador, foi também adicionada solução carregadora de tório. O ajuste do pH da fase aquosa foi feito usando soluções diluídas de NaOH e HClO₄. Os funis foram agitados mecanicamente por 30 minutos, à temperatura de 25°C. Após o equilíbrio, a separação das fases foi feita por decantação seguida de centrifugação por cinco minutos a aproximadamente 2500 rpm.

Para a determinação da concentração do elemento em cada uma das fases uma alíquota de cada fase foi pipetada para contagem. No caso do urânio, esse elemento foi determinado pela técnica de ativação com nêutrons epitérmicos.⁷

4. Procedimento Utilizado na Análise de Minérios

Transferiu-se o minério em pó (20-200 mg) para um copo de teflon e adicionaram-se algumas gotas de cada um dos ácidos sulfúrico, nítrico e fluorídrico, todos concentrados. Aqueceu-se a solução para a dissolução e depois levou-se à secura para eliminação do SiF₄ formado. Esta operação foi repetida várias vezes com a adição de novas porções de cada um dos ácidos até a dissolução completa do minério. O resíduo foi retomado em água destilada e utilizado para o preparo da fase aquosa.

A fase orgânica consistiu de 10 ml da solução de tetraciclina 0,010M em álcool benzílico e a fase aquosa inicial consistiu de 10 ml de solução amostra de minério contendo NaClO₄ 0,10M e DTPA 0,010M. O pH da fase aquosa foi acertado para 3,50 (pH em que ocorre completa extração do urânio) e o tempo de agitação foi de 30 min a 25°C. A separação das fases foi feita por decantação seguida de centrifugação. Desprezou-se a fase aquosa e 5 ml da fase orgânica foram lavados com 5 ml de uma solução aquosa contendo NaClO₄ 0,10M, DTPA 0,010M em pH = 3,50. Após a centrifugação da fase orgânica 50 µl desta fase foram colocados sobre tira de papel de filtro de aproximadamente 2,5 cm² e secados com a lâmpada de raios infra-vermelhos.

O padrão de urânio também foi preparado da mesma

maneira fazendo a secagem de 50 µl da solução padrão de urânio 8,0 x 10⁻⁵ M sobre o papel.

A amostra e o padrão foram irradiados por 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos correspondente a 10¹² n cm⁻² s⁻¹ e as contagens foram efetuadas no detector de Ge(Li) por um tempo que variou de 1000 a 2000 segundos. O tempo de resfriamento para as contagens variou entre 15 e 24 horas de modo que, decorrido esse tempo, os pares geneticamente relacionados, ¹³²Te—¹³²I, ⁹⁹Mo—^{99m}Tc e ⁹⁷Zr—⁹⁷Nb, se encontravam em equilíbrio radioativo.

5. Cálculos

5.1. Porcentagem de extração

A porcentagem de extração, E, foi calculada por meio da relação:

$$E = \frac{I_o}{I_o + I_a V_a / V_o} \times 100 \quad (1)$$

onde I_o e I_a são, respectivamente, as contagens das fases orgânica e aquosa (cpm/ml); V_o e V_a são os volumes das fases orgânica e aquosa, respectivamente.

5.2. Cálculo da razão isotópica e da massa de urânio

A razão isotópica ²³⁵U/²³⁸U foi calculada obtendo-se as atividades de dois picos, um correspondente a atividade de um produto de fissão do ²³⁵U (A₂) e outro correspondente a do ²³⁹Np (A₁). A seguinte relação foi utilizada no cálculo da razão:²

$$(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_a = (^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_p (A_1/A_2)_a / (A_1/A_2)_p \quad (2)$$

O índice a refere-se à amostra e p ao padrão de urânio de razão isotópica conhecida.

A massa de urânio foi calculada usando a expressão clássica da análise por ativação:

$$m_a = A_a m_p / A_p \quad (3)$$

A_a = atividade do elemento na amostra; A_p = atividade do elemento no padrão; m_a = massa do urânio na amostra e m_p = massa de urânio no padrão.

Na avaliação estatística dos resultados seguiu-se os conceitos do texto de Nalimov.⁸

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Escolha dos Elementos Interferentes para Separação

Para estudar a separação de interferentes na determinação de urânio por meio de seus produtos de fissão e do ^{239}Np procurou-se, inicialmente, identificar os radioisótopos formados na irradiação de 1,6 μg de padrão de urânio natural por 8 horas em um fluxo de nêutrons correspondente a $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após cerca de 15 horas de resfriamento foram identificados os seguintes radioisótopos:

^{239}Np (106, 278 keV) e produtos de fissão:

^{99}Mo — $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (140, 181 keV); ^{143}Ce (293 keV);

^{132}Te — ^{132}I (668, 773 keV); ^{133}I (530 keV);

^{97}Zr — ^{97}Nb (658, 744 keV);

^{91}Sr — $^{91\text{m}}\text{Y}$ (556 keV)

O produto de fissão $^{91\text{m}}\text{Y}$ foi identificado pelo pico de maior intensidade, de 556 keV, porém esse pico apresentou interferência do ^{82}Br de 554 keV, resultante da ativação do bromo do papel de filtro Whatman. No papel de filtro utilizado como material suporte para fixação do urânio para a irradiação foram identificados os radioisótopos: ^{24}Na e ^{82}Br .

