

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA E ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.

IPEN/CNEN/SP

MAURÍCIO HIROMITU KAKAZU
JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS
ANA MARIA GRACIANO FIGUEIREDO
MARIA JOSÉ AGUIRRE ARMELIN

RESUMO

A técnica de diluição isotópica aplicada à espectrometria de massa e a técnica de análise por ativação com nêutrons foram empregadas para a determinação de U e Th em amostras de sedimento de rio e solo fornecidas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e em amostras de rocha granítica da região de Wyoming, EUA. Os resultados de concentração de U e Th, determinados com precisões melhores que 5%, mostram uma boa concordância com os valores de referência (AIEA) e com os dados da literatura, apresentando erros relativos da ordem de 1% a 14% para U e da ordem de 1% a 11% para Th.

INTRODUÇÃO

A determinação dos teores de urânio e tório a níveis de ppm em amostras de sedimentos de rios, sedimentos de lagos, solos e rochas fornece informações importantes para a prospecção destes elementos, no controle ambiental em regiões onde estão localizadas instalações nucleares e em datações de formações geológicas.

Dentre as diversas técnicas de análises químicas empregadas nas determinações de U e Th a níveis de traços, destacam-se a técnica de diluição isotópica aplicada à espectrometria de massa (DI-EM) [1,2] e a técnica de análise por ativação com nêutrons e contagem da radiação gama induzida (AAN) [3-6].

A técnica de análise (DI-EM) tem sua importância quando há interesse na obtenção simultânea de razões isotópicas, com alta precisão, associadas à concentração do elemento, o que pode fornecer informações sobre a migração deste elemento no solo [7]. Entretanto é uma técnica que exige adoção de procedimentos analíticos complexos.

A AAN é uma técnica muito sensível, não destrutiva e permite a realização de análise multielementar com boa precisão e exatidão, entretanto é necessário dispor-se de um reator nuclear de pesquisa para a irradiação das amostras.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Diluição Isotópica Aplicada à Espectrometria de Massa. O método de análise por diluição isotópica consiste em provocar uma variação na razão isotópica de um elemento a ser analisado em uma amostra, adicionando-se uma quantidade conhecida de traçador isotópico. As medições das razões isotópicas na amostra antes e após a adição do traçador, por meio da espectrometria de massa possibilita a determinação da concentração do elemento [1,2]. A separação química quando aplicada na análise de amostras por diluição isotópica não precisa ser quantitativa, não sendo necessário também o cálculo do rendimento de separação, pelo fato de a mistura isotópica ser feita antes da separação e não ser afetada pelos procedimentos químicos posteriores.

Análise por Ativação com Nêutrons. O método de análise por ativação em reatores de pesquisa utiliza nêutrons que interagem com os núcleos dos isótopos presentes em uma amostra formando núcleos radioativos. Uma das formas mais utilizadas, neste tipo de análise, para a determinação de muitos elementos traços, é a medida da radiação gama ou raios X emitidos pelo isótopo ativado. Para essas medidas são empregados detectores de alta resolução, constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro acoplados a sistemas de contagem constituídos por analisadores multicanais e eletrônica associada. Uma vez que cada radioisótopo produzido no processo de ativação possui características de emissão próprias (meia-vida e energia de radiação gama emitida) é possível efetuar determinações quantitativas de concentração do elemento de interesse por comparação com padrões.

PARTE EXPERIMENTAL

Tratamento das Amostras para Determinação da Umidade. Em ambos os procedimentos de análise as amostras foram previamente secas em estufa a 120°C até peso constante. Foram secas alíquotas de 5g de cada amostra, no caso da diluição isotópica, e de 500mg, no caso da análise por ativação. As diferenças percentuais nas massas antes e após a secagem estabeleceram os valores do teor de umidade das amostras.

