

APLICAÇÃO DA TROCA ISOTÓPICA ASSOCIADA À TROCA IÔNICA PARA A SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA DE ^{233}Th

Casimiro Sepúlveda Munita e Laura Tognoli Atalla

Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear — São Paulo — SP

SYNOPSIS. — Munita, C. S. & Atalla, L. T. 1983/4. Radiochemical separation of ^{233}Th by association of isotopic exchange and ion exchange techniques. *An. Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 33-38.

The present work is concerned with the results of the thorium determination in samples of ammonium diuranate (ADU) and of standard rocks supplied by the United States Geological Survey. Separation of ^{233}Th from the interfering radioisotopes was obtained by association of isotopic exchange and ionic exchange techniques. This separation is based on the retention of ^{233}Th in a saturated resin followed by the elution of the interfering radioisotopes with a 0.5M HCl solution, containing 0.5 mg Th/ml. The determination limit obtained for the rock samples was 0.56 μg of thorium, whereas 9.3 μg was found for the ADU samples. The relative standard deviation allowed to calculate the determination limit was 20% in both cases. The influence of the ^{234}Th presence on the determination limit of thorium in ADU is also discussed.

INTRODUÇÃO

Entre os métodos usados para separações radioquímicas encontra-se a troca isotópica, cuja aplicação mais importante tem sido a separação dos radioisótopos de urânio.^{1,2,3,4} Um trabalho de caráter mais geral foi desenvolvido por Tera e Morrison⁵ e Peters e del Fiore⁶ que utilizaram a troca isotópica associada à troca iônica para a separação radioquímica de vários elementos e chamaram a atenção para a viabilidade de sua aplicação na análise por ativação de elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta, salientando a simplicidade e rapidez do método.

Em trabalho anterior,⁷ estabeleceram-se as condições para que a troca isotópica entre o ^{233}Th em solução e o ^{233}Th que satura a resina seja máxima. Foi estudada a influência de quatro variáveis na troca isotópica do tório, a saber: concentração de tório; concentração de ácido clorídrico na solução-carga; concentração dos íons interferentes na solução-carga; porcentagem de divinilbenzeno (DVB) na resina. Concluiu-se que as condições mais favoráveis para a separação são as seguintes: concentração de tório na

solução: 0,50mg/ml; concentração de ácido clorídrico: 0,5M; concentração dos elementos interferentes: de 1,0 a 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$; resina com 4% de DVB.

No presente trabalho estudou-se a possibilidade da aplicação do método para a determinação de tório em rochas e em compostos de urânio. Analisaram-se quatro amostras de rochas padrões, fornecidas pelo "United States Geological Survey", a saber: GSP-1 (granodiorito), G-2 (granito), JB-1 (basalto) e BCR-1 (basalto) cujos teores de tório foram determinados por vários pesquisadores e os resultados das análises foram compilados por Flanagan.⁸

Os compostos de urânio analisados foram amostras de diuranato de amônio (DUA) fornecidas pela Divisão de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP, onde o teor de tório, nas amostras, foi determinado por espectrofotometria. As amostras de DUA sofreram um pré-tratamento para separar a maior parte do urânio. A técnica usada para a separação foi a extração com solvente, utilizando o fosfato de tri-n-butila (TBP) puro como agente extrator.^{9,10,11} Depois da extração do urânio, o tório foi co-precipitado com hidróxido férrico.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO

Para a medida da atividade usou-se um espectrômetro de raios gama constituído por um multianalisador de 400 canais, "TMC", modelo 404-6, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 7,5 x 7,5 cm, marca "Harshaw".

Para a troca isotópica usaram-se: colunas de vidro de 0,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de comprimento e um coletor automático de amostras "Fractomat" da "Buchler Instruments".

As irradiações foram realizadas no reator IEA-R1, no IPEN-CNEN/SP, numa posição em que o fluxo era 5×10^{11} n. cm⁻² .s⁻¹, praticamente termalizado.