Foram considerados, para estudo, os seguintes interferentes: Fe, Th, Ta, W, Ag, Mo, Na, Zn e elementos lantanídios. Verificou-se que o pico de 106 keV do ^{239}Np pode sofrer a interferência dos fotopicos dos radioisótopos ^{153}Sm , ^{187}W , ^{182}Ta e ^{233}Pa , sendo o ^{233}Pa formado na ativação do ^{232}Th seguida de decaimento beta menos. Os fotopicos de ^{165}Dy , ^{170}Er e ^{147}Nd interferem no pico de 278 keV do ^{239}Np . O ^{141}Ce e ^{59}Fe apresentam fotopicos interferentes no pico de 140 keV do produto de fissão ^{99}Mo — $^{99\text{m}}\text{Tc}$. A $^{110\text{m}}\text{Ag}$ e o ^{187}W interfere na medida de ^{97}Zr — ^{97}Nb pelo pico de 743 keV. O Mo foi considerado interferente porque esse elemento com a ativação com nêutrons térmicos dá origem ao ^{99}Mo — $^{99\text{m}}\text{Tc}$, isto é, os mesmos radioisótopos formados na fissão do urânio. O ^{24}Na e o ^{65}Zn que se formam na ativação do sódio e do zinco não apresentam picos interferentes para contagem do ^{239}Np ou dos produtos de fissão mas o contínuo Compton desses radioisótopos, na região de baixas energias, pode mascarar os fotopicos de interesse.

2. Escolha das Condições para Separação de Urânio de Elementos Interferentes

A fim de escolher as condições adequadas para a separação de urânio dos elementos interferentes foram determinados, para diferentes valores de pH, os valores das porcentagem de extração dos elementos quando presentes isoladamente, bem como quando esses elementos são adicionados a uma solução de minério padrão, na ausência e na presença de agentes mascarantes.

2.1. Extração dos elementos isoladamente

A Figura 1 apresenta as curvas de extração dos elementos U, Fe, Th, Mo, Na, W, Zn e Sm, isoladamente. O Sm foi escolhido para representar todos os lantanídios interferentes. Nessa Figura não são apresentados os resultados de extração obtidos para os elementos Ta e Ag pois esses dois elementos apresentam resultados muito irregulares devido a sua perda durante a extração. A maior parte do Ta, formando radiocolóides,⁹ ficou absorvido nas paredes dos recipientes de vidro e a Ag^{1+} , sofrendo redução por ação da luz, ficou na interface do sistema de extração. As curvas da Figura 1 mostram que o urânio pode ser completamente extraído num intervalo muito amplo de pH, de 2,5 a 6,5, e os elementos Fe, Th, Sm e Zn são também totalmente extraídos para a fase orgânica respectivamente a partir dos valores de pH 1,7; 2,5; 3,5 e 5,2. Para o Mo obteve-se uma extração de 80 a 90% no intervalo de pH 2,0 a 4,5 e para o W obteve-se uma extração de cerca de 20% na faixa de pH 1,0 a 4,0. Conforme os resultados apresentados na Figura 1 somente o Na e o Zn podem ser isolados do urânio pelo controle de pH e efetuando uma única operação de extração.

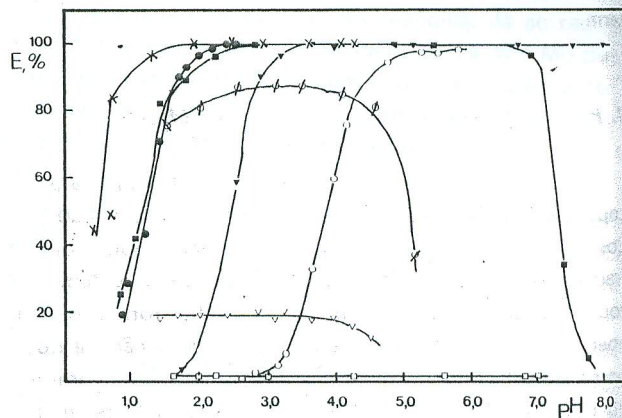


FIGURA 1 — Curvas de Extração dos Elementos U, Fe, Th, Sm, Zn, Na, W e Mo Isoladamente

[Tetraciclina] = 0,010M

(X) — Fe = $1,3 \times 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

(■) — U = $6,4 \times 10^{-5} \text{ M}$

(▼) — Sm = $4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$

(●) — Th = $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

[NaClO_4] = 0,10M

(◊) — Mo = $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

(□) — Na = $1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$

(▽) — W = $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

(○) — Zn = $4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

2.2. Extração dos elementos adicionados a uma matriz de minério

Na Figura 2 estão as curvas de extração dos elementos Fe, Mo, W, Sm, Ta, Th e Zn obtidas usando traçadores desses elementos adicionados a uma solução de minério padrão de urânio S-7 da Agência Internacional de Energia Atômica.