Determinação por Diluição Isotópica. As análises isotópicas foram feitas com um espectrômetro de massa termoiônico Varian Mat TH5 com fonte de íons tipo duplo filamento de rênio, analisador magnético de 13,5 Kgauss, detector Copo de Faraday. Os dados foram obtidos e processados por meio de sistema de aquisição de dados via microcomputador de 8 bits interfacado ao espectrômetro de massa. Foi utilizado um programa computacional desenvolvido no IPEN [8] para realizar a tarefa de aquisição e processamento dos dados. Este programa efetua o tratamento estatístico de dados, que inclui eliminação de medidas que apresentam desvios significativos da população, e elaboração final dos resultados a nível de confiança de 95%.

Calibração da Solução Traçadora. Preparou-se uma solução traçadora de urânio a partir de óxido de urânio enriquecido a 99,87% no isótopo 233, adquirido da Commissariat de La Energie Atomique, França. A concentração desta solução foi determinada por meio da diluição isotópica reversa utilizando uma solução padrão de urânio natural preparada a partir de óxido de urânio adquirido do National Bureau of Standards, EUA. A concentração da solução traçadora utilizada na diluição isotópica foi determinada em triplicata e apresentou um valor médio de $19,80 \pm 0,09 \mu\text{g/g}$ com 95% de confiança.

Preparação das Amostras. Todas as pesagens envolvendo misturas isotópicas foram realizadas em balança analítica com precisão na quinta casa decimal. Pesou-se cerca de 1g de cada amostra seca e adicionou-se cerca de 1g de solução traçadora de urânio. Procedeu-se a dissolução e eliminação de silício da amostra por ataque ácido nítrico-fluorídrico, utilizando do sistema selado de bomba de dissolução por aquecimento e pressão [9]. Tratou-se a amostra com excesso de ácido nítrico para ajustar a va-

lência do urânio em VI. Acondicionou-se a amostra em meio de HCl/ácido ascórbico/metanol e percolou-se em coluna de troca iônica de 70 mm de altura por 10 mm de diâmetro com resina Dowex AG 1 X 8 (100 - 200 mesh) previamente acondicionada. Eluiu-se o ferro e outros metais interferentes, lavando-se a coluna com 130mL de solução de lavagem (mesma do acondicionamento). Eluiu-se o urânio com HCl 1N. A fração contendo urânio foi evaporada e redissolvida com 50 μL de HNO_3 0,05N e tomou-se uma alíquota de 10 μL para deposição filamento de rênio. As medidas de razão isotópica obtidas com o espectrômetro de massa foram utilizadas para o cálculo da concentração de urânio. Foram feitas quatro análises repetidas para cada amostra. Cada análise consistiu de 3 conjuntos de medidas de razões isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ totalizando 24 razões isotópicas, que proporcionaram uma boa estatística de medidas para o cálculo final da razão isotópica média e desvio padrão.

O fluxograma da técnica de análise por diluição isotópica para urânio é mostrado na Fig. 1.

