

MÉTODO DE ADIÇÃO DE DUPLO TRAÇADOR NA DETERMINAÇÃO PRECISA DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Helena Miho Shihomatsu - IPEN/CNEN/SP
Sundaram Sankara Subba Iyer - IPEN/CNEN/SP

ABSTRACT

The present work shows the experimental details on the uranium determination in materials by mass spectrometric isotope dilution technique with double tracer (^{233}U + ^{235}U). The mass discrimination phenomenon effect is studied.

The uranium concentration values obtained by mass spectrometric isotope dilution technique with double tracer are compared with other techniques. The influence of the sampling in the accurate determination of uranium in the rock sample is discussed.

RESUMO

Detalhes experimentais da determinação de urânio em materiais geológicos pela técnica de diluição isotópica com duplo traçador (^{233}U e ^{235}U) são estabelecidos com intuito de estudar o efeito do fenômeno de discriminação de massa ou fracionamento isotópico.

Os valores da concentração de urânio obtidos com a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com duplo traçador são comparados com os de outras técnicas e, discute-se a influência da amostragem dos materiais geológicos na precisão das determinações.

INTRODUÇÃO

A exploração geoquímica de urânio requer determinação precisa e exata de urânio a nível de traços em materiais geológicos. As técnicas que podem atender a estes requisitos são entre outras a diluição isotópica por espectrometria de massa, espectrometria alfa, análise por ativação e fluorescência de raios-X. Dentre estas, a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM), apesar de ser cara e demorada é a mais empregada. Isto é devido as vantagens como a alta sensibilidade, seletividade, flexibilidade para ser empregada em um intervalo grande de concentração, não exigência de separação química quantitativa e a ausência do efeito memória, apresentados pela técnica.

As medidas de abundância isotópica por espectrometria de massa termoiônica é afetada por um fenômeno inerente a técnica denominada discriminação de massa ou fracionamento isotópico. Este fenômeno ocorre devido a evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos mais pesados e, portanto extremamente dependente da temperatura e da massa relativa dos isótopos. O fator para corrigir o efeito de discriminação de massa pode ser determinado usando a técnica de normalização isotópica quando o elemento possui outros isótopos cujas razões são bem conhecidas (caso do estrôncio, do neodímio, do gadolínio, etc). Nos casos em que não existe esta possibilidade de normalização, são usados padrões isotópicos precisamente calibrados. Por exemplo, nas medidas de razões isotópicas de urânio é usado o padrão do National Bureau of Standards NBS U500. Este fator de correção determinado experimentalmente é aplicado aos valores medidos das razões isotópicas do elemento⁽⁵⁾.

O objetivo deste trabalho é mostrar que com a aplicação da técnica de DIEM na determinação da concentração de um elemento a correção da ra-

ção isotópica devido ao fracionamento isotópico é eliminada. Para isto, determinou-se a concentração de urânio em cinco amostras, na faixa de 2 a 3000ppm, empregando a técnica de DIEM com duplo traçador (^{233}U e ^{235}U).

Apresenta-se também uma comparação dos valores das concentrações de urânio obtidos pela técnica de DIEM, análise por ativação e fluorescência de raios-X.

PRINCÍPIO

A técnica de DIEM com duplo traçador consiste em adicionar à amostra, uma quantidade conhecida de cada solução de traçador ou da solução mistura de traçadores, os quais devem apresentar uma composição isotópica relativa diferente da amostra. A concentração do elemento na amostra é calculada a partir do conhecimento da razão isotópica antes e após a adição dos traçadores.

As etapas básicas envolvidas no procedimento de diluição isotópica são:

- preparação e calibração das soluções de traçadores ou da solução mistura de traçador;
- adição das alíquotas das soluções de traçadores ou da solução mistura de traçadores de concentração conhecida na amostra;
- dissolução da mistura, troca química e isotópica;
- separação e purificação química dos elementos de interesse;
- medida da razão isotópica e cálculo da concentração do elemento de interesse na amostra.

