

DETERMINAÇÃO DO ENRIQUECIMENTO DE URÂNIO EM ^{235}U POR ESPECTROMETRIA GAMA

João Cristiano Ulrich, Jorge Eduardo de Souza Sarkis e Mauricio Hiromitu Kakazu

IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 - São Paulo - Brasil

RESUMO

No presente trabalho, a determinação do enriquecimento de urânio em ^{235}U foi obtida por meio da técnica de espectrometria gama. Padrões de urânio do National Institute of Standards and Technology - NIST, com enriquecimentos conhecidos foram analisados utilizando-se um detector Ge(Li). Também foram analisadas amostras de compostos de urânio provenientes da área de processos do IPEN. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por meio da técnica de espectrometria de massas termoiônica. Para os padrões NIST obteve-se uma precisão que variou de 1 a 2% dependendo do enriquecimento e um desvio percentual relativo a técnica de espectrometria de massas de 1 a 5%. Nas amostras de compostos de urânio, obteve-se uma precisão que variou de 0.5 a 2.5% e desvios de 0.4 a 5.7%.

INTRODUÇÃO

O preciso conhecimento do enriquecimento isotópico em ^{235}U é um dos dados de maior importância em diferentes partes do ciclo do combustível nuclear.

Normalmente este valor é obtido com alta precisão através de medidas de razões isotópicas utilizando-se as técnicas de espectrometria de massa [1] ou espectrometria alfa [2]. Em ambos os casos, entretanto, exigem-se procedimentos de preparo de amostras trabalhosos e demorados.

Embora menos precisa, a técnica de espectrometria gama tem se mostrado, em nosso laboratório, como uma excelente alternativa principalmente para análises intermediárias de avaliação de processos na fabricação de elementos combustíveis.

A técnica de espectrometria gama consiste na medida da energia de 185.7 Kev dos raios gama emitidos pelo isótopo ^{235}U . Em princípio, a proporcionalidade entre a taxa de emissão dos raios gama de 185.7 Kev e a quantidade de ^{235}U presente na amostra deveria levar a uma simples determinação direta do conteúdo de ^{235}U . Entretanto, o urânio tem uma forte auto-absorção para radiação gama de 185.7 Kev o que dificulta a determinação do isótopo ^{235}U em amostras espessas. Este fato implica em taxas de contagens baixas, tempos de contagem longos e, principalmente, na necessidade de correções, por vezes complicadas [3], para a atenuação do fóton correspondente.

Uma alternativa consiste na utilização de métodos relativos. Por meio destes métodos, amostras e padrões com a mesma forma física e composição química, são medidos na mesma geometria.

Nesta técnica, geralmente, empregam-se detectores semicondutores que atingem alta resolução, como por exemplo, o detector semicondutor Germânio-Lítio (Ge(Li)). O uso destes detectores permitiu um acentuado desenvolvimento de uma série de trabalhos sobre enriquecimento de urânio.

Brauer, Mitzlaff e Fager[4], realizaram análises de amostras de nitrato de urânio e frações de 0.1g de óxidos de urânio determinando o enriquecimento. Concluíram que a precisão das medidas é dependente do tempo de contagem.

Segundo Lakosi e Antilla[5], usando-se a radiação gama natural dos isótopos de urânio, é possível determinar o enriquecimento da amostra. Eles utilizaram amostras de U_3O_8 com enriquecimentos que variaram de 0.5 a 20% em ^{235}U . Foram analisadas amostras com 100 mg (forma pó) colocadas em cápsulas cilíndricas e estas colocadas sobre o detector. Após as medidas, calcularam as áreas do pico de contagem gama correspondente a energia de 185.7 Kev, e por cálculos de enriquecimento obtiveram os resultados com precisão na faixa de 2%.

Parus e Raab[6], analisaram soluções de urânio com concentração de 100 mg/ml, em volumes de 5 ml a fim de determinarem o enriquecimento de urânio. O desvio padrão residual relativo das análises variou de 0.03 a 0.3%.