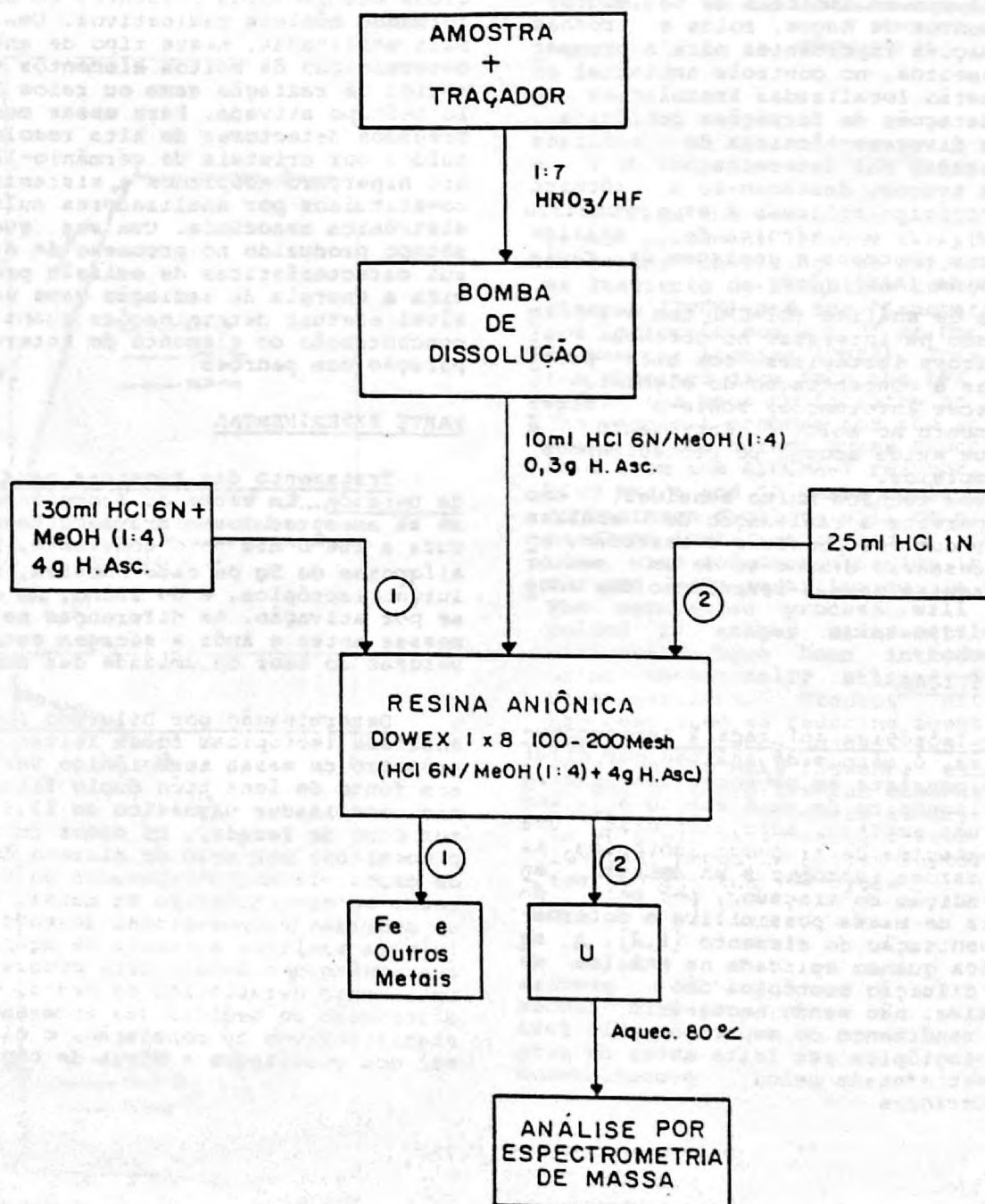


FIG. 1 - FLUXOGRAMA DA TÉCNICA DI - EM PARA ANÁLISE DE URÂNIO

Análise por Ativação com Nêutrons. As medidas da radiação gama foram realizadas com um sistema de espectrometria gama constituído por detector de Ge hiperpuro com resolução de 2,0 KeV para o pico de 1332 KeV do ^{60}Co ; multicanal analisador de 4096 canais e eletrônica associada. A análise dos espectros de raios gama obtidos foi feita por meio de um programa de computação em linguagem FORTRAN-BASIC, desenvolvido na Divisão de Radioquímica, que localiza os picos de raios gama e calcula suas energias e áreas.

Preparação dos Padrões. Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução de compostos de U e Th espectrograficamente puros. Aliquotas adequadas destas soluções foram transferidas, com auxílio de micropipetas, para papel de filtro Whatman 41 de 1 cm. de área. Depois de seco, o papel de filtro foi transferido para envelope de polietileno. Os padrões assim preparados continham: 20 e 70 µg U; 35 e 50 µg Th, separadamente.

Preparação das Amostras. Para efetuar a irradiação, pesaram-se aliquotas da ordem de 100 mg de amostra, sem nenhum tratamento prévio, as quais foram transferidas para envelopes de polietileno previamente limpos e posteriormente selados. A massa da amostra foi corrigida de acordo com o teor de umidade determinado no item anterior.