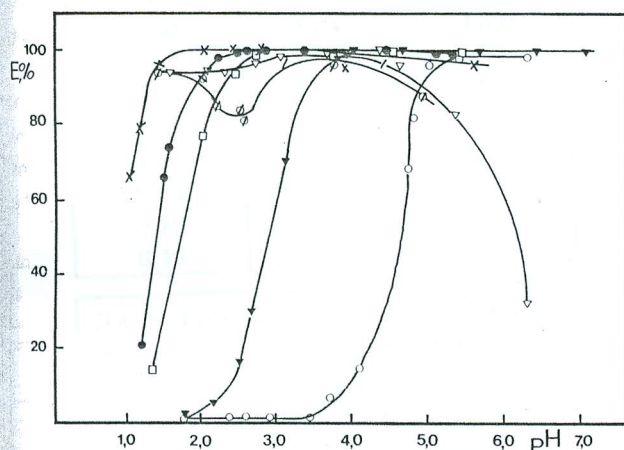


FIGURA 2 — Curvas de Extração dos Elementos Fe, Mo, W, Sm, Ta, Th e Zn Adicionados a uma Solução de Minério Padrão

- [Tetraciclina] = 0,010M
 (X) — Fe = $2,0 \times 10^{-3}$ M
 (∇) — W = $1,1 \times 10^{-4}$ M
 (●) — Th = $1,0 \times 10^{-4}$ M
 (□) — Ta = $1,0 \times 10^{-5}$ M
 [NaClO₄] = 0,10M
 (∅) — Mo = $1,0 \times 10^{-4}$ M
 (▼) — Sm = $4,4 \times 10^{-5}$ M
 (○) — Zn = $4,0 \times 10^{-4}$ M

Os elementos Ta e Th apresentaram perdas durante a extração. Houve perda de tório a partir de pH = 3,5, provavelmente devido a hidrólise e o Ta apresentou perdas no intervalo de pH 1,5 a 5,5.

Comparando as curvas de extração obtidas para Sm, Fe, Zn, Mo e W apresentadas na Figura 2 com as obtidas sem a adição da solução de minério (Figura 1) verifica-se que para Sm, Fe e Zn essas curvas foram ligeiramente deslocadas no sentido de valores de pH maiores e para o Mo e W o aspecto das curvas mudou completamente. Isto mostra que a presença da matriz de minério influi na extração e separação dos elementos.

2.3. Extração dos elementos adicionados a uma solução de minério, na presença de agentes mascarantes.

Verificou-se que efetuando uma única operação de extração na faixa de pH entre 2,5 a 3,0 somente o Na, Ag e Zn podem ser eliminados do urânio. Para eliminar os demais interferentes foi escolhido o ácido dietileno triamino-pentaacético (DTPA) para mascarar as reações desses interferentes com a tetraciclina mas não a do urânio. O DTPA foi escolhido porque as constantes de formação de complexos com os interferentes lantanídeos, Fe, Th e Zn são muito maiores que as dos complexos entre esses elementos e a tetraciclina (Ver referência 5, 10 e 11).

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de extração do Sm, Th, Fe, Zn, U, Mo, Ag, Ta e W quando esses elementos foram adicionados a uma solução de minério padrão e DTPA. Os resultados desta Figura mostram que na faixa de pH 3,0 a 4,5 o urânio pode ser separado de Sm, Th, Fe, Ag e Zn porém nessa faixa de pH o Ta, W e Mo acompanham o urânio para a fase orgânica. Já ao redor de pH 6,5 há uma redução na extração de Ta, W e Mo porém foi verificado que há um aumento na extração de tório e nesse pH vários elementos se hidrolisam dificultando um tratamento quantitativo da extração.

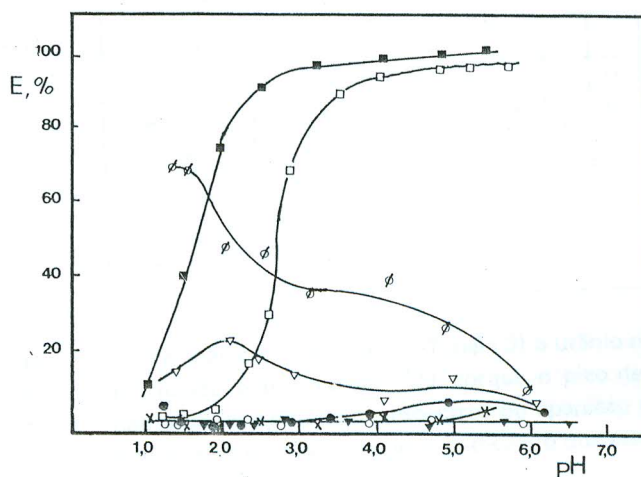


FIGURA 3 — Curvas de Extração dos Elementos U, Th, Fe, Sm, Zn, Ta, W e Mo Adicionados a uma Solução de Minério Padrão na Presença de DTPA

