

**USO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
DE ^{237}Np E SUA DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ALFA**

**Werner Mertzig, Harko T. Matsuda, Bertha F. de Araújo
e J. Adroaldo de Araújo**

**PUBLICAÇÃO IPEN 25
IPEN - Pub - 25**

MAIO/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Oliva

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**USO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
DE ^{237}Np E SUA DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ALFA**

**Werner Mertzig, Harko T. Matsuda, Bertha F. de Araújo
e J. Adroaldo de Araújo**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE REPROCESSAMENTO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 13

B 16

ELECTROPLATING: Neptunium 237

NEPTUNIUM 237: Electroplating

NEPTUNIUM 237: Alpha spectroscopy

NEPTUNIUM 237: Alpha sources

CEQ-REPRO 3

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

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

USO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ^{237}Np E SUA DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ALFA*

Werner Mertzig, Harko T. Matsuda, Bertha F. de Araújo
e J. Adroaldo de Araújo

RESUMO

Apresenta-se uma técnica de eletrodeposição para a preparação de fontes de ^{237}Np visando sua determinação por espectrometria alfa.

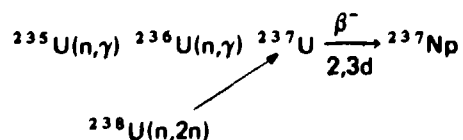
Prepararam-se as amostras usando-se uma célula eletrolítica confeccionada no IPEN, especialmente para a eletrodeposição de actínídeos ao nível de traços. Esta célula é de lucite, tendo como cátodo um disco de latão polido com revestimento de níquel e ânodo fixo de platina. Realizaram-se as medidas de atividade alfa com um detector de barreira de superfície.

Estudaram-se os seguintes parâmetros: densidade de corrente, tempo de eletrodeposição, pH e concentração da solução eletrolítica, estabelecendo-se as condições ótimas para a deposição quantitativa de ^{237}Np , pela técnica do carregador.

O método aplica-se ao controle de traços de neptúnio-237 nas soluções provenientes do tratamento do urânio irradiado, segundo o Processo Purex.

1 - INTRODUÇÃO

O neptúnio-237 é obtido por irradiação neutrônica do urânio, segundo as reações nucleares:



sendo que a primeira contribui com 30% e a segunda reação com 70% do total de ^{237}Np formado. O neptúnio-237 formado pode ser recuperado do combustível irradiado, como um produto secundário nos processos de separação do urânio e do plutônio formado.

No processo de separação que utiliza a técnica de extração com solventes, o agente extrator mais empregado é o fosfato de tri-n-butila (Processo Purex). Como a maioria dos íons de actínídeos (UO_2^{++} , Th^{+4} , Pu^{+4} , PuO_2^{2+}), o neptúnio, nos seus estados de oxidação tetravalente e hexavalente, é extraído por TBP a partir de soluções nítricas, formando moléculas neutras do tipo $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ e $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$.

(*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre de 26 a 31 de outubro de 1980.

No processo Purex⁽¹³⁾, em que se faz um ajuste do estado de oxidação de plutônio a Pu(IV) mediante adição de íons nitrito à solução de alimentação, o U(VI) e Pu(IV) passam para a fase orgânica na forma de moléculas solvatadas. Nessas condições, o neptúnio encontra-se predominantemente, no seu estado pentavalente, permanecendo na fase aquosa residual, juntamente com a maioria dos produtos de fissão. Já em soluções nítricas mais diluídas, o Np(VI)⁽³⁾ é também extraído acompanhando o urânio e o plutônio na fase orgânica.

Dependendo do fluxograma de separação U-Pu, o neptúnio pode estar presente tanto nas linhas de urânio quanto nas de plutônio, tornando indispensável o seu controle nas diversas fases de tratamento do combustível irradiado.

O método mais usado e mais sensível para o controle de neptúnio-237, apesar da sua baixa atividade específica, é o radiométrico por contagem alfa. A Tabela I mostra os isótopos de neptúnio com suas propriedades nucleares e os seus limites de detecção.

Tabela I
Propriedades Nucleares e Limites de Detecção dos Isótopos de Neptúnio⁽⁷⁾

isótopo	Meia-Vida	Decaimento	Atividade Específica Contagens/ $\mu\text{g. min}$	Limite de Detecção (μg)
^{237}Np	$2,4 \times 10^6 \text{ a}$	α	$1,57 \times 10^3$	$(3-6) \times 10^{-3}$
^{238}Np	2,12d	β	$5,78 \times 10^3$	6×10^{-10}
^{239}Np	2,35d	β	$5,19 \times 10^{11}$	6×10^{-10}

O neptúnio-237 estocado por longos períodos (>6 meses) pode ser determinado por espectrometria gama mediante o seu produto de decaimento, o ^{233}Pa , sem qualquer separação química do ^{237}Np .

Já a aplicação do método radiométrico por contagem alfa, através dos picos de 4,786 MeV e 4,769 MeV exige técnicas especiais de preparação de amostras, para se obter uma boa resolução e evitar problemas de auto-absorção. Para tanto, devem-se observar as seguintes condições:

- soluções suficientemente puras para prevenir deposição de núclídeos com energias alfa similares ou de outros depósitos que aumentam a espessura da camada;
- depósitos homogêneos e em camadas finas.