No IPEN alguns trabalhos foram realizados a fim de determinar o teor de enriquecimento de urânio por espectrometria gama[7,8] utilizando-se detetor de iodeto de sódio e amostras de UO_2 e U_3O_8 em pastilhas cilíndricas.

Baseando-se no trabalho de Lakosi e Antilla, desenvolveu-se um procedimento para determinação do enriquecimento de urânio através de um método de análise não destrutivo, aplicável à amostras de rotina.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a determinação do enriquecimento de urânio em ^{235}U utilizando-se detetor germânio/lítio e amostras na forma de pó sem nenhum tratamento prévio.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisadas duas séries de amostras: padrões de urânio, na forma de óxidos, do National Institute of Standards and Technology- NIST, com composição isotópica conhecida e amostras de óxidos de urânio (UO_2 , U_3O_8) provenientes do Coordenadoria de Tecnologia do Combustível do IPEN.

Procedimento de Análise. Para as medidas utilizou-se um espectrômetro gama com detetor semicondutor Ge(Li) modelo 9011-10195-S Ortec, acoplado a um multicanal analisador Ortec e eletrônica associada.

Cerca de 100 mg de cada amostra, sem nenhum tratamento prévio, foram acondicionadas em um tubo de plástico com tampa de 76 mm de altura por 17 mm de diâmetro externo. O conjunto foi colocado no espectrômetro gama a uma distância de 5 mm do detetor em uma geometria fixa. Os tempos para contagem foram de 2000 e 4000 segundos.

O resultado final de cada medida para as amostras dos padrões NIST é dado pela média aritmética de seis medidas distintas. Para as amostras dos óxidos de urânio, amostras de rotina, o resultado final é a média aritmética de três medidas distintas.

Análise dos Espectros. Neste trabalho, a análise dos espectros de contagem gama obtidos para cada amostra foi realizada baseando-se no método descrito por Covell[9].

Considerando-se a Figura 1, que representa um espectro obtido para uma análise de urânio na região de energia 185.7 Kev. Se as contagens relativas ao canal " A_0 " e dos " n " canais de cada lado do pico forem somados, esta soma é o valor representando o total de contagens existentes nestes canais. Este valor é representado como a área " P ".

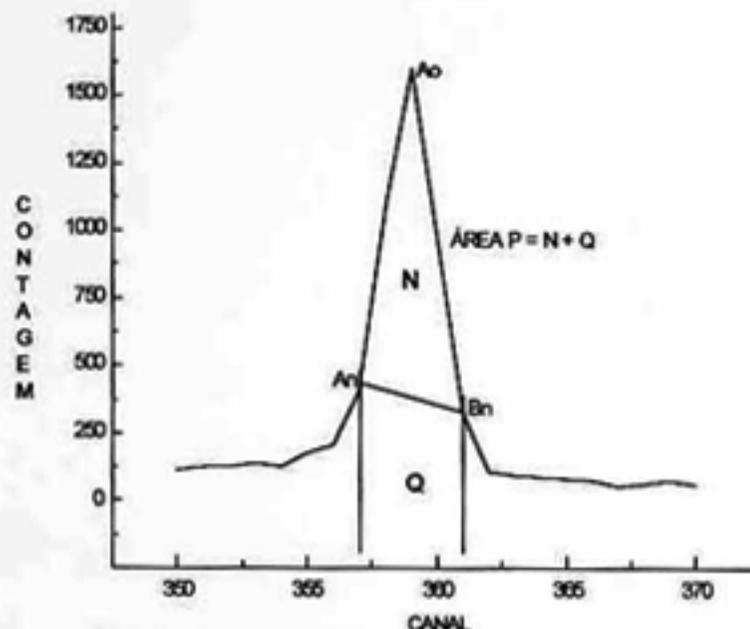


FIGURA 1 = ESPECTRO DE CÁLCULO DE ÁREA DO PICO DE URÂNIO

Dividindo-se a área " P " por uma linha ligando os pontos A_n e B_n , como é visto na figura, a área acima desta linha pode ser entendida como:

$$N = P - Q \quad [1]$$

Esta área, N , vem a ser a área líquida do pico, ou seja, a área total (área P) sem as interferências (área Q). Expressões para " P " e " Q " podem ser escritas como segue:

$$P = A_0 + A_i + B_i \quad [2]$$

onde: A_0 = maior valor de contagem obtida

A_i = contagens obtidas do lado A (esquerdo) do pico

B_i = contagens obtidas do lado B (direito) do pico

$$Q = \frac{(2n-1)(A_n + B_n)}{2} + (A_n + B_n) \quad [3]$$

onde: n = número de canais formadores do pico

Substituindo esses valores na equação:

$N = P - Q$, temos que:

$$N = A_0 + A_i + B_i - \left[\frac{(2n-1)(A_n + B_n)}{2} + (A_n + B_n) \right] \quad [4]$$

Para utilizar a fórmula, com a obtenção do espectro, toma-se o canal de maior valor de contagem obtido (A_0), define-se os " n " canais do lado direito e " n " canais do lado esquerdo com seus respectivos limites (B_n e A_n), e substituem-se esses valores na fórmula acima, calculando-se assim, as contagens líquidas para o pico de interesse.

Cálculo do Enriquecimento

Método da Equação. Segundo Lakosi e Antilla [5], os valores dos enriquecimentos no isótopo ^{235}U , são obtidos através da expressão:

$$\frac{\text{CPM}_{\text{ENR}}}{\text{CPM}_{\text{NAT}}} = \frac{E \cdot M_{\text{ENR}} \cdot F_{\text{ENR}}}{0,720 \cdot M_{\text{NAT}} \cdot F_{\text{NAT}}}$$

Onde:

$\text{CPM}_{\text{ENR}}/\text{CPM}_{\text{NAT}}$ = razão das contagens por minuto da amostra de urânio enriquecida e de urânio natural, analisadas na mesma forma química e nas mesmas condições

E
 M_{ENR} e M_{NAT} = enriquecimento desconhecido
= massa da amostra analisada com enriquecimento desconhecido e massa da amostra analisada de urânio natural, respectivamente

0.720 = valor atribuído à porcentagem de ^{235}U na amostra natural

F = fator de correção para auto absorção, dependente da composição química da amostra

Método Gráfico. Com os resultados obtidos das análises das amostras de padrões de urânio do NIST, por espectrometria gama, foi construída uma reta de calibração que é apresentado na figura 2. No eixo x estão dispostos os valores de enriquecimento em ^{235}U . No eixo y estão dispostas as contagens por minuto medidas no pico de energia gama de 185.7 Kev. Aplicando-se a técnica de regressão linear determinam-se os parâmetros da reta de calibração. Verifica-se que os dados se correlacionam bem com um coeficiente de correlação de 0,99908.

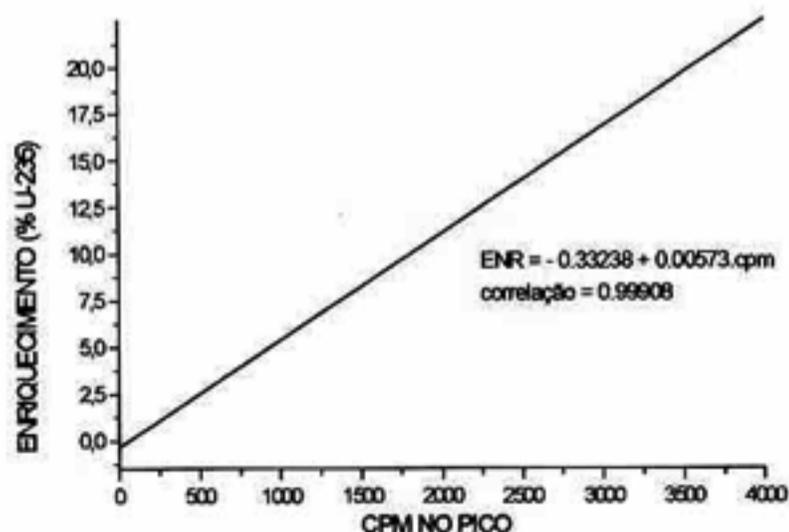


Figura 2 - Reta de Calibração dos Padrões NIST
Enriquecimento Versus CPM

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a garantir-se a geometria de contagem, utilizou-se neste trabalho um suporte acrílico especial para tubos de contagem que foi acoplado sobre o detetor.