REAGENTES

- Solução de ácido clorídrico 0,5M contendo 0,50 mg Th/ml.
- Traçador de ²³⁴Th. Preparado pelo método indicado por Abrão:¹² solução de tório, quando soluções ácidas de nitrato de urânio, contendo HF 0,3N são percoladas em colunas contendo alumina; o urânio não é retido.
- Resina Bio-Rad AG 50 W X-4, 100-200 "mesh" saturada com tório, conforme indicado em trabalho anterior.⁷
- Solução padrão de tório contendo 1,00 mg Th/ml.
- Padrões de tório para as irradiações que foram preparados por secagem de alíquotas (25 ou 50 microlitros) da solução padrão em aproximadamente 1cm² de papel filtro Whatman nº 40, por meio de lâmpada de raios infravermelhos.

I. DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM ROCHAS

I.1. Procedimento

A dissolução das rochas foi realizada com HNO₃ e HF com aquecimento até a secura. A seguir adicionaram-se gotas de HCl e H₂O₂ a 10% ao resíduo, aqueceu-se e precipitou-se o ferro proveniente das rochas como Fe(OH)₃, pela adição de uma solução de NaOH a 10%. Centrifugou-se o precipitado e descartou-se o sobrenadante. Dissolveu-se o precipitado com HCl 1M e precipitou-se o hidróxido férrico por adição de hidróxido de amônio. O precipitado foi filtrado a vácuo, em papel filtro Whatman nº 40, com no máximo, 3 cm de diâmetro. Secou-se o filtro com o precipitado e colocou-se o conjunto num envelope de po-

lietileno para ser irradiado. A irradiação foi feita simultaneamente com um padrão de tório, durante 10 min. Depois da irradiação, dissolveu-se o precipitado com 5 ml de HCl 0,5M contendo 0,50 mg Th/ml. Esta solução foi percolada através da resina saturada com tório que depois foi lavada com 50 ml de uma solução cuja composição era idêntica à solução-carga, porém sem ²³³Th. A vazão da solução foi de 2 ml/min. Depois da lavagem a resina foi transferida para um tubo de contagem e comparou-se a atividade de ²³³Th retido na resina com a atividade do ²³³Th no padrão.

I.2. Rendimento da Separação

Para calcular o rendimento da separação do tório, o procedimento descrito foi aplicado a amostras às quais se adicionou o traçador ²³⁴Th antes da dissolução com ácidos. O rendimento foi calculado comparando a atividade de ²³⁴Th na resina com a atividade do ²³⁴Th adicionado. O rendimento médio para cinco determinações foi de $99,0 \pm 0,2\%$.

TABELA I

Resultados Obtidos em Análises de Rocha à qual se Adicionaram Massas Crescentes de Tório

Amostras: 100 mg de rocha PCC-1 (peridotito)

Th Adicionado (X) (μ g)	Th Achado (Y) (μ g)
0,50	0,49
1,25	1,28
1,75	1,86
2,00	1,91
2,50	2,48
3,00	2,96
4,00	4,10
6,00	5,92
8,00	8,10
10,0	10,2
15,0	14,9

I.3. Linearidade dos Resultados

Usaram-se 100 mg da rocha PCC-1 (peridotito) que contém 0,01 ppm de tório.⁸ Adicionaram-se massas conhecidas e crescentes de tório (0,50 a 15,0 μ g) às amostras, antes da dissolução. Aplicou-se o procedimento indicado anteriormente e obtiveram-se os resultados apresentados na

Tabela I já corrigidos pelo valor do rendimento médio. Calculou-se a equação da curva de calibração pelo método dos mínimos quadrados¹³ e obteve-se a seguinte equação:

$$Y = 1,0006X + 0,0154 \quad (1.1)$$

onde X é a massa de tório adicionada e Y é o valor achado. O coeficiente de correlação da reta expressa pela equação (1.1) é 0,9997. Aplicou-se o teste t para verificar se o valor da ordenada na origem $a = 0,0154$ é diferente de zero de modo significativo. Verificou-se também pelo teste t^{14} se o valor de $b = 1,0006$ é estatisticamente diferente de um. Os valores encontrados $t_a = 0,32$ e $t_b = 0,08$ mostram que, num nível de confiança 0,10, podem-se considerar $a = 0$ e $b = 1$.