- [NaClO₄] = 0,10M
 (■) — U = $4,0 \times 10^{-5}$ M
 (□) — Ta = $1,0 \times 10^{-5}$ M
 (▼) — Sm = $4,4 \times 10^{-5}$ M
 (∇) — W = $1,2 \times 10^{-4}$ M

- [DTPA] = 0,010M
 (●) — Th = $6,0 \times 10^{-5}$ M
 (○) — Zn = $4,0 \times 10^{-4}$ M
 (X) — Fe = $2,0 \times 10^{-3}$ M
 (∅) — Mo = $1,0 \times 10^{-4}$ M

Também, nesse caso, foi notada a perda de elementos Ta e Ag. Na Tabela 1 são apresentados os resultados de porcentagem recuperação para se ter uma idéia da quantidade desses elementos inicialmente presentes na solução-amostra e que acompanhariam o urânio.

TABELA 1

Porcentagem de Recuperação dos Elementos Ta e Ag em Função de pH

Tântalo		Prata	
pH	R, %	pH	R, %
1,25	1,9	1,35	0,3
1,50	2,8	1,55	0,4
1,90	3,3	1,85	0,6
2,40	9,2	2,35	0,6
2,60	13,4	3,00	0,6
2,90	21,3	3,60	1,1
3,50	42,5	3,95	10,6
4,00	32,8	4,45	3,5
4,80	22,2	4,90	19,3
5,20	17,8	5,50	5,9
5,70	24,2	6,10	10,7
6,10	18,9		

$$[Ta] = 1,0 \times 10^{-5} M ; [Ag] = 5,25 \times 10^{-5} M$$

$$[Tetraciclina] = 0,010M ; [NaClO_4] = 0,10M$$

$$[DTPA] = 1 \times 10^{-2} M$$

Usando uma mistura de agentes mascarantes contendo $1 \times 10^{-2} M$ de DTPA e $2,5 \times 10^{-3} M$ de NaF em pH = 3,5 (pH de extração completa do U) somente 6% de Ta acompanha o urânio indicando que o íon fluoreto mascarou a reação de tântalo com tetraciclina.

Para eliminar W usou-se a água oxigenada recomendada como mascarante para esse elementos por Perrin¹². Porém usando uma mistura contendo H₂O₂ 5% e DTPA $1 \times 10^{-2} M$ não se verificou o mascaramento do W, no presente caso.

Realizando uma operação de extração em pH 3,5, de uma solução contendo NaClO₄ 0,10M, DTPA $1 \times 10^{-2} M$ e solução amostra de minério mais os interferentes com solução de tetraciclina 0,010M e em seguida fazendo a lavagem da fase orgânica resultante com uma fase aquosa contendo NaClO₄ 0,10M, DTPA $1 \times 10^{-2} M$ e apresentando pH 3,5 verificou-se que a lavagem favorece a separação do urânio de interferentes. Obteve-se uma boa recuperação de urânio de 97% e somente 11% de W, 32% de Mo e 5% de Ta acompanharam o urânio e os demais interferentes permaneceram na fase aquosa.

3. Aplicações do Método Proposto

Após estabelecer as condições mais favoráveis para a separação do urânio, passou-se ao estudo da aplicação do método para a determinação do urânio e da razão isotópica ²³⁵U/²³⁸U em amostras de minério.

Foram analisadas três amostras de minérios a saber: monazita cristal, pechblenda S-7 da Agência Internacional de Energia Atômica com 0,527% de U₃O₈ e o minério designado de "goianita" procedente do Estado de Goiás.

3.1. Determinação do teor de urânio

Para todas as amostras, o teor de urânio (% U₃O₈) foi determinado usando os valores das contagens obtidos nos picos de ²³⁹Np e dos produtos de fissão. Nas Tabelas 2 e 3 estão os resultados dessas análises.

TABELA 2

Resultados das Análises de Urânio em Pechblenda S/7 do AIEA, após Separação Química

Fotopicos Utilizados ou Calculo (keV)	%U ₃ O ₈	s	E _{rel} %	E _p %	Limite de Confiança
²³⁹ Np . 106	0,513	$7,91 \times 10^{-4}$	1,5	2,7	$0,513 \pm 0,008$
²³⁹ Np . 278	0,512	$5,66 \times 10^{-4}$	1,1	2,8	$0,512 \pm 0,006$
¹³⁵ Mo . 140	0,515	0,0155	3,0	2,1	$0,515 \pm 0,016$
¹³⁵ Ce . 293	0,512	0,0237	4,6	2,8	$0,512 \pm 0,025$
¹³⁵ I . 530	0,517	0,0210	4,1	1,9	$0,517 \pm 0,022$
¹³⁵ Nb . 658	0,494	0,0366	7,4	6,3	$0,494 \pm 0,038$
¹³⁵ Nb . 744	0,499	0,0300	6,0	5,3	$0,499 \pm 0,031$

% U₃O₈ é a média de seis determinações; s é o desvio padrão; E_{rel} é o desvio padrão relativo; E_p é o erro relativo calculado considerando como verdadeiro o valor 0,527% apresentado pela AIEA,¹¹ o limite de confiança foi calculado num nível de confiança de 0,95.

