

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

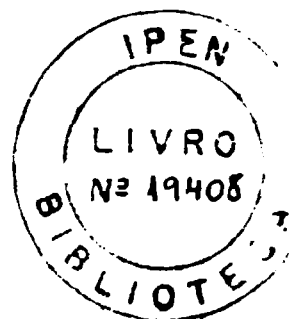
BR 9127777

INIS-BR--

2802

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ACTINÍDEOS POR ESPECTROMETRIA
DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

VICTOR HAIM COHEN



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear.

Orientador: Dra. Harko Tamura Matsuda

SÃO PAULO

1990

À minha esposa Maria Izilda.
aos meus filhos Felipe e Renato e.
aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Dra. Harko Tamura Matsuda.

Dra. Bertha Floh de Araújo.

Dr. José Adroaldo de Araújo.

Dr. Spero Penha Morato.

Colegas da Divisão de Reprocessamento.

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ACTINÍDEOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Victor Haim Cohen

RESUMO

Apresenta-se um estudo para determinação simultânea de urânio e de plutônio por fluorescência de raios-X em soluções puras e simuladas do Processo Purex. O método baseia-se na medida de intensidades das linhas L_{α_1} dos respectivos elementos.

Utilizou-se a técnica de preparação de amostra em camada fina e tório como padrão interno. Verificou-se também a técnica de evaporação para soluções com concentração baixa em urânio.

Nos intervalos de medida de 0.05 a 130g U/L, 0,5 a 20g Pu/L obtiveram-se curvas de calibração lineares. O desvio padrão encontrado para o urânio foi de 3,5% para o intervalo de 10 a 130g U/L; 4% de 1 a 10g U/L; 13% de 0.05 a 1g U/L e 4% para determinação de plutônio no intervalo de 1 a 20g Pu/L. O limite de detecção foi de 3,62 μ g de U e 3,95 μ g de Pu.

Verificou-se que até a relação U/Pu \approx 90, os dois elementos podem ser analisados simultaneamente, sem qualquer

interferência. Da mesma forma, estudaram-se como interferentes, os produtos de fissão.

Finalmente, aplicou-se o método a determinação de U e Pu em soluções simuladas do Processo Purex, obtendo-se medidas dentro da precisão requerida para controle de processo.

**SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ACTINIDES BY
X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

Victor Haim Cohen

ABSTRACT

The X-ray spectrometric simultaneous determination of uranium and plutonium in simulated Purex Process solutions is described. The method is accomplished by intensity measurements of the $L\alpha_1$ lines.

The thin film technique for sample preparation and thorium as an internal standard had been used. An evaporation technique had been also tested for low concentration uranium solutions.

In the measurement range 0.05 – 130 U g/L, 0.5 – 20 Pu g/L linear calibration curves were effected. The standard deviation in the concentration range 10 to 130 g/L was 3,5%, 4% in the 1 to 10 g/L and 13% in 0.05 to 1 g/L for uranium determination and 4% for plutonium determination in the range of 1 to 20 g/L. The sensitivity of the method was about 3,62 μ g to U and 3,95 μ g to Pu.

Uranium and plutonium do not reciprocally interfere with one another until U/Pu \approx 90 m/m. The fission product as

interfering elements were also verified.

Finally, uranium and plutonium were determined in simulated Purex Process solutions within the requested accuracy for control method.

SUMÁRIO

	Página
I. INTRODUÇÃO	01
I.1. Controle Analítico em Instalações de Reprocessamento	 05
I.2. Objetivo	06
II. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	08
II.1. Princípios do Método	08
II.2. Espectros de Emissão de Raios-X Fluorescentes	09
II.3. Efeito da Matriz	11
II.4. Método de Preparação da Amostra	12
II.5. Utilização de Padrão Interno	13
II.6. Aplicação à Análise de Actinídeos	14
III. PARTE EXPERIMENTAL	18
III.1. Equipamentos	18
III.2. Materiais e Reagentes	20
III.2.1. Materiais	20
III.2.2. Reagentes	21
III.3. Preparação da Solução Padrão de Sulfato de Plutônio. 20g Pu/L	 24
III.3.1. Pesagem e transporte	24
III.3.2. Dissolução do $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25

	Página
III.3.3. Padronização	25
III.4. Condições Operacionais do Espectrômetro de Raios-X	26
III.5. Seleção da Linha Analítica do Urânio e do Plutônio	27
III.6. Escolha do Padrão Interno	27
III.7. Procedimento Básico para a Análise	29
III.7.1. Método de preparação em papel de filtro, com uso de padrão interno	29
III.7.2. Preparação de amostra por evaporação em disco de aço-inoxidável	33
III.8. Correção da Radiação de Fundo	35
IV. DADOS EXPERIMENTAIS	38
IV.1. Estudo da Concentração do Padrão Interno	39
IV.2. Análise de Urânio	40
IV.2.1. Análise de urânio em soluções aquosas de nitrato de urânio	40
IV.2.1.1. Preparação da amostra em papel de filtro	40
IV.2.1.2. Preparação de amostra por evaporação em disco de aço inoxidável	44
IV.2.2. Análise de urânio em soluções orgânicas de fosfato de tri-n-butila 30%/n-dodecano (V/V)	44
IV.2.3. Curvas de calibração	46
IV.3. Análise de Plutônio	49
IV.3.1. Curvas de calibração	56
IV.4. Estudo dos Principais Interferentes	60

	Página
IV.4.1. Influência do urânio na determinação de plutônio	60
IV.4.2. Influência dos produtos de fissão na determinação de urânio e plutônio	61
IV.5. Exatidão do Método	63
V. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
 TABELAS	
I. Processos de Extração com Solventes Utilizados no Reprocessamento	03
II. Influência da Concentração do Tório (Padrão Interno) nas Linhas Analíticas UL_{01}, PuL_{01} e no Ângulo Adjacente PbL_{71}	40
III. Influência do Urânio da Determinação de Plutônio ($[Pu]_{ad} = 1.25 \text{ g/L}$)	60
IV. Distribuição de Produtos de Fissão em Grupos de Elementos	62
V. Valores dos Ângulos 2θ dos Elementos Considerados para Simulação	62
VI. Influência dos Produtos de Fissão na Determinação de Urânio e de Plutônio	64
VII. Estudo da Exatidão em Solução de Nitrato de Urânio	65

VIII.	Condições para Determinação de Urânio e de Plutônio	71
-------	--	----

FIGURAS

1.	Esquema de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X	10
2.	Espectrômetro de Raios-X	19
3.	Espectro de