Os resultados de medidas de enriquecimento para as amostras de urânio, analisadas por meio da técnica de espectrometria gama, método da equação, foram comparados com aqueles obtidos por meio da técnica de espectrometria de massas termoiônica.

Considerando-se ser esta última uma técnica primária definiu-se, neste trabalho, o erro percentual relativo a esta técnica como parâmetro para a análise dos dados obtidos principalmente para amostras desconhecidas. Este erro é dado pela diferença percentual entre os resultados obtidos pelas duas técnicas.

De modo a avaliar-se a influência da estatística de contagens na qualidade dos resultados, foram realizadas medidas em 2000 segundos, um intervalo de tempo suficiente para se obter uma boa estatística de contagens e em 4000 segundos, um intervalo de tempo duas vezes maior para estudar a influência deste fator diferenciador nas medidas.

Na tabela 1 são apresentados os resultados para amostras do NIST em tempos de contagens 2000 e 4000 segundos. Na tabela 2 são apresentados os resultados para amostras de urânio provenientes do IPEN em tempos de contagens 2000 e 4000 segundos.

A comparação das precisões das medidas de enriquecimentos em ^{235}U das amostras dos padrões NIST e das amostras de compostos de urânio provenientes do IPEN, permite afirmar que as precisões variaram dentro de limites aceitáveis de até 2,5%. Lakosi e Antilla [5], obtiveram 2,0%. Portanto, um aumento do tempo de análise a fim de melhorar a estatística de contagem não proporcionou uma considerável melhora na precisão do método.

O erro relativo, tanto para as amostras do NIST assim como para as amostras do IPEN, variaram no intervalo de 0,4 a 6%. Os resultados de erro relativo encontrados para as amostras NIST U-200 e aquelas amostras provenientes do IPEN com enriquecimento também de cerca de 20%, em ^{235}U , apresentaram uma discrepância entre seus resultados na faixa de 1,2 a 5,7%. Segundo Harry et al [12], isto deve-se a presença do nuclídeo ^{228}Th e nuclídeos filhos.

Os cálculos de erro relativo, para as amostras com enriquecimento igual a 4% resultaram em valores na faixa de 0,4 a 3,6% para os dois tempos de contagem utilizados. O erro relativo médio para estas amostras foi menor que 2%.

TABELA 1. Comparação dos Resultados Obtidos pela Técnica de Espectrometria Gama com os Obtidos pela Técnica de Espectrometria de Massa para Amostras de Padrões NIST

Tempo de Contagem = 2000 segundos				
AMOSTRA	ENRIQUECIMENTO CALCULADO (%) PESO	PRECISÃO (%)	ENRIQUECIMENTO ESPEC.MASSA (%) PESO	ERRO RELATIVO (%)
NIST U-030	3.05 ± 4E-2	1.31	3.023 ± 3E-3	0.89
NIST U-100	10.02 ± 9E-2	0.90	10.118 ± 1E-2	0.96
NIST U-200	20.81 ± 3.8E-1	1.83	19.941 ± 2E-2	4.36
Tempo de Contagem = 4000 segundos				
AMOSTRA forma U ₃ O ₈	ENRIQUECIMENTO CALCULADO (%) PESO	PRECISÃO (%)	ENRIQUECIMENTO ESPEC.MASSA (%) PESO	ERRO RELATIVO (%)
NIST U-030	3.00 ± 6E-2	2.00	3.023 ± 3E-3	0.76
NIST U-100	10.02 ± 1E-1	1.00	10.118 ± 1E-2	0.96
NIST U-200	20.96 ± 4E-1	1.91	19.941 ± 2E-2	5.11