1.4. *Sensibilidade do Método*

Para calcular o limite de determinação, x' , quando se usa a curva de calibração dada pela equação (1.1.), admitiu-se um desvio padrão relativo, $s_{x'}$, de $\pm 0,20\%$ no resultado, isto é:

$$s_{x'} = \pm 0,20 \frac{(y' - a)}{b} \quad (1.2)$$

Por meio dos valores de X e Y apresentados na Tabela I, da equação (1.1) e da seguinte equação:¹⁵

$$s_{x'} = \pm \frac{s_o}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2 (\sum X^2 - n\bar{X}^2)}} \quad (1.3)$$

onde s_o é o desvio padrão da regressão, \bar{X} e \bar{y} são os valores médios de X e y respectivamente, achou-se que o limite de determinação é de 0,56 µg de tório.

Para calcular o limite de detecção, x'' , considerou-se como sendo positivo para uma análise qualitativa qualquer resultado igual ou superior a duas vezes o seu desvio padrão, isto é:

$$x'' = 2 |s_{x''}|$$

O valor x'' foi obtido por meio da equação (1.1) e da equação:

$$\frac{(y'' - a)}{b} = \frac{2 s_o}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y'' - \bar{y})^2}{b^2 (\sum X^2 - n\bar{X}^2)}} \quad (1.4)$$

O resultado obtido indica que massas menores do que 0,22 µg de tório não podem ser detectadas pelo método proposto.

1.5. *Análise de Rochas*

Usaram-se 100 mg de cada amostra em cada análise. Aplicou-se o procedimento descrito e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela II onde constam também os valores recomendados por Flanagan.⁸

TABELA II
Resultados da Determinação de Tório em Rochas Fornecidas pelo USGS
Massa da Amostra: 100 mg

Rocha	Concentração de Tório	
	Troca Isotópica (ppm)	Valor Recomendado por Flanagan ¹⁸ (ppm)
GSP-1 (granodiorito)	103,6 ± 1,3* 104,1 ± 1,3 103,3 ± 1,3	104
G-2 (granito)	25,7 ± 1,3 24,3 ± 1,3 25,5 ± 1,3	24,2
JB-1 (basalto)	10,7 ± 1,3 10,0 ± 1,3 10,3 ± 1,3	9,4
BCR-1 (basalto)	7,1 ± 1,3 6,7 ± 1,3 6,5 ± 1,3	6,0

* A imprecisão dos resultados decorre da imprecisão da reta de calibração.

II. DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM COMPOSTOS DE URÂNIO

O método foi desenvolvido com uma amostra de DUA e sabia-se que o teor de tório na amostra era menor do que 1 ppm e que estava estocada há mais de 5 anos.

A determinação de tório em compostos de urânio por este método é mais complexa do que em outros tipos de amostras, porque é preciso considerar a presença dos descendentes radioativos do urânio natural, entre os quais o próprio ²³⁴Th.

II.1. Determinação da Atividade do ^{234}Th Presente em Massas Conhecidas de Urânio

A presença de ^{234}Th é um fator de erro na determinação de tório baseada na medida da atividade do ^{233}Th , porque tem-se a superposição dos espectros do ^{234}Th e do ^{233}Th , formado durante a irradiação. Por outro lado, o ^{234}Th permite calcular o rendimento da separação, em cada determinação. Por isso, é preciso conhecer a correspondência entre a atividade do ^{234}Th e a massa de urânio.

Para determinar a atividade do ^{234}Th em função da massa de urânio, pesaram-se massas crescentes de DUA e transferiram-se para tubos de contagem. O DUA foi dissolvido com 1 ml de H_2SO_4 5M. A atividade foi medida, integrando-se a área do pico em 93 keV. Observou-se linearidade entre a atividade e a massa de amostra até 400 mg de DUA; para massas maiores os raios gama são atenuados pelo urânio por efeito de sombreamento.