Conhecem-se diversas técnicas de preparação de amostras para espectrometria alfa, destacando-se a evaporação⁽⁵⁾, a sublimação⁽⁶⁾ e a eletrodeposição^(4,9). Dentre estas, a técnica de eletrodeposição é a mais utilizada e recomendada na preparação de fontes para determinação quantitativa de núclídeos alfa-emissores. Este método permite a deposição de núclídeos em camadas finas, homogêneas e perfeitamente aderentes à superfície do suporte metálico, evitando os problemas de auto-absorção de partículas alfa. Estas características são importantes, não só para os estudos de propriedades nucleares e composição isotópica, como também para a determinação desses núclídeos por análise de altura de pulsos.

As condições para obtenção de um depósito metálico com tais características variam de um metal para outro. Os principais fatores que determinam as características físicas do depósito são os processos eletroquímicos competitivos, a densidade de corrente, a temperatura e a agitação.

Essa técnica é também muito utilizada para análise de actínidos alfa-emissores ao nível de traços.

Assim, Samartseva⁽¹¹⁾ verificou a influência da densidade decorrente do cátodo na deposição de urânio, neptúlio e plutônio. Para o estudo de cinética do processo, Samartseva variou o tempo de eletrodeposição e observou que os três radioelementos apresentam uma velocidade de deposição diferente. Este comportamento foi explicado não só pela diferença de mecanismo de redução eletrolítica de cada radioelemento, como também pela diferença de estabilidade de íons pentavalentes, que são os produtos intermediários do primeiro estágio de redução na região do cátodo. O Np(V) sendo mais estável dos três elementos na forma pentavalente é depositado diretamente no cátodo, ao contrário do urânio e do plutônio que sofrem reações sucessivas de redução-oxidação e desproporcionamento. Como a estabilidade de Pu(V) é intermediária em relação à do U e do Np, a eletrólise do plutônio é mais rápida do que a de urânio e mais lenta que a de neptúlio.

Mitchell⁽¹⁰⁾ estudou as condições de eletrodeposição de actínidos, trabalhando com uma solução eletrolítica de $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$, cátodo de Pt e ânodo giratório de Pt-Ir. Verificou que a velocidade de deposição é função da concentração química do actínido. Esta observação levou Donnan e Dukes⁽²⁾ a desenvolverem a técnica do carregador para a eletrodeposição quantitativa de actínidos. Baseando-se, ainda, no procedimento descrito por Mitchell, vários autores desenvolveram trabalhos relativos à deposição de actínidos^(1,12,14).

Wenzel e Hertz⁽¹⁴⁾ fizeram a análise de actínidos, por espectrometria alfa, em soluções de processo do tratamento químico dos combustíveis irradiados de U-Th. Baseado neste trabalho, Mertzig⁽⁸⁾ desenvolveu um método de eletrodeposição de urânio-233 e sua determinação por espectrometria alfa, nos laboratórios de tratamento de materiais irradiados do Centro de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Dando prosseguimento ao programa do desenvolvimento de métodos analíticos para o controle de actínidos ao nível de traços por espectrometria alfa, apresenta-se um estudo para a determinação das condições ótimas para a eletrodeposição quantitativa de neptúlio-237, usando-se a técnica do carregador. O método será aplicado no controle de traços de ^{237}Np , nas soluções provenientes do tratamento de urânio irradiado, segundo o Processo Purex.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Equipamentos

- sistema de detecção alfa constituído de: detector de barreira de superfície modelo BA-025-300-100, analisador multicanal modelo 6240 (1024 canais), outros acessórios e um teletipo para saída de dados, da ORTEC INC. CORP.;
- célula eletrolítica de lucite e latão confeccionada no IPEN, de acordo com o esquema da Figura 1.

2.2 – Materiais e Reagentes

- cátodo: discos de latão com revestimento de níquel com diâmetro de 45 mm e espessura de 0,8 mm;

- ânodo: fio de platina de 1 mm de diâmetro;
- solução padrão de ^{237}Np : solução em meio HNO_3 , 3M, 10 mg ^{237}Np /5 ml; procedência: Amershan-Searle;
- solução carregadora de nitrato de tório: 50 mg Th/l.
- reagentes p.a.

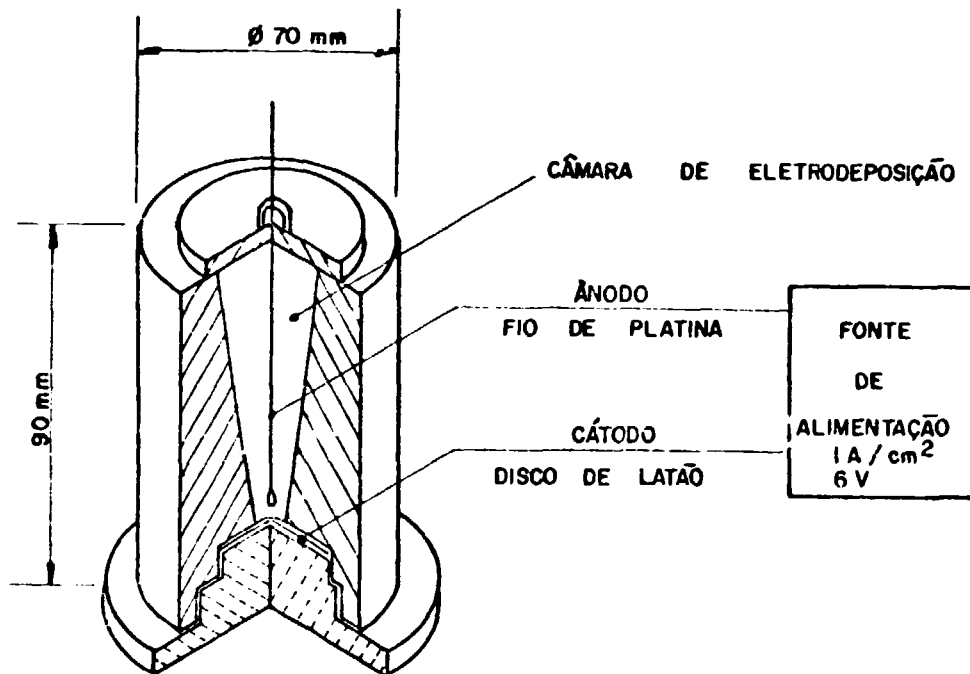


Figura 1 – Esquema da célula eletrolítica.