TABELA 2. Comparação dos Resultados Obtidos pela Técnica de Espectrometria Gama com os Obtidos pela Técnica de Espectrometria de Massa para Amostras de Óxidos de Urânio

Tempo de Contagem = 2000 segundos				
AMOSTRA	ENRIQUECIMENTO CALCULADO (%) PESO	PRECISÃO (%)	ENRIQUECIMENTO ESPEC.MASSA (%) PESO	ERRO RELATIVO (%)
UO ₂ - 633	4.42 ± 1.1E-1	2.49	4.367 ± 4.4E-3	1.21
UO ₂ - 651	4.53 ± 5.0E-2	1.10	4.374 ± 4.4E-3	3.57
UO ₂ - 653	4.31 ± 4.0E-2	0.93	4.349 ± 4.3E-3	0.90
U ₃ O ₈ - 817	21.14 ± 1.3E-1	0.61	20.01 ± 2.0E-2	5.65
U ₃ O ₈ - 818	20.26 ± 1.0E-1	0.49	19.93 ± 2.0E-2	1.66
U ₃ O ₈ - 819	20.63 ± 1.0E-1	0.48	20.05 ± 2.0E-2	2.89
Tempo de Contagem = 4000 segundos				
AMOSTRA	ENRIQUECIMENTO CALCULADO (%) PESO	PRECISÃO (%)	ENRIQUECIMENTO ESPEC.MASSA (%) PESO	ERRO RELATIVO (%)
UO ₂ - 633	4.35 ± 1.1E-1	2.53	4.367 ± 4.4E-3	0.39
UO ₂ - 651	4.28 ± 5.0E-2	1.17	4.374 ± 4.4E-3	2.15
UO ₂ - 653	4.23 ± 4.0E-2	0.95	4.349 ± 4.3E-3	2.74
U ₃ O ₈ - 817	19.65 ± 1.3E-1	0.66	20.01 ± 2.0E-2	1.80
U ₃ O ₈ - 818	20.61 ± 1.0E-1	0.49	19.93 ± 2.0E-2	3.41
U ₃ O ₈ - 819	19.82 ± 1.0E-1	0.50	20.05 ± 2.0E-2	1.15

Na tabela 3, são mostrados os resultados de medidas de enriquecimento de urânio obtidos utilizando-se o método gráfico e os obtidos pela espectrometria de massa termoiónica. Verifica-se que os erros relativos comparados aos valores de enriquecimento estabelecidos pela espectrometria de massa termoiónica, mostram variações

em uma faixa de 1 a 10%. Os resultados ficaram um pouco piores que os obtidos pelo método da equação, porém é um método de medidas menos trabalhoso e mais rápido do que o método da equação, uma vez que não há a necessidade de medidas comparativas com o urânio natural.

TABELA-3. Comparação dos Resultados Obtidos pela Técnica de Espectrometria de Massa Termoiónica e com os Obtidos Através da Reta de Calibração

AMOSTRA	ENRIQUECIMENTO ESPEC.MASSA (% ²³⁵ U)	ENRIQUECIMENTO OBTIDO PELA RETA DE CALIBRAÇÃO (% ²³⁵ U)	ERRO RELATIVO (%)
633	4.367 ± 4.4E-3	4.10	6.11
651	4.374 ± 4.4E-3	4.26	2.61
653	4.349 ± 4.3E-3	3.93	9.63
817	20.01 ± 2.0E-2	20.30	1.45
818	19.93 ± 2.0E-2	19.20	3.66
819	20.05 ± 2.0E-2	19.82	1.15

Na tabela 4 são apresentados os valores de precisão e exatidão encontrados por outros pesquisadores na determinação das porcentagens de enriquecimento de urânio em ²³⁵U, utilizando a técnica de espectrometria

gama. Verifica-se que os resultados de precisão e exatidão encontrados neste trabalho estão de acordo com os da literatura.

TABELA 4. Resultados de Análises de Espectrometria Gama Obtidos por Outros Pesquisadores.