Irradiação e Medidas da Radiação Gama. Para efetuar a irradiação padrões (U e Th) e amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio especialmente desenvolvidos para uso no reator IEA-RL, e submetidos a um fluxo de nêutrons de 5×10^{-12} n.cm $^{-2}$.s $^{-1}$, por 8 horas. Após a irradiação abriu-se o recipiente e cada amostra e padrão foi transferido para recipientes adequados para medida da radiação gama. As medidas foram realizadas por espectrometria gama, após um tempo de decaimento mínimo de 5 dias para o U e 15 dias para o Th. O cálculo da concentração de U e Th foi feito comparando-se os espectros obtidos para as amostras e padrões.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 1 são apresentados os resultados de concentração de U em amostras de rocha da região de Wyoming, obtidos por DI-EM e AAN, cujos resultados são comparados com aqueles obtidos por Stuckless e outros [10], considerando neste trabalho como valores de referência.

A incerteza apresentada na determinação de U foi de 7% (GM-1/78.58) e 9% (GM-1/230.95) por DI-EM e de 6% (GM-1/78.58) e 2% (GM-1/230.95) por AAN.

As precisões obtidas foram de 7% e 8% respectivamente para GM-1/78.58 e GM-1/230.95 por DI-EM e de 6% e 0,9% respectivamente para GM-1/78.58 e GM-1/230.95 por AAN. A determinação de U em amostras geológicas é muito complexa, principalmente quando este se apresenta a nível de traços, sendo que nestes casos um dos maiores fatores de erro se deve a uma amostragem incorreta. Segundo Ingamells e outros [11], este fator pode resultar em um erro de 100% ou mais.

Tabela 1 : Concentrações de U em amostras de rocha granítica obtidas por DI-EM e AAN.

Amostra	DI-EM	U (ppm) AAN	VALORES
GM-1	29,3	25,7	27,32
(78.58)	± 2,2	± 1,5	

GM-1	12,1	11,3	11,1
(230.95)	± 1,0	± 0,1	

Na tabela 2 são apresentados os resultados de concentração de U em amostras obtidos por DI-EM e por AAN e os valores de referência [12] utilizados na comparação.

Tabela 2 : Concentrações de U em amostras da AIEA, obtidas por DI-EM e AAN.

Amostra	DI-EM	U (ppm) AAN	VALORES DE REF.
IAEA-312	18,4	17,5	16,5
Solo	± 0,6	± 0,8	± 0,8
IAEA-313	20,79	20,0	18,2
Sedim.rio	± 0,1	± 0,6	± 1,1

IAEA-314	58,8	54,8	56,8
Sedim.rio	± 0,7	± 1,9	± 3,3

Comparando-se os resultados obtidos com os valores de referência nota-se haver uma incerteza de 4% a 14% na determinação de urânio pela técnica DI-EM, enquanto que por AAN obtém-se uma incerteza de 1,5% a 10%. Para as amostras da AIEA, os resultados obtidos por ambas as técnicas estão dentro do intervalo de confiança de 95% estabelecido para os valores de referência. A técnica DI-EM apresenta uma precisão melhor, porém uma incerteza maior do que a técnica AAN. Isto se deve provavelmente a um maior número de etapas envolvidas na preparação das amostras, o que aumenta as fontes de erros. Utilizou-se somente a técnica AAN nas determinações da concentração de Th e não foi possível empregar a técnica DI-EM para aquelas determinações pelo fato de não se dispor de um receptor isotópico de Th.

A tabela 3 apresenta os resultados de concentração de Th em amostras da AIEA obtidas pela técnica de AAN assim como os valores de referência [12] utilizados na comparação.

Tabela 3: Concentrações de Th em amostras da AIEA obtidas por AAN.

Amostra	Th(ppm) AAN	VALORES DE REF.
IAEA-312 solo	102,0 ± 2,0	91,4 ± 10,1
IAEA-313 Sedim.rio	75,3 ± 1,3	77,1 ± 2,3
IAEA-314 Sedim.rio	18,0 ± 0,8	17,8 ± 1,0

Os resultados de concentração obtidos para o Th apresentaram incertezas de 1% a 11% em relação aos valores de referência e estão dentro do intervalo de confiança de 95%. Observa-se que as precisões obtidas para todas as amostras foram uniformes e menores que 2%.