2.3 – Procedimento

O procedimento padrão consistiu em se colocar, inicialmente, solução eletrolítica de cloreto de amônio na célula, seguido de adição de solução carregadora e de alíquota ^{237}Np . Coloca-se a tampa superior da célula onde está fixado, verticalmente, o fio de platina que funciona como ânodo. Liga-se a fonte de alimentação, dando-se início à eletrodeposição. O ^{237}Np é depositado sobre o cátodo e é fixado com NH_4OH adicionado um minuto antes de se desligar a corrente.

Retira-se o disco de célula, lava-se com água desionizada seguido de álcool etílico e seca-se com lâmpada infra-vermelha. Em seguida, faz-se a medida com um espectrômetro alfa.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mantendo-se constantes alguns parâmetros já determinados para $^{233}\text{U}^{(8)}$, como a distância entre eletrodos (5 mm), solução carregadora de nitrato de tório (20 μg Th), solução eletrolítica de NH_4Cl e o volume total de 5 ml limitado pela própria geometria da célula, estudaram-se a influência das seguintes variáveis: densidade de corrente, tempo de eletrodeposição, pH e concentração da solução eletrolítica, para a definição das condições ótimas de eletrodeposição para o neptúnio-237. Esses experimentos foram desenvolvidos com uma massa fixa de 1 μg de ^{237}Np .

3.1 – Variação da densidade de corrente

Nestes experimentos, variou-se a densidade de corrente de 0,25 a 1,75 A/cm², a fim de verificar o comportamento de eletrodeposição do ²³⁷Np. As amostras foram controladas fazendo-se a medida da área integrada dos picos de 4,787 MeV e 4,767 MeV e calculando-se, em seguida, o rendimento de deposição.

A Figura 2 mostra a influência da densidade de corrente na porcentagem de deposição de ²³⁷Np. Observa-se que a partir de 1,25 A/cm², a deposição permanece constante e superior a 99%. Para densidades catódicas maiores nota-se, entretanto, que o depósito torna-se cada vez menos aderente à superfície catódica, característica essa não favorável à espectrometria alfa.

Considerou-se, dessa forma, 1,25 A/cm², a densidade de corrente ótima para a deposição de ²³⁷Np.

3.2 – Variação do Tempo de Eletrodeposição

Fixando-se a densidade de corrente em 1,25 A/cm² e mantendo-se constantes os demais parâmetros, variou-se o tempo de eletrodeposição de 3 a 60 minutos. Pela Figura 3 observa-se que a reação se completa em 25 minutos, atingindo um rendimento superior a 99%. Tempos mais longos não alteram a eficiência de deposição.

3.3 – Influência do pH da Solução Eletrolítica

Fixando-se o tempo de eletrodeposição em 25 minutos e densidade de corrente em 1,25 A/cm², estudou-se a influência de pH da solução eletrolítica de NH₄Cl. Nesses experimentos, variou-se o pH de 0,2 a 5,0. A Figura 4 mostra que entre pH 1,0 e 2,0 obtém-se uma deposição superior a 99%, diminuindo à medida que se aumenta o pH. Considerou-se o pH 1,0 para a deposição de ²³⁷Np, pois, neste pH o depósito é mais aderente à superfície do cátodo.

3.4 – Variação da Concentração da Solução Eletrolítica

Mantendo-se fixos os parâmetros já otimizados, variou-se a concentração da solução eletrolítica de NH₄Cl de 0,5 a 5,3 M (solução saturada). Nota-se que (Figura 5) a partir de 5 M, a deposição é constante, atingindo uma deposição superior a 99%.

3.5 – Curva de Calibração

Com as condições otimizadas, traçou-se uma curva de calibração para a análise quantitativa de neptúnio-237 (Figura 6) onde se pode observar uma relação linear entre a atividade depositada e a massa de ²³⁷Np, numa faixa de 250 ng a 2µg.

4 – CONCLUSÃO

A técnica de eletrodeposição aplica-se muito bem à preparação de fontes de ²³⁷Np para sua determinação por espectrometria alfa. Os estudos de cada variável que influi na técnica de eletrodeposição mostraram que as condições ótimas para a eletrodeposição quantitativa de ²³⁷Np são aquelas resumidas na Tabela II. Nestas condições obteve-se uma deposição superior a 99,5% de ²³⁷Np com depósitos homogêneos e perfeitamente aderentes à superfície do cátodo. O registro do espectro alfa das fontes obtidas nas condições otimizadas (Figura 7) mostrou a ausência de auto-absorção e uma resolução de 27,9 KeV.