TABELA 3

Resultados das Análises de Urânio em "Goianita" e Monazita Cristal, após Separação Química

Fotopicos Utilizados ou Calculo (keV)	"Goianita"				Monazita Cristal			
	%U ₃ O ₈	s	E _{rel} %	Limite de Confiança	%U ₃ O ₈	s	E _{rel} %	Limite de Confiança
²³⁹ Np . 106	0,0322	$2,64 \times 10^{-4}$	8,2	$0,0322 \pm 0,0041$	0,962	0,016	1,7	$0,962 \pm 0,023$
²³⁹ Np . 278	0,0306	$7,14 \times 10^{-4}$	2,4	$0,0306 \pm 0,0011$	0,944	0,016	1,7	$0,962 \pm 0,022$
¹³⁵ Mo . 140	0,0318	$2,04 \times 10^{-4}$	6,4	$0,0318 \pm 0,0032$	0,942	0,029	3,1	$0,942 \pm 0,041$
¹³⁵ Ce . 293	0,0366	$6,29 \times 10^{-4}$	17,2	$0,0366 \pm 0,0098$	1,036	0,103	9,9	$1,036 \pm 0,146$
¹³⁵ I . 530	0,0304	$2,03 \times 10^{-4}$	6,7	$0,0304 \pm 0,0032$	0,948	0,075	7,9	$0,948 \pm 0,108$
¹³⁵ Nb . 658	0,0316	$4,02 \times 10^{-4}$	12,7	$0,0316 \pm 0,0063$	0,980	0,042	4,3	$0,980 \pm 0,060$
¹³⁵ Nb . 668	(*)	0,876	0,055	6,2	$0,876 \pm 0,076$
¹³⁵ Nb . 744	0,0341	$3,52 \times 10^{-4}$	10,3	$0,0341 \pm 0,0057$	0,962	0,079	8,2	$0,962 \pm 0,114$

(*) indica que o calculo não foi realizado.

Os valores de % U₃O₈ se referem a média de quatro análises de cada amostra; s é o desvio padrão; E_{rel} é o desvio padrão relativo e o Limite de Confiança foi calculado num nível de confiança de 0,95.

Na análise da "goianita" (Tabela 3) o urânio não foi determinado pelo pico de ¹³²I porque o pico de 668 keV não apareceu em alguns espectros ou apareceu com erros muito grandes nas contagens, indicando que esse pico não é muito sensível.

Conforme visto em 2.3. o método de separação utilizado não permite eliminar completamente Mo e W do urânio. Entretanto comparando os resultados obtidos pelo pico de ⁹⁹Mo de 140 keV com aqueles calculados por meio dos demais picos pode se considerar que não houve a interferência de Mo indicando que a sua concentração nas amostras

tras analisadas é muito baixa. Os picos de ¹⁸⁷W que também poderiam interferir não apareceram em todos os espectros das amostras analisadas.

Nos resultados da análise de pechblenda S-7, Tabela 2, os desvios padrões e os erros relativos obtidos foram inferiores a 10% indicando que o método é reprodutível e exato.

Os desvios padrões relativos obtidos nas análises de monazita e de "goianita", Tabela 3, também foram, em geral, inferiores a 10%. Os valores menos satisfatórios foram obtidos com os picos de ¹⁴³Ce e ⁹⁷Nb. Em todos esses casos, a taxa de contagem baixa dos radioisótopos correspondentes foi em grande parte responsável pelos erros encontrados.

3.2. Determinação da razão isotópica ²³⁵U/²³⁸U

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da razão isotópica ²³⁵U/²³⁸U em amostras de "goianita", monazita cristal e pechblenda S-7.