II.2. Procedimento Analítico

Dissolveu-se um grama de DUA em 10 ml de HCl 5M num funil de separação. A solução foi agitada durante 15 min. com 10 ml de TBP. Separou-se a fase aquosa e a operação foi repetida mais duas vezes. Às fases aquosas reunidas adicionaram-se 10 ml de clorofórmio para extrair o TBP cuja solubilidade em água é 0,039%.¹⁶ A fase aquosa foi evaporada até quase seca, adicionaram-se algumas gotas de H_2SO_4 e HNO_3 concentrados e aqueceu-se. Adicionaram-se 10 ml de H_2O , 2,5 mg de ferro (como FeCl_3) e coprecipitou-se o Th com o hidróxido férrico por adição de hidróxido de amônio. Depois de filtrado e condicionado num envelope de polietileno, o precipitado foi transferido para um tubo de contagem e registrou-se o espectro de raios gama do ^{234}Th e de outros radioisótopos da família do urânio, na metade da memória do analisador para ser usado posteriormente. Em seguida, o precipitado foi dissolvido em HCl 0,5M e, a partir deste ponto, o procedimento foi o mesmo descrito para as rochas, até a medida da atividade dos radioisótopos retidos na resina. O espectro de raios gama foi registrado na segunda metade da memória do analisador e dele subtraiu-se o espectro que havia sido conservado na memória. A atividade do ^{233}Th , obtida pela subtração de espectros, foi comparada com a de um padrão de tório irradiado simultaneamente com o precipitado de hidróxido férrico.

II.3. Rendimento da Separação

Para determinar o rendimento da separação do tório do DUA, aplicou-se o procedimento indicado, sem irradiar o precipitado de hidróxido férrico. Compararam-se os espec-

tros de raios gama registrados antes e depois da troca isotópica. O rendimento médio obtido em 9 experimentos foi de $97,8 \pm 0,7\%$.

II.4. Linearidade dos Resultados

Verificou-se a linearidade do método pela adição de massas conhecidas e crescentes de tório a várias porções de um grama de amostra de DUA que continha menos de 1 ppm de tório. O tório foi adicionado como solução de cloreto. Aplicou-se o procedimento indicado no item anterior e obtiveram-se os resultados indicados na Tabela III.

TABELA III

Resultados Obtidos em Análises de DUA à qual se Adicionaram Massas Crescentes de Tório

Amostras: 500 mg de DUA

Th Adicionado (X) (μg)	Th Achado (Y) (μg)
10	9
15	15
25	26
50	49
60	61
75	74
100	98
125	128
150	149

A estes resultados foi aplicado o método dos mínimos quadrados¹³ e obteve-se a equação.

$$Y = 1,002X - 0,260 \quad (1.5)$$

O coeficiente de correlação calculado para a reta é de 0,9995.

Aplicou-se o teste t no nível de significância de 0,05, conforme foi feito para a análise das rochas. O teste indicou que o método não apresenta erro sistemático, isto é, o coeficiente angular $b = 1,002$ e a ordenada na origem $a = 0,260$ podem ser considerados iguais a 1 e a zero, respectivamente, num nível de confiança 0,10.

II.5. Sensibilidade do Método

Aplicando-se os mesmos critérios adotados para as ro-

chas, os limites de determinação e de detecção calculados por meio da equação da reta (1.5) e das equações (1.3) e (1.4) foram, respectivamente, 9,3µg e 3,8µg de tório em DUA.

II.6. Aplicações

O método foi aplicado na determinação de tório em três amostras de DUA analisadas na Divisão de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP pelo método espectrofotométrico.¹⁷ Fizeram-se 3 análises para cada amostra e os resultados obtidos constam da Tabela IV.

TABELA IV
Resultados de Análises de Tório em Amostras de DUA

Amostra	Concentração de Tório	
	Troca Isotópica (ppm)	Espectrofotometria (ppm)
1	25,8 ± 1,8	24,4
	25,2 ± 1,8	
	25,9 ± 1,8	
2	19,8 ± 1,8	19,1
	19,5 ± 1,8	
	20,0 ± 1,8	
3	13,9 ± 1,8	12,2
	13,8 ± 1,8	
	13,7 ± 1,8	

III. DISCUSSÃO

No estudo da determinação de tório em rochas pelo método proposto, verificou-se que a reprodutibilidade das separações é excelente, permitindo a execução das análises sem adição de traçador de ²³⁴Th. O fato de não ter sido necessária uma subtração de espectros contribuiu para a obtenção de um limite de determinação bem baixo.

O teste t aplicado aos resultados obtidos em análises com adições conhecidas de tório (Tabela I) indicou que há linearidade, isto é, que o método não é afetado de erro sistemático. A sensibilidade do método é excelente, pois é possível determinar quantitativamente 0,56 µg de tório com um erro de ± 20%.