Tabela II
Condições de Eletrodeposição Quantitativa de Neptúnio-237

Ânodo	Fio de Platina de 1mm de Diâmetro
Cátodo	Disco de Latão com Revestimento de Níquel de 45mm de Diâmetro
Área de Deposição	0,8cm ²
Distância Entre os Eletrodos	0,5cm
Eletrólito	5ml de Solução Saturada de NH ₄ Cl, pH1,0
Densidade de Corrente	1,25A/cm ²
Tempo de Eletrodeposição	25 minutos
Carregador	20,9 Th

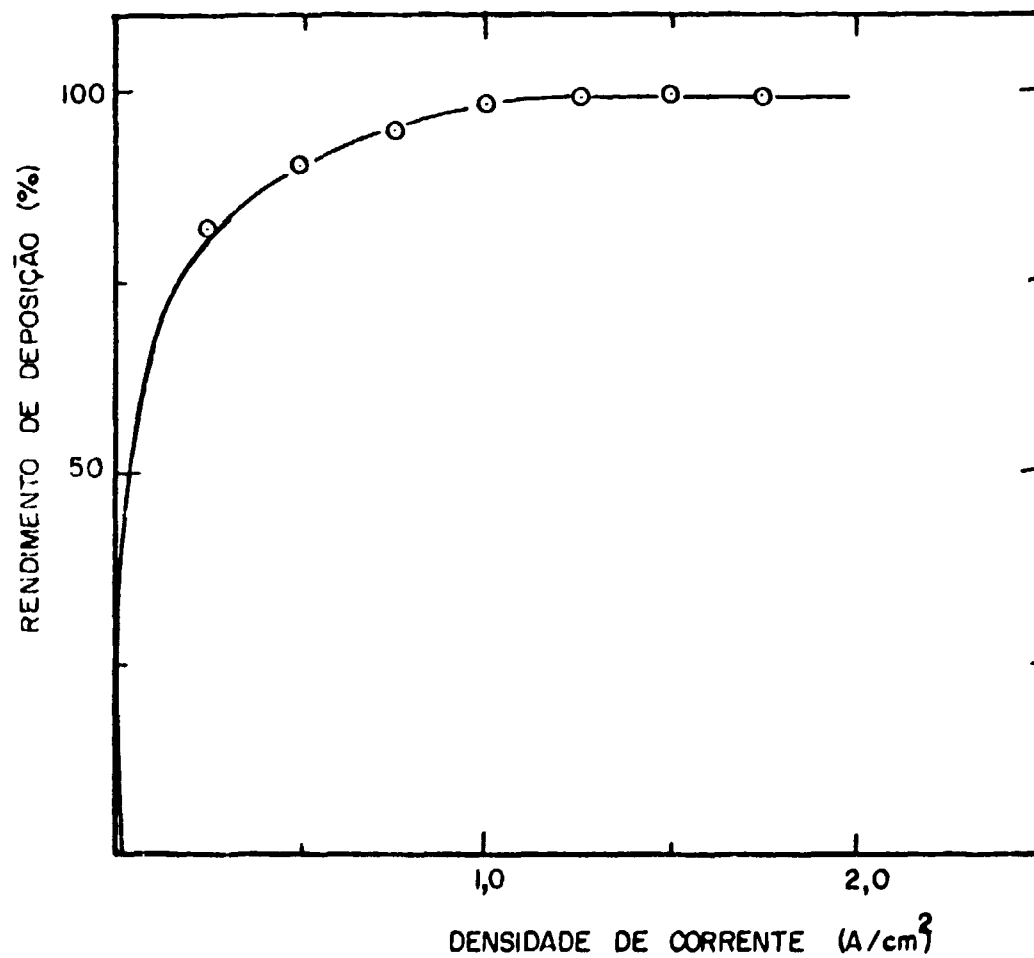


Figura 2 - Influência da densidade de corrente na deposição de ²³⁷Np. ²³⁷Np = 1 µg; carregador: 20 µg Th; Eletrólito: Solução saturada de NH₄Cl, pH 1,0; Tempo de deposição: 30 min; Ânodo: Pt; Cátodo: Ni.