TABELA 4
Resultados da Razão Isotópica ²³⁵U/²³⁸U

	"Goianita"			Monazita Cristal			Pechblenda		
	²³⁵ U/ ²³⁸ U (a) (x 10 ³)	s (x 10 ³)	E _{rel} (%)	²³⁵ U/ ²³⁸ U (a) (x 10 ³)	s (x 10 ³)	E _{rel} (%)	²³⁵ U/ ²³⁸ U (b) (x 10 ³)	s (x 10 ³)	E _{rel} (%)
Pico - 140keV ⁹⁹ Mn	7,03	0,43	6,1	7,07	0,21	3,0	7,29	0,17	2,4
108keV 293keV ¹⁴³ Ce	8,20	1,03	12,5	7,36	0,57	7,8	7,27	0,43	6,0
ra ²³⁹ Np 530keV ¹³⁷ I	0,86	0,61	8,8	7,14	0,49	6,9	7,31	0,29	4,0
relativa 658keV ⁹⁷ Nb	7,10	0,51	7,3	7,38	0,20	2,7	7,00	0,57	8,7
mente a 744keV ⁹⁷ Nb	7,67	0,35	4,6	7,28	0,46	6,3	7,26	0,57	7,8
Pico 140keV ⁹⁹ Mn	7,52	0,31	4,2	7,20	0,18	2,5	7,30	0,21	2,8
278keV 293keV ¹⁴³ Ce	8,63	1,37	15,9	7,50	0,64	8,5	7,28	0,36	5,0
ra ²³⁹ Np 530keV ¹³⁷ I	7,18	0,45	6,3	7,28	0,47	6,5	7,32	0,30	4,1
relativa 658keV ⁹⁷ Nb	7,46	0,79	10,6	7,52	0,24	3,2	7,01	0,51	7,4
mente a 744keV ⁹⁷ Nb	8,06	0,68	8,4	7,38	0,50	6,8	7,08	0,42	6,0

(a) - média de quatro determinações
(b) - média de seis determinações

A monazita e a pechblenda apresentaram as razões com desvios padrões entre 2,4 – 8,7% e para a "goianita", com menor concentração de urânio, a precisão foi menor (4,5 – 16%) principalmente para as razões calculadas usando aqueles radioisótopos com erros maiores nas contagens de aproximadamente 7%.

Por outro lado aplicando o teste estatístico t⁸ num nível de confiança de 0,95 verificou-se que as razões obtidas para as amostras analisadas podem ser consideradas iguais a do urânio natural. Foi considerado para a razão isotópica do urânio natural o valor 7,252 x 10⁻³, calculado usando os valores: % ²³⁵U = 0,720 e % ²³⁵U = 99,275.¹⁴

CONCLUSÕES

Conforme mostram os resultados das Figuras 2 e 3, somente o Mo, W e Ta acompanham o urânio para a fase orgânica quando a extração é executada na presença de agente mascarante DTPA. Entretanto, o Ta pôde ser eliminado

usando uma mistura de DTPA e NaF como agentes mascarantes.

Os resultados das análises de pechblenda (Tabela 2) mostram que há uma boa concordância entre os valores obtidos utilizando as atividades dos fotopicos de diferentes radioisótopos.

Aplicando o teste t num nível de confiança de 0,95 foi possível concluir que os resultados obtidos na Tabela 2 são concordes com a média dos valores apresentados no Certificado¹³ da Agência Internacional de Energia Atômica.

De acordo com o critério de McFarren e colaboradores¹⁵ modificado depois por Eckslager¹⁶ calculou-se o erro total do método analítico pela fórmula:

$$\text{Erro Total} = (dA + 2s)/\mu \tag{4}$$

onde dA = valor absoluto da diferença entre a média obtida e o valor real (μ); s = desvio padrão.

De acordo com esse critério, os métodos analíticos que dão erro total inferior a 25% podem ser considerados excelentes; entre 25 e 50% considerados aceitáveis e maior que 50% inaceitáveis.

O erro total obtido foi inferior a 25%, o que permite classificar o método empregado na categoria dos "exce-lentes".