CONCLUSÃO

Os resultados referentes à exatidão e precisão obtidos neste trabalho mostram que para os teores de U presentes nas amostras analisadas, ambas as técnicas apresentam resultados compatíveis com aqueles exigidos em estudos geológicos e ambientais. A técnica DI-EM, embora mais precisa que a AAN, tem a desvantagem sobre esta última de necessitar de uma dissolução completa da amostra e separação química do U. Por outro lado a AAN necessita de instalações adequadas para a manipulação de amostras radioativas.

Outrossim os resultados obtidos na análise de Th, mostram que a técnica AAN também pode ser empregada com sucesso na análise de Th em amostras geológicas e ambientais.

REFERÊNCIAS

- [1] Sarkis, J.E.S e Rodrigues, C. Determinação de concentração de urânio e plutônio em combustíveis nucleares irradiados por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa. Neste congresso.
- [2] Kakazu, M.H.; Moraes, N.M.P.; Iyer, S.S. and Rodrigues, C. Reduction of oxide ions of uranium in single-filament surface ionization mass spectrometry with application to rock samples Anal.Chim. Acta, 132, p.209 - 213, 1981.
- [3] Figueiredo, A.M.G.; Marques, L.S. Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by neutron activation analysis. Inorganica Chim.Acta.140, p.285-287, 1987.
- [4] Vasconcellos, M.B.A.; Figueiredo, A.M.G.; Marques, L.S.; Saiki, M.; M.J.A. Use of neutron activation analysis in the study of the composition of Brazilian geological samples. International Symposium on Nuclear Techniques in the Exploration and Exploration of Energy and Mineral Resource Vienna, Jun 1990, p.597-608, 1991.
- [5] Gibson, J.L.; Jagam, P. Neutron activation analysis in the Geosciences. In: Muecke, G.D., ed. Instrumental neutron activation analysis of rocks and minerals. Mineral Assoc. Can., 5, p.109-131, 1980.
- [6] Gladney, E.S.; Owens, J.W.; Storver, J.W.; Simultaneous determination of Uranium and Thorium in ores by neutron activation analysis. Anal.Chim. Acta. 104. p.12-127, 1979.
- [7] Stuckless, J.S. and Ferreira, C.P. Labile uranium in granitic rocks. Proc.Symposium on Exploration of Uranium Ore Deposits. Vienna, March 29 - April 2, p.717-730, 1976.
- [8] Kakazu, M.H.; Sato, K.; Moraes, N.M.P.; Shihomatsu, H.M.; e Iyer, S.S. Precisão e exatidão na análise isotópica de urânio com espectrômetro de massa termiônico - aquisição de dados com microcomputador. Anais do 1º Encontro Latino Americano de Espectrometria de Massas. Rio de Janeiro, 20 e 21 de Março, 1986.
- [9] Kakazu, M.H. Otimização da emissão termiônica e determinação de urânio ao nível de traços pela técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica. Dissertação de mestrado, IPEN, São Paulo, 1980.
- [10] Stuckless, J.S.; Millard, H.T. Bunker, C.M.; Nkomo, I.T.; Rosholt, J.W.; Bush, C.; Huffman, C.; Keil, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium thorium and potassium in granitic rocks. Jour. Research. U.S. Geol. Survey vol. 5. nº 1, p.83-91, 1977.
- [11] Ingamels, C.O.; Engels, J.C.; Switzer, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: Geochemistry. International Geological Congress, 24th, Montreal, p. 405-415, 1972.
- [12] IAEA Intercomparison study IAEA-312, IAEA-313 and IAEA-314 on the determination of U, Th and ²²⁶Ra in soil and stream sediments. IAEA/AL/036, IAEA/AL/037, IAEA/AL/038. Vienna, 1991.

SUMMARY

The isotope dilution mass spectrometry technique and neutron activation analysis were employed for the determination of U and Th concentration in stream sediment and soil provided by the International Atomic Energy Agency (IAEA) and in granitic rock samples from Wyoming area (USA). The concentration results for U and Th, determined with precision better than 5% show a good agreement with the data from literature, presenting relative error in the order of 1% to 14% for U and of 1% to 11% for Th.