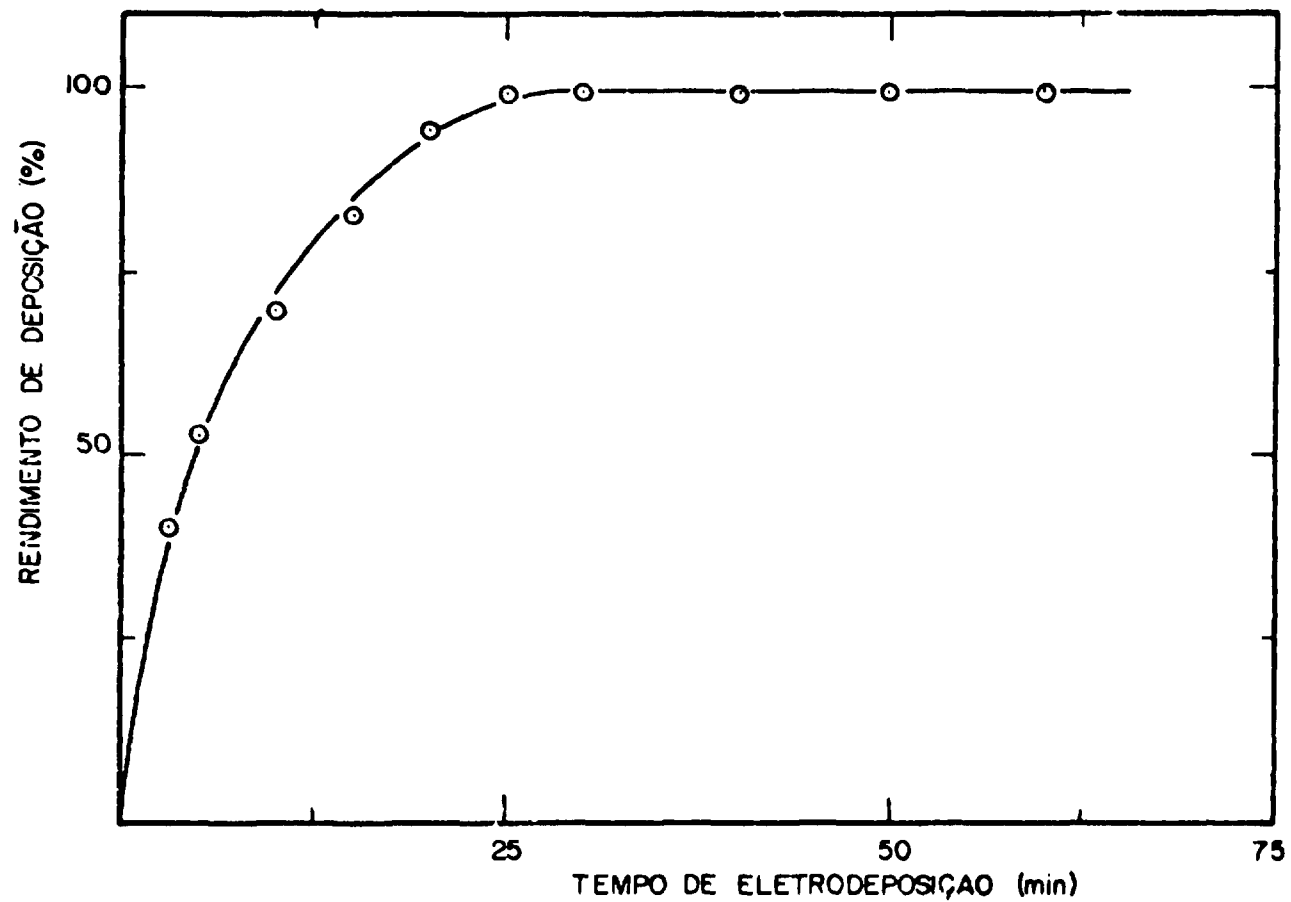


Figura 3 - Influência do tempo de eletrodeposição na deposição de ^{237}Np , $^{237}\text{Np} = 1 \mu\text{g}$; carregador: $20 \mu\text{g Th}$. Eletrólito: Solução saturada de NH_4Cl , pH 1,0; Densidade de Corrente: $1,25 \text{ A/cm}^2$; Anodo: Pt; Catodo: Ni.