AUTOR	PRECISÃO (%)	EXATIDÃO (%)	OBSERVAÇÕES
Lakosi; Antila[5]	2.0	-	Detetor Ge(Li) com resolução de 1.17Kev
Santos,G.R.; Goncalves, Z.C[11].	0.4	-	Detetor Ge(Li) posição horizontal
Harry et all[12]	-	2.5	Detetor Ge(Li)
neste trabalho	< 1.5	2.3	Detetor Ge(Li), posição vertical com escudo chumbo, resolução de 2.4Kev e eficiência de 10%

CONCLUSÕES

Considerando-se os fatores, facilidade de preparação das amostras para análise, precisão de no máximo 3% e exatidão de no máximo 10%, os métodos propostos são viáveis para análises de amostras que não necessitem de resultados de enriquecimentos com precisões e exatidões maiores que os estabelecidos nestes métodos. Com isto evita-se a utilização de um espectrômetro de massa para análises de amostras com exigências de resultados abaixo da potencialidade deste equipamento.

REFERÊNCIAS

[1] Moraes, M.M.p.; Iyer, S. S. S.; Rodrigues, C. Uranium Isotopic ratios by Thermal Ionization Mass Spectrometry. Nuclear Safeguards Techniques, Proc. Symp. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 721 - 725 (1979)

[2] Ulrich, João,C.; Sarkis, Jorge Eduardo de S.; Kakazu, Mauricio, H. Determinação das razões isotópicas ²³⁴U/²³⁸U e ²³⁵U/²³⁸U por espectrometria alfa - Neste Congresso.

[3] Matussek, P. Accurate determination of the ²³⁵U isotope abundance by gamma spectrometry. A user's manual for the Certified Reference Material EC-NRM-171/NBS-SRM-969. KFK3752 - 1985

[4] Brauer, F.P.; Mitzlaff, W.A.; Fager, J.E.; Uranium and Plutonium analyses with well type Ge(Li) detectors. Battelle Memorial Institute, American Chemical Society, 1978

[5] Lakosi, L.; Antilla, K. Uranium assay of fuel rods by passive gamma ray spectrometry. Journal of Radioanalytical Chemistry, vol.44, 145-158, 1978

[6] Parus, J.; Raab, W. **Analysis of uranium and plutonium materials by radiometric methods.** Application Radiat. Isotopic, vol 39, 4, 315-322, 1988

[7] Matsuda, H.T.; Abrão, A. **Determinação não destrutiva de urânio em minerais de baixo teor por espectrometria de raios gama : medida indireta pelo fotopico do ^{234}Th .** Publicação IEA n° 288, abril - 1973

[8] Cesar, M.F.; Mafra, O.Y. **Determinação da porcentagem de enriquecimento de urânio em U-235 pela técnica de espectrometria gama passiva.** Informação IEA n° 42, dezembro -1974

[9] Covell, D.F. **Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak.** Analytical Chemistry, vol 31, 1959

[10] Walton, R.B. at all **Non destructive analytical techniques for materials in the nuclear fuel cycle.** Proceedings of a symposium on Analytical Methods in the Nuclear fuel cycle. Vienna, 29/11 a 03/12 -1971

[11] Santos, G.R. Dos; Gonçalves, Z.C.; **Análise isotópica de urânio por espectrometria gama.** Anais do 2° Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 24 a 29/abril -1988

[12] Harry at all. **Gamma spectrometric determination of isotopic composition without use of standards.** Proceedings of a symposium on Safeguarding Nuclear Materials, Vienna, 24 a 29/outubro - 1975

ABSTRACT

In the present work, the ^{235}U isotope abundance in uranium compounds was measured by non destructive gamma spectrometry technique. Uranium isotope standards from National Institute of Standards and Technology - NIST as well as uranium oxides from the IPEN's nuclear fuel facilities were analyzed. The results were compared with the ones obtained by using thermal ionization mass spectrometry technique. For the NIST standards the precision obtained was 1-2% depending on the enrichment. For the uranium compounds samples, the precision obtained was in the range of 0.5-2.5%.