Neste trabalho, a equação empregada no cálculo da concentração de urânio na amostra levando em consideração o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U e, a correção da interferência do ^{238}U proveniente do traçador enriquecido em ^{235}U foi:

$$C_{A233} = \frac{C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} (233)_{T1} m_{T1} \left[1 - \left(\frac{233}{238} \right)_M \left(\frac{238}{233} \right)_{T1} \right] - C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} (238)_{T2} m_{T2} \left(\frac{233}{238} \right)_M}{(238)_A m_A \left(\frac{233}{238} \right)_M}$$

Enquanto que, a equação empregada no cálculo da concentração de urânio na amostra levando em consideração o traçador isotópico enriquecido em ^{235}U e, a correção da interferência do ^{238}U proveniente do traçador isotópico enriquecido em ^{233}U foi:

$$C_{A235} = \frac{C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} (235)_{T2} m_{T2} \left[1 - \left(\frac{235}{238} \right)_M \left(\frac{238}{235} \right)_{T2} \right] + C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} m_{T1} \left[(235)_{T1} - \left(\frac{235}{238} \right)_M \cdot (238)_{T1} \right]}{m_A \cdot (238)_A \left[\left(\frac{235}{238} \right)_M - \left(\frac{235}{238} \right)_A \right]}$$

onde:

C_{A233} , C_{A235} = concentrações do urânio na amostra tendo como traçador o ^{233}U e o ^{235}U , respectivamente;

C_{T1} , C_{T2} = concentrações do urânio nas soluções dos traçadores isotópicos enriquecidos em ^{233}U e em ^{235}U , respectivamente;

M_A , M_{T1} , M_{T2} = pesos atômicos do urânio na amostra e nos traçadores isotópicos enriquecidos em ^{233}U e em ^{235}U , respectivamente;

m_A , m_{T1} , m_{T2} = massa das alíquotas da amostra, das soluções dos traçadores isotópicos enriquecidos em ^{233}U e em ^{235}U , respectivamente;

$(233)_{T1}$ = porcentagem atômica do ^{233}U no traçador enriquecido em ^{233}U ;

$(235)_{T1}$, $(235)_{T2}$ = porcentagens atômica do ^{235}U nos traçadores enriquecidos em ^{233}U e em ^{235}U , respectivamente;

$$\begin{aligned}
 (238)_A, (238)_{T1}, (238)_{T2} &= \text{porcentagem atômica do } ^{238}\text{U na amostra; nos traçadores enriquecido em } ^{233}\text{U e em } ^{235}\text{U, respectivamente;} \\
 \left(\frac{238}{233}\right)_{T1} &= \text{razão isotópica } ^{238}\text{U}/^{233}\text{U no traçador enriquecido em } ^{233}\text{U;} \\
 \left(\frac{238}{235}\right)_{T2} &= \text{razão isotópica } ^{238}\text{U}/^{235}\text{U no traçador enriquecido em } ^{235}\text{U;} \\
 \left(\frac{235}{238}\right)_A, \left(\frac{235}{238}\right)_M &= \text{razões isotópicas } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U na amostra e na mistura, respectivamente, e} \\
 \left(\frac{233}{238}\right)_M &= \text{razão isotópica } ^{233}\text{U}/^{238}\text{U na mistura.}
 \end{aligned}$$

PARTE EXPERIMENTAL

Os traçadores empregados foram o padrão isotópico enriquecido em ^{233}U da CEA Fontanay, França, e o padrão isotópico enriquecido em ^{235}U da National Bureau of Standard (NBSU-970). Estas soluções foram calibradas pela técnica do DIEM empregando como traçador o padrão isotópico de urânio natural da NBS (NBSU-950^a). As concentrações das soluções dos traçadores enriquecido em ^{233}U encontrado foi de $9,93 \times 10^{-5}$ g de U/g de solução e do enriquecido em ^{235}U foi de $9,755 \times 10^{-6}$ g de U/g de solução.

Estabeleceram-se procedimentos de dissolução, separação e purificação química de urânio e de análise por espectrometria de massa. As amostras analisadas foram feldspato, fosforita, zirconita, monazita e caldasita.

1- DISSOLUÇÃO

As amostras foram inicialmente submetidas à calcinação para eliminação da água superficial. Este processo consiste em calcinar as amostras à 105°C em estufa durante 1 (uma) hora e após 1 (uma) hora de resfriamento em dessecador foram pesadas. Esta operação foi repetida até se obter peso constante. As quantidades pré determinadas e pesadas de amostra e das soluções de traçadores (^{233}U e ^{235}U) foram introduzidas no becker de teflon.