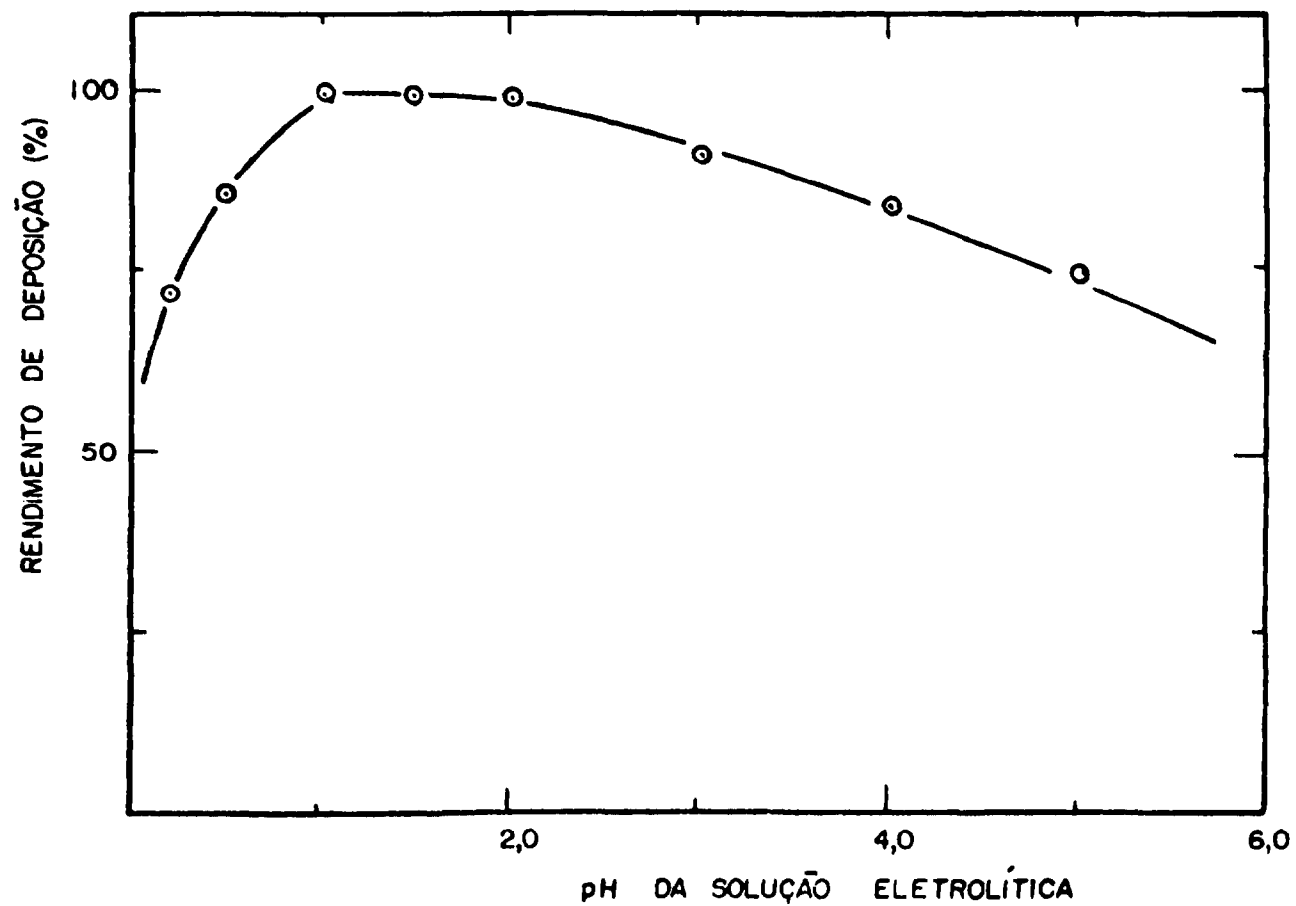


Figura 4 - Influência do pH da solução eletrolítica na deposição de ^{237}Np . $^{237}\text{Np} = 1 \mu\text{g}$; carregador: $20 \mu\text{g Th}$; Eletrólito: Solução saturada de NH_4Cl ; Densidade: $1,25 \text{ A/cm}^2$; Tempo: 25 min; Anodo: Pt; Catodo: Ni.

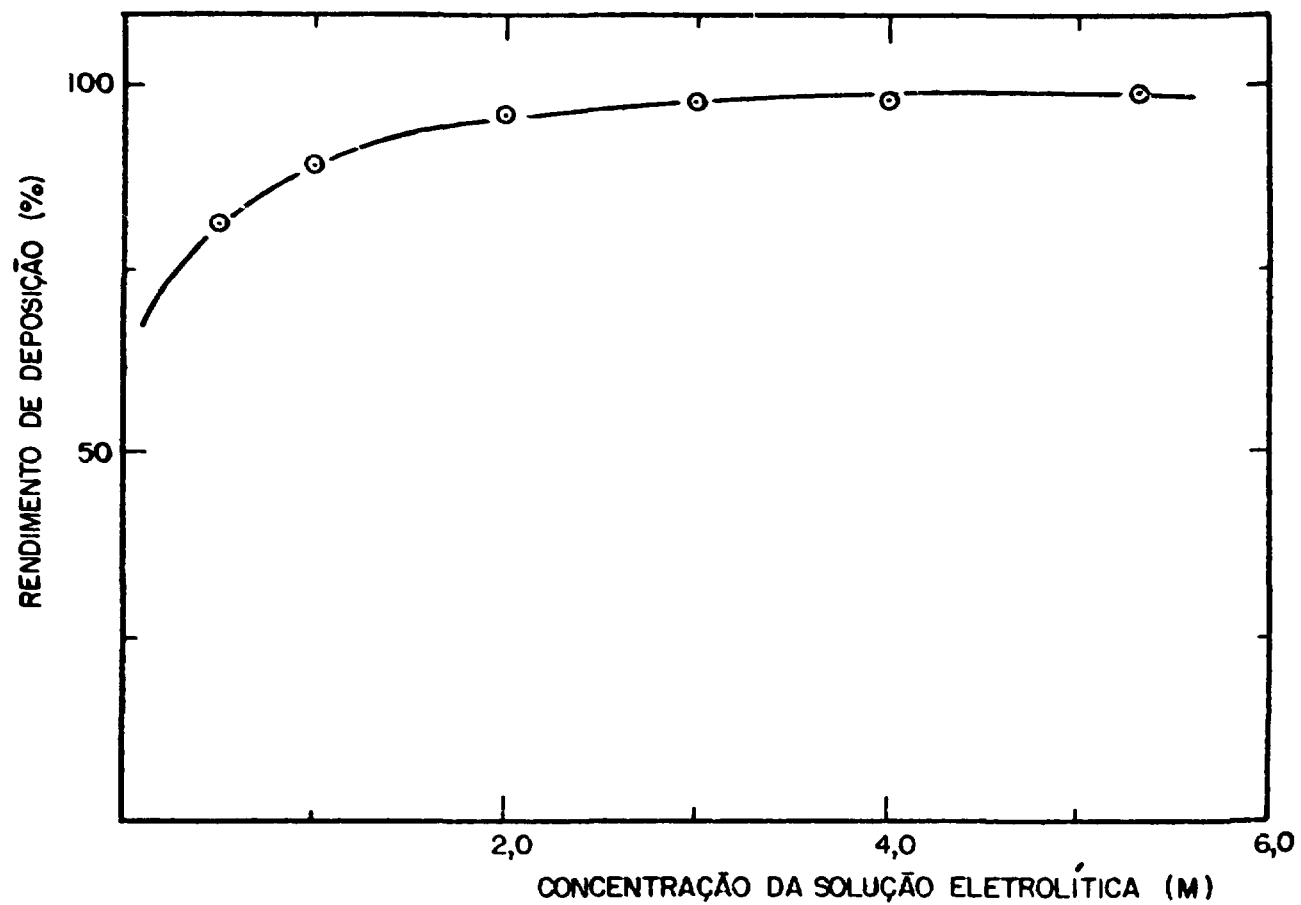


Figura 5 — Influência da concentração da solução eletrolítica na deposição de ^{237}Np . $^{237}\text{Np} = 1 \mu\text{g}$; carregador: $20 \mu\text{g Th}$; Densidade: 1.25 A/cm^2 ; Tempo: 25 min; Anodo: Pt; Catodo: Ni.