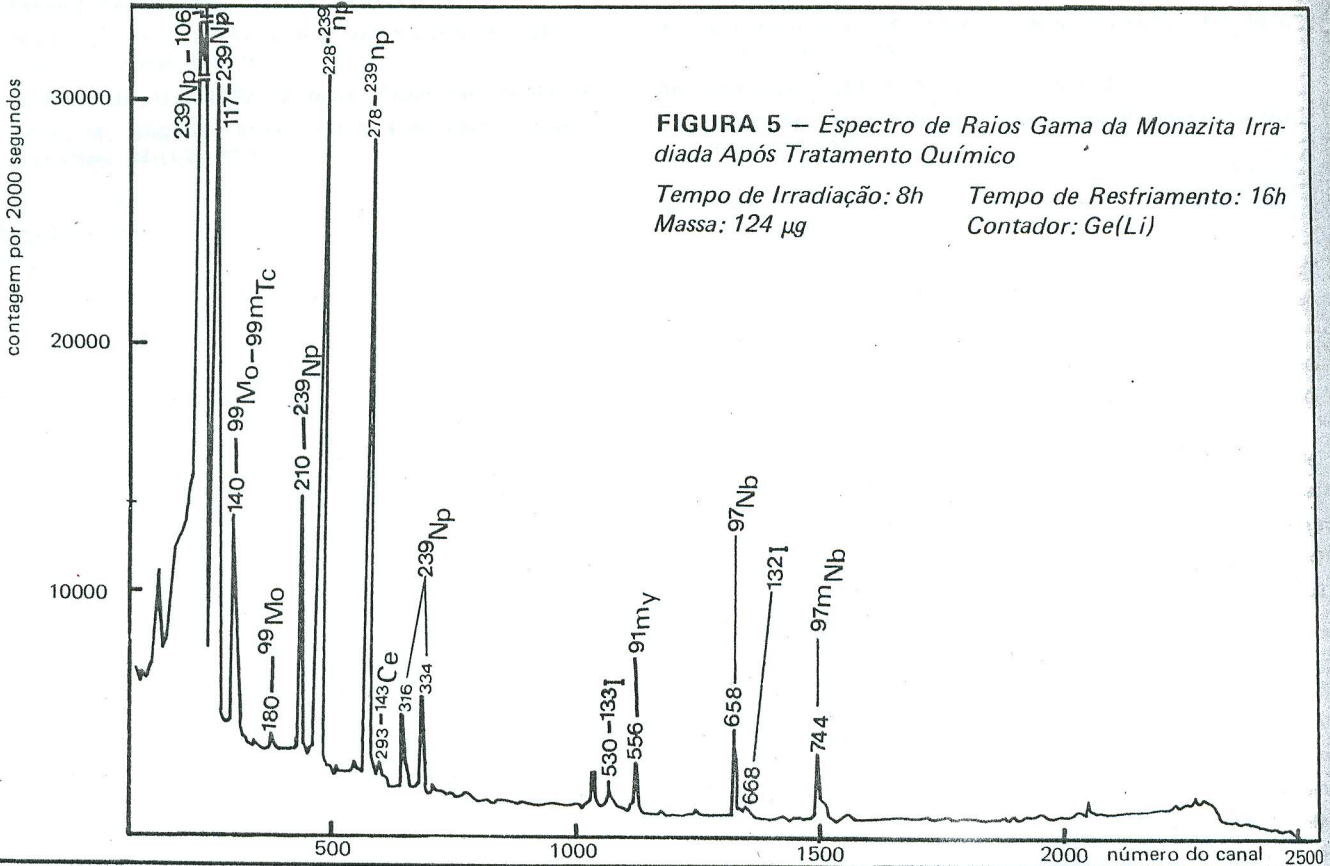
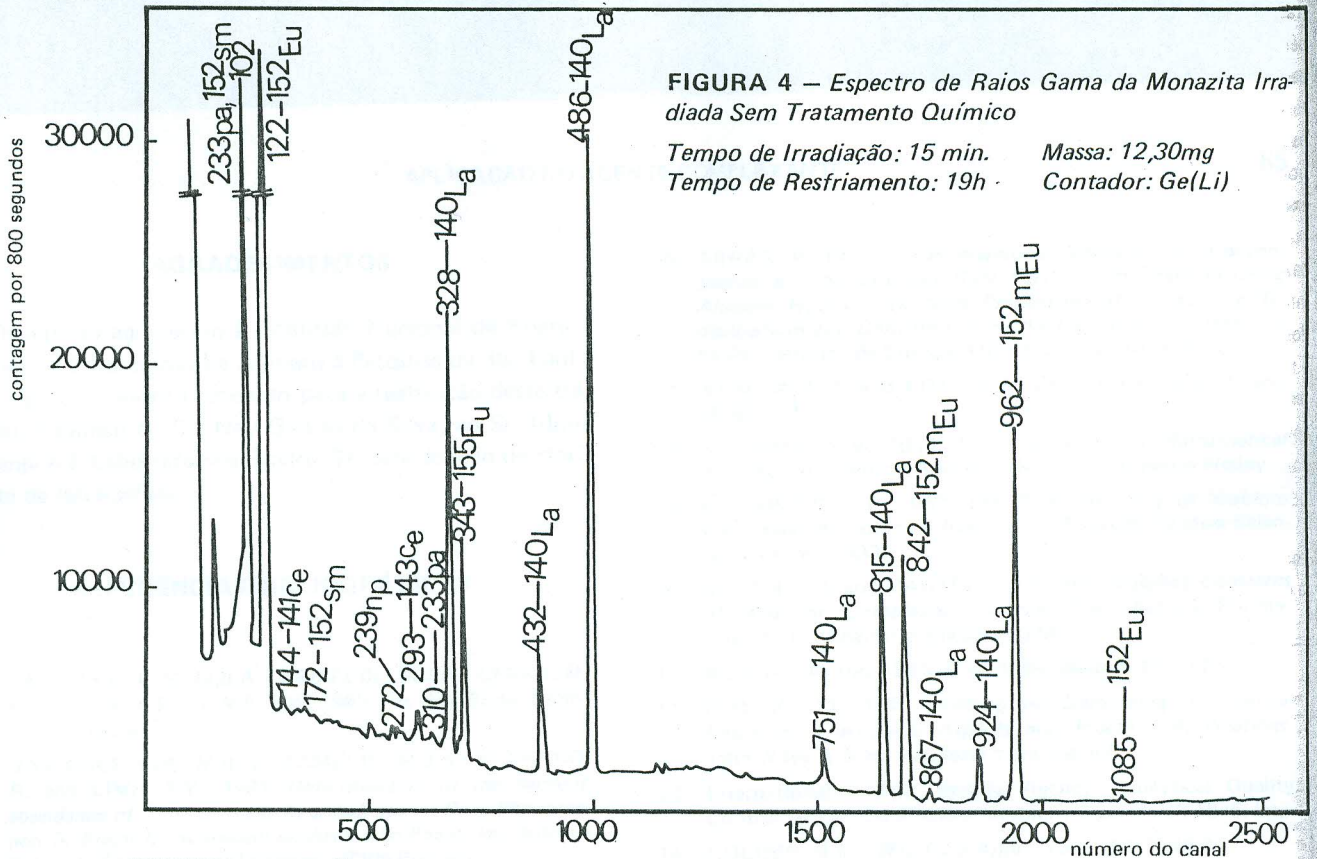
Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados respectivamente os espectros de raios gama da monazita irradiada sem a separação química e da monazita irradiada após a separação dos interferentes. O espectro da Figura 4 mostra que a amostra requer a separação dos elementos Sm, La, Ce, Eu e Th para a identificação dos picos dos produtos de fissão e do ²³⁹Np.