O esquema de procedimento de dissolução adotado encontra-se resumido na Figura 1 e foi baseado no método de P.J.Patchett and Tatsumoto⁽⁶⁾. As amostras foram dissolvidas em um dispositivo denominada bomba de pressão composta por um becker e tampa de teflon e carcaça de aço inoxidável, a fim de atacar os minerais resistentes como zircão, apatita, etc, onde geralmente o urânio está concentrado.

O ataque dos minerais resistentes ocorre com a adição dos ácidos nítrico e fluorídrico e durante as 18 horas de aquecimento na mufla à 160°C . O silício é eliminado durante as evaporações da mistura ácida (nítrico e fluorídrico), enquanto que a eliminação completa do ácido fluorídrico é conseguida com no mínimo duas adições e evaporações da mistura ácida (nítrico e perclórico).

A primeira adição de ácido clorídrico 8N ao resíduo seguida da evaporação é realizada para garantir o equilíbrio e a troca isotópica da mistura (amostra e traçadores).

2- SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO QUÍMICA DE URÂNIO

A separação e a purificação química de urânio foi realizada pelo método de troca iônica e baseou-se nos trabalhos de Kakazu⁽³⁾ e Boase et al⁽¹⁾.

Empregou-se a resina aniônica forte AG 1x8 (Cl^- , 200-400 mesh), coluna de vidro de 9x200mm com 80mm de altura de resina na separação e coluna de vidro de 7x150mm com 60mm de altura de resina na purificação.

Na primeira etapa separou-se principalmente o tório do urânio, enquanto que na segunda etapa separou-se principalmente o ferro e metais alcalinos do urânio após o Fe(III) ser reduzido a Fe(II) com ácido iodídrico.

3- PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

O espectrômetro de massa termoiônico utilizado foi da Varian Mat modelo TH 5 de fonte sólida, focalização simples e equipado com o detector cup Faraday e multiplicador de elétrons. Tem-se ainda acoplado ao espectrômetro um microcomputador para aquisição e processamento de dados⁽⁴⁾, e o programa aplicativo lista as razões isotópicas, a porcentagem atômica, a porcentagem em peso e o desvio padrão relativo.

Depositou-se cerca de 5 a 10 microgramas de urânio na forma nitrato no arranjo de filamento duplo, cuja superfície metálica é de rênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas 1 e 2 encontram-se as concentrações de urânio obtidas nas amostras levando em consideração o emprego do traçador isotópico enriquecido em ^{233}U e o traçador isotópico enriquecido em ^{235}U , respectivamente. Observou-se uma precisão em torno de 0,5% nas análises isotópicas individuais e uma precisão externa nas diferentes análises em torno de 0,3% e 0,5% para fosforita e caldasita, respectivamente. Para as amostras de feldspato, zirconita e monazita as variações foram em torno de 15%, 4% e 2%, respectivamente. As grandes variações principalmente são causadas pela distribuição heterogênea do urânio na amostra.

Apresenta-se, na tabela 3, uma comparação dos valores das concentrações de urânio obtidos com diferentes técnicas a saber: fluorescência de raios-X, análise por ativação com neutrons epitérmicos e com obtidos neste trabalho. Os valores comparados mostram uma variação em torno de 17% para a amostra de baixa concentração, enquanto que para altas concentrações a variação é em torno de 6%. Estas variações são nada mais do que a precisão da técnica empregada.

Estudos de Stuckless et al⁽⁸⁾, Ingamels et al⁽²⁾ e Shihomatsu, etc,⁽⁷⁾ mostram que o urânio geralmente está concentrado em minerais acessórios como zircão, apatita, monazita, biotita e magnetita, o que torna a concentração de urânio nas amostras de rochas dependente da distribuição dos minerais acessórios. Portanto, a amostragem ou a subdivisão da amostra pode causar erros em torno de 100% ou mais⁽²⁾.