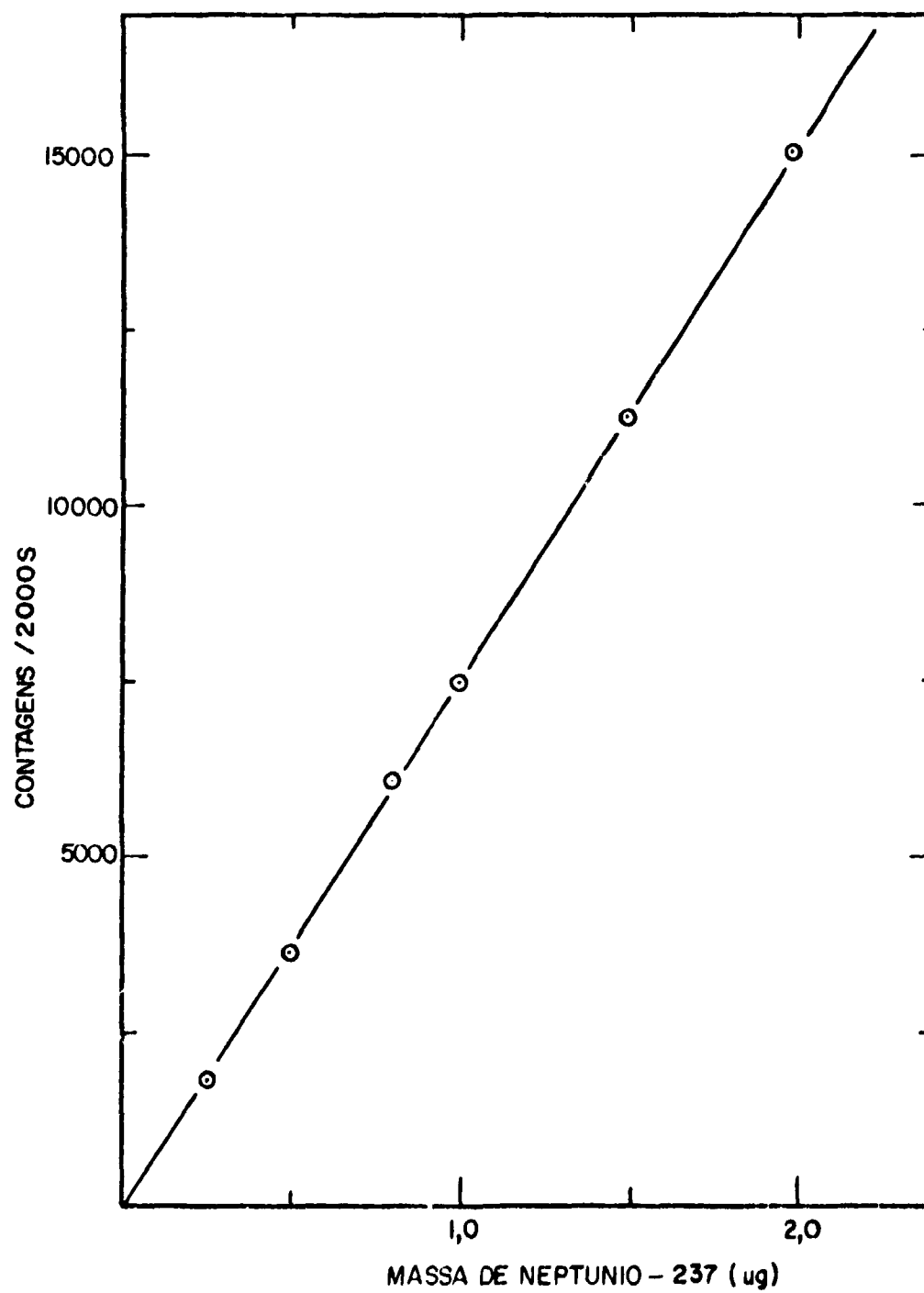


Figura 6 - Curva de calibração para análise de ^{237}Np por espectrometria alfa.