Em muitos trabalhos de análise por ativação a interferência de alguns radioisótopos é eliminada fazendo as contagens após o decaimento desses interferentes. Entretanto, esse artifício não pôde ser aplicado visto que o ²³⁹Np e muitos dos produtos de fissão considerados neste trabalho apresentam meias vidas relativamente curtas.

Já na Figura 5, da análise destrutiva, o aspecto do espectro mudou inteiramente e podem ser observados os picos bem definidos de ²³⁹Np e dos produtos de fissão, o que indica a eficiência do método de separação empregado.

No presente trabalho, não foi estudada a interferência de Ba, Se e Hg os quais formam respectivamente ^{133m}Ba, ⁷⁵Se e ²⁰³Hg com energias dos raios gama bastante próximas à energia de 278 keV do ²³⁹Np.

A separação do bário de urânio não apresenta dificuldade. Como foi mostrado por Saiki e Lima¹⁷ o Ba é muito pouco extraído em soluções de pH menor que 5,0. No caso do Se e Hg, se esses elementos estavam presentes nas amostras analisadas eles devem ter se volatilizado durante o ataque químico do minério que é feito antes da irradiação. Nenhum fotopico do ⁷⁵Se e do ²⁰³Hg foi detectado nos espectros de raios gama dessas amostras.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho. Também ao Dr. Ney Galvão da Silva, ao Sr. Almir Laranja e à Laborterápica Bristol, SP pela doação de cloridrato de tetraciclina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; CESAR, M. F.; FULFARO, R. e LIMA, F.W. 1980. *An. Ass. Brasil. Quim.* 31(1-2): 29-39.
2. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R. and LIMA, F.W. 1981. *Determination of the isotopic abundance of ^{235}U in rocks in search for an Oklo Phenomenon in Brazil by activation analysis.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN-Pub-33).
3. MAHGOUB, A.E.; KHAVIY, E.M. and KASEN, A. 1974. *J. Pharm. Sci.* 63(9): 1451-5.
4. NARAYANA, G.L. 1977. *J. Indian Chem. Soc.* 54:417-9.
5. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W. 1981. *J. Radioanal. Chem.* 64(1-2): 83-116.
6. ABRÃO, A. 1970. *Chromatographic Separation and Concentration of Thorium and Rare Earths from Uranium Using Alumina Hydrofluoric Acid. Preparation of Carrier Free Radiothorium and Contribution to the Fission Rare Earths.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, junho, (IEA-Pub-217).
7. ATALLA, L.T. and LIMA, F.W. 1974. *J. Radioanal. Chem.* 20:607-18.
8. NALIMOV, V.V. 1963. *The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis.* New York, Addison-Wesley.
9. STEINBERG, E.P. 1961. *The Radiochemistry of Niobium and Tantalum.* National Academy of Sciences, Nuclear Science Series, Vol. 3039.
10. SILLEN, L.G. and MARTELL, A.E. 1971. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes.* London, The Chemical Society, (Suppl., 1). (Special publication, 25).
11. ALBERT, A. and REES, C.W. 1956. *Nature*, 177: 433-4.
12. PERRIN, D.D. 1970. *Masking and Demasking of Chemical Reactions Theoretical Aspects and Practical Applications.* John Wiley & Sons, Inc. New York, pg. 43.
13. International Atomic Energy Agency. Analytical Quality Control Group. Certificates. Uranium Ores. March 1975. 2p.
14. HOLDEN, N.E. 1980. *Pure Appl. Chem.*, 52: 2349-84.
15. MACFARREN, E.F.; LISHKA, R.N.; PARKER, J.H. 1970. *Anal. Chem.* 42: 358.
16. ESKSCHLAGER, K. 1972. *Anal. Chem.* 44: 878.
17. SAIKI, M.; LIMA, F.W. 1978. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 35(1-2): 53-62.