O estudo do efeito de discriminação de massa na técnica de DIEM foi realizado com os traçadores isotópicos enriquecidos um em ^{233}U e outro em ^{235}U , sendo que as razões isotópicas da mistura envolvidas nos cálculos das concentrações C_{A233} e C_{A235} são $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, respectivamente. Cabe ressaltar que a diferença de massa existente entre os isótopos das razões acima citados são 5 e 3, respectivamente. Uma vez que o fenômeno de discriminação de massa tende a causar a evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos mais pesados, deveria esperar-se uma distorção na medida da razão $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Entretanto, os valores obtidos neste trabalho e apresentados na tabela 3 mostram que as concentrações C_{A233} e C_{A235} estão dentro da precisão das medidas. Isto nos leva a concluir que a aplicação da técnica de DIEM na determinação de um dado elemento dispensa a correção das razões pelo efeito da discriminação de massa. A explicação provavelmente está na equação da técnica onde o fator de correção de discriminação de massa é cancelada na relação das razões isotópicas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CNEN/SP e ao Dr. Claudio Rodrigues e Dr. Spero Penna Morato pelo fornecimento de material e suporte financeiro. Aos colegas Maurício Hiromitu Kakazu, Isabel Moreno da Silva e João Cristiano Ulrich pela cooperação nos trabalhos de laboratório, ao Dr. Paulo Barreto pelo fornecimento das amostras e Dr^a Marina B.A.Vasconcellos e Vera Lúcia Ribeiro Salvador pelas análises de ativação neutrônica e fluorescência de raios-X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BOASE, D.G. and FOREMAN, J.K. - 1961 - The separation of sub-microgram amounts of uranium from milligram amounts of iron, aluminium and plutonium. *Talanta* 8:187-190.
- (2) INGAMELS, C.O.; ENGELS, J.C. and SWITZER, P. - 1972 - Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology In: *GEOCHEMISTRY. International Geological Congress, 24th, Montreal* p. 405-415.
- (3) KAKAZU, M.H. - 1980 - Otimização da emissão termoiônica e determinação de urânio ao nível de traços em rochas pela técnica de espectrometria de massa - diluição isotópica. São Paulo (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- (4) KAKAZU, M.H.; SATO, K.; MORAES, N.M.P.; SHIROMATSU, H.M. and IYER, S.S. - 1986 - Precisão e exatidão de análise isotópica de urânio com espectrômetro de massa termoiônica aquisição de dados com micro computador. I Encontro Latino-Americano de Espectrometria de Massa - Rio de Janeiro.
- (5) MORAES, N.M.P. - 1978 - Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
- (6) PATCHETT, P.J. and TATSUMOTO, M. - 1980 - A routine high-precision method for Lu-Hf Isotope Geochemistry and Chronology. *Contrib. Mineral Petrol.* 75:263-267.
- (7) SHIROMATSU, H.M.; KAKAZU, M.H. and IYER, S.S. - 1987 - Uranium determination in Geological Materials by Isotope Dilution Mass Spectrometry with ^{233}U as Isotope Tracer - *Isotopenpraxis* 23(1):35-37.
- (8) STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR. H.T.; BUNKER, C.M.; NKOMO, I.T.; KOSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR, C. and KEIL, R.L. - 1977 - A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium and potassium in granitic rocks. *Jour. Research U.S. Geol. Survey* 5(1): 83-91.