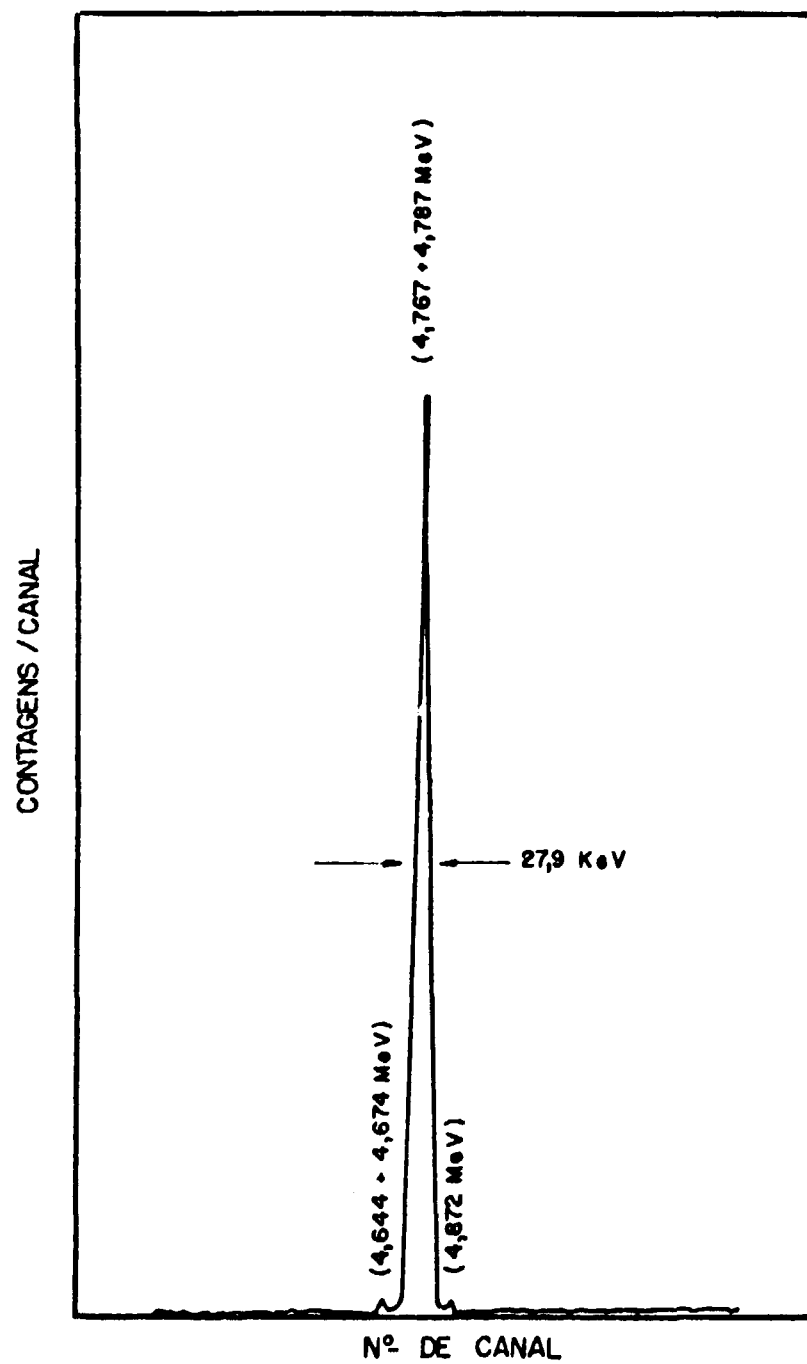


Figura 7 - Espectro alfa da fonte de ^{237}Np preparada por técnica de eletrodeposição. Detector: Barreira de superfície; ^{237}Np : $1\ \mu\text{g}$.

ABSTRACT

The electroplating technique to prepare ^{237}Np source and its determination by alpha spectrometry is presented.

The samples were prepared using a lucite-electrolytic cell manufactured at IPEN, specially to trace amounts of actinides. A polished brass disk coated with Ni film has been used as cathode and a fixed Pt wire as anode. The electroplated samples were alpha counted using a surface barrier detector.

The optimum conditions to obtain the quantitative deposition of ^{237}Np have been achieved by studying the effects of some parameters as current density, pH and concentration of electrolytic solution and time of electrodeposition, using a carrier technique.

After preliminary purification, the method is applied to control tracer amounts of ^{237}Np in the Purex process solutions. (author)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ACEÑA BARRENECHEA, M. L. *Procedimento de preparacion de muestras para espectrometria alfa desarrollada en el grupo de quimica del plutonio de la direccion de quimica e isótopos*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, Nov. 1967. p. 1-16
2. DONNAN, N. Y. & DUKES, E. K. Carrier technique for quantitative electrodeposition of actinides. *Analyt. Chem.*, 36:392-4, 1964.
3. DUCKWORTH, J. P. & MICHELS, L. R. New neptunium recovery facility at the Hanford Purex Plant. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3:302-6, 1964.
4. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and radiochemistry*. 2ed. New York, N. Y., Wiley, 1964. p. 410
5. HUFFORD, D. L. & SCOTT, B. F. Techniques for the preparation of thin films of radioactive materials. In: SEABORG, G. T.; KATZ, J.; MANNING, V. M. *The transuranium elements*. New York, N. Y., McGraw Hill, 1949. p. 1149-84 (National Nuclear Energy Series; Manhattan Project Technical Section, Div. IV, V. 14 B)
6. JAFFEY, A. H. Radiochemical assay by alpha and fission measurements. In: SEABORG, G. T. & KATZ, J. *The actinide elements*. New York, N. Y., McGraw Hill, 1954. p. 596-782 (National Nuclear Energy Series; Manhattan Project Technical Section, Div. IV, V. 14 A)
7. KELLER, C. *The chemistry of the transuranium elements*. Sem local, Verlag, 1971. p. 316
8. MERTZIG, W. *Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, mar. 1979 (Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). (IPEN-DT-1)
9. MILTON, R. F. & WATER, W. A. *Methods of quantitative microanalysis*. London, Eduard Arnold, 1955. p. 500-13
10. MITCHELL, R. F. Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations. *Analyt. Chem.*, 32(3):326-8, 1960.

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

11. SAMARTSEVA, A. C. Electrodeposition of small amounts of uranium, neptunium and plutonium. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Use of radioactive and stable isotopes and radiations in the national economy and in science, Transactions of the All-Union scientific technical conference on . . . April 4-12, 1957.* Washington, D. C., 1961. p.400-10. (AEC-Tr-4497)
12. TOMLIN, D. & BARNETT, G. A. Rapid plutonium electrodeposition. *Health Phys.*, 11:783, 1965.
13. VONDY, D. R.; LANE, J. A.; GRESKY, A. T. Production of ^{237}Np and ^{238}Pu in thermal power reactors. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 3:293-301, 1964.
14. WENZEL, U. & HERTZ, D. Bestimmungen von aktinidnukliden in den Produktströmen des KFA-TBP 23/25 Prozesses. In: KERNFORSCHUNGSANLAGE. *Wiederaufarbeitung Thoriumhaltiger Kernbrennstoffe, Jahrestätigkeitsbericht für den Zeitraum von 1 Juli 1972 bis 30 Juni 1973.* Jülich, Aug. 1973. p. 115-31

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

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