Os resultados das análises de rochas-padrão, relacionados na Tabela II, confirmam a validade do método quanto à reprodutibilidade dos resultados e a sua exatidão.

Deve-se observar que o método desenvolvido para a determinação de tório em rochas não se aplica a qualquer tipo de amostras de mineral. Por exemplo, se a porcentagem de lantanídeos for alta, é necessário fazer um estudo específico para esse caso e, eventualmente, fazer uma separação prévia do tório dos lantanídeos antes da co-precipitação com hidróxido férrico.

Para a determinação de tório em compostos de urânio, foi necessária uma separação prévia do tório da maior parte do urânio por meio da extração deste último com TBP. Na pré-separação do tório do urânio, o ²³⁴Th acompanha o tório e sua atividade pode ser usada para o cálculo do rendimento da separação. Para usar o ²³⁴Th como traçador para esse cálculo foi preciso estabelecer a correspondência entre a atividade do ²³⁴Th e a massa de urânio ou de DUA usada na análise. Verificou-se experimentalmente que não existe efeito de sombreamento provocado pelo urânio até 400 mg de DUA. Por extrapolação, calculou-se a atividade do ²³⁴Th em 1 g de DUA que foi a massa usada nas análises. Assim foi possível verificar que a reprodutibilidade, no rendimento da separação, é muito boa e a perda de tório é aproximadamente de 2%.

Os resultados relacionados na Tabela IV mostram ser compatíveis com aqueles obtidos por espectrofotometria, apesar de serem todos ligeiramente mais altos.

A sensibilidade do método proposto é bem menor para as determinações de tório em compostos de urânio (9,3 µg) do que em amostras de rochas (0,56 µg). Esta diferença é provocada pela presença do ²³⁴Th nas amostras de DUA. A subtração do espectro de raios gama do ²³⁴Th do espectro de raios gama final (²³³Th + ²³⁴Th) limita as possibilidades do método. Mesmo com essa limitação, o método proposto pode ser usado no controle da porcentagem de tório em urânio nuclearmente puro, visto que as especificações da ASTM¹⁸ recomendam que o teor de tório no urânio deve ser menor do que 10 ppm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GÄRD, E.; CÄLUSARU, A. 1977. Isotopenpraxis, 13(4), 121.
- MASTER, B. J. & SCHWARTZ, L. L. 1961, J. Am. Chem. Soc., 83, 26; 20.
- PONTA, A. & CÄLUSARU, A. 1977. Isotopenpraxis, 13(6), 214.

4. RONA, E. 1950. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4339.
5. TERA, F. & MORRISON, G. H. 1966. *Anal. Chem.*, 38(8), 959.
6. PETERS, J. M. & del FIORI, G. 1974. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 16(3), 109.
7. MUNITA, C. S.; ATALLA, L. T. 1981. Estudo da separação do ^{234}Th de alguns radioisótopos por meio de resina saturada com tório. XXII Congresso Brasileiro de Química, 11-17 outubro, Belo Horizonte, MG.
8. FLANAGAN, F. J. 1973. *Geochim. Cosmochem. Acta*, 37, 1189.
9. KERTS, A. S. & HALPERN, M. 1961. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 302.
10. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; GERGEL, M. V. 1957. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 370.
11. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; MAIER, J. L. 1956. *J. Inorg. Chem.*, 3, 215.
12. ABRÃO, A. 1970. Instituto de Energia Atômica, São Paulo, IEA-Pub, 217.
13. PHILIPPE, J. 1967. *Les methodes statistiques em pharmacie et en chimie: applications a la recherche, a la production et au controle*. Masson, Paris.
14. NALIMOV, V. V. 1963. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Addison Wesley, Reading Mass.
15. ATALLA, L. T. 1978. Instituto de Energia Atômica, São Paulo, IEA - Inf. 60.
16. SEKINE, T.; HASEGAWA, Y. 1977. *Solvent extraction chemistry fundamentals and applications*. Marcel Dekker, New York, p. 50.
17. FLETCHER, M. H.; GRIMALDI, F. S.; JENKINS, L. B. 1957. *Anal. Chem.*, 29(6), 963.
18. American Society for Testing and Materials. 1980. ASTM C-788.