FIGURA 1: Fluxograma do procedimento de dissolução da amostra

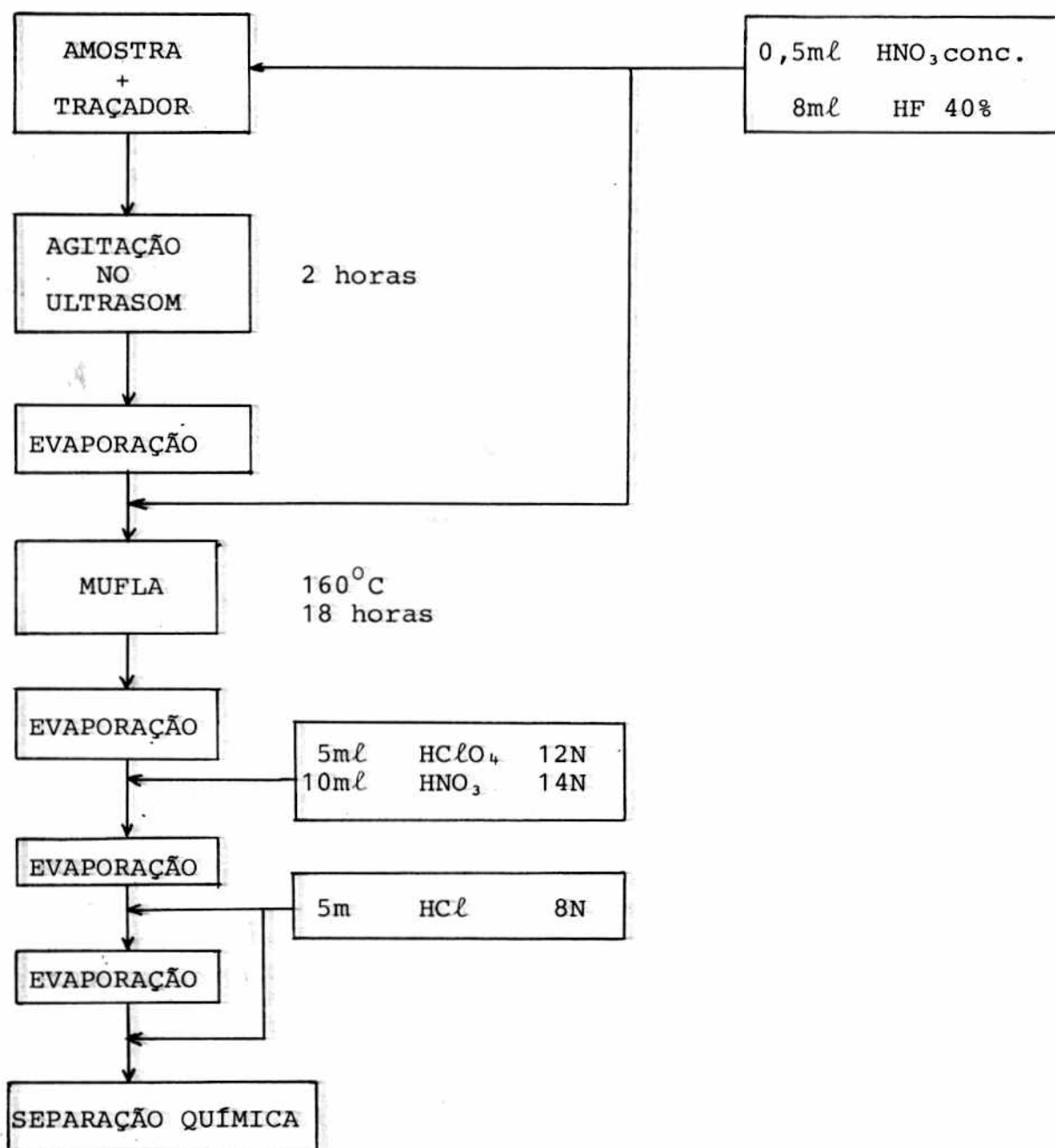


TABELA 1: Resultados da concentração de urânio com a aplicação da técnica DIEM com duplo traçador levando em consideração o traçador ^{233}U .

AMOSTRA	MASSA		$\left(\frac{233}{238}\right)_m$	C_{A233} (ppm)	\bar{C}_{A233} (ppm) média
	m_{T233}	m_A			
FELDSPATO	0,21723	1,02025	6,6 $\pm 3E-02$	$3,23 \pm 2E-02$	2,67 $\pm 0,49$
	0,22246	1,01116	8,92 $\pm 3E-02$	$2,46 \pm 1E-02$	
	0,22156	1,00487	9,45 $\pm 4E-02$	$2,32 \pm 1E-02$	
FOSFORITA	0,24145	0,2016	1,1835 $\pm 2E-04$	$102,4 \pm 3E-04$	102,73 $\pm 0,42$
	0,23893	0,19674	1,1911 $\pm 1E-03$	$103,2 \pm 3E-01$	
	0,23938	0,19762	1,195 $\pm 4E-03$	$102,6 \pm 3E-01$	
ZIRCONITA	0,25443	0,09724	1,0816 $\pm 7E-04$	$244,8 \pm 7E-01$	243 ± 12
	0,25716	0,08155	1,379 $\pm 4E-03$	231 ± 1	
	0,25073	0,08296	1,203 $\pm 1E-03$	$254,2 \pm 8E-01$	
MONAZITA	0,24832	0,12151	0,1074 $\pm 8E-05$	1929 ± 6	1892 ± 34
	0,24233	0,1127	0,11568 $\pm 6E-05$	1885 ± 6	
	0,23527	0,11931	0,1074 $\pm 5E-04$	1862 ± 10	
CALDASITA	0,25695	0,10353	0,0654 $\pm 4E-04$	3848 ± 30	3856 ± 7
	0,24609	0,11643	0,05555 $\pm 5E-05$	3857 ± 10	
	0,24271	0,10116	0,063 $\pm 2E-04$	3860 ± 20	

$$\cdot \left(\frac{238}{233}\right)_{T1} = 1,15E-03 \pm 2E-05$$

$$\cdot \left(\frac{233}{238}\right)_A = 0$$

$$\cdot \left(\frac{238}{235}\right)_{T2} = 5,39E-03 \pm 2E-05$$

$$\cdot \left(\frac{235}{238}\right)_A = 7,26E-03 \pm 2E-05$$

TABELA 2: Resultados da concentração de urânio com a aplicação da técnica de DIEM com duplo traçador levando em consideração o traçador ^{235}U .

AMOSTRA	MASSA		$\left(\frac{238}{235}\right)_M$	C_{A235} (ppm)	\bar{C}_{A235} (ppm) média
	m_{T233}	m_{T235}			
FELDSPATO	0,32054	1,02025	0,964 $\pm 2E-03$	3,17 $\pm 1E-02$	2,68 $\pm 0,4$
	0,31781	1,01116	1,22 $\pm 7E-03$	2,498 $\pm 2E-02$	
	0,32603	1,00487	1,3328 $\pm 8E-04$	2,36 $\pm 8E-03$	
FOSFORITA	0,31702	0,2016	0,154 $\pm 1E-03$	103,7 $\pm 4E-01$	103,4 $\pm 0,3$
	0,32042	0,19674	0,16 $\pm 2E-04$	103,5 $\pm 5E-01$	
	0,32466	0,19762	0,162 $\pm 5E-04$	103,1 $\pm 8E-01$	
ZIRCONITA	0,33823	0,09724	0,1448 $\pm 5E-04$	246 ± 1	242 ± 11
	0,33313	0,08155	0,1799 $\pm 2E-03$	230 ± 1	
	0,32539	0,08296	0,1587 $\pm 8E-04$	251 ± 1	
MONAZITA	0,32567	0,12151	0,0206 $\pm 1E-04$	1952 ± 10	1903 ± 45
	0,33426	0,1127	0,0225 $\pm 1E-05$	1891 ± 7	
	0,32613	0,11931	0,0215 $\pm 6E-04$	1865 ± 10	
CALDASITA	0,35311	0,10353	0,0159 $\pm 1E-04$	3836 ± 25	3855 ± 21
	0,35502	0,11643	0,0149 $\pm 1E-04$	3878 ± 20	
	0,30015	0,10116	0,01475 $\pm 7E-05$	3850 ± 20	

$$\cdot \left(\frac{238}{233}\right)_{T1} = 1,15E-03 \pm 2E-05$$

$$\cdot \left(\frac{233}{238}\right)_A = 0$$

$$\cdot \left(\frac{238}{235}\right)_{T2} = 5,39E-03 \pm 2E-05$$

$$\cdot \left(\frac{235}{238}\right)_A = 7,26E-03 \pm 2E-05$$

TABELA 3: Comparação dos valores da concentração de urânio em materiais geológicos obtidos por diferentes técnicas.

AMOSTRA	EDMI (neste trabalho)		FR-X C_A (ppm)	A.A. C_A (ppm)
	C_{A233} (ppm)	C_{A235} (ppm)		
FELDSPATO	$2,67 \pm 0,49$	$2,68 \pm 0,4$	< 5	2,21
FOSFORITA	$102,73 \pm 0,42$	$103,4 \pm 0,3$	107	101
ZIRCONITA	243 ± 12	242 ± 11	210	257
MONAZITA	1892 ± 34	1903 ± 45	1740	1780
CALDASITA	3856 ± 7	3855 ± 21	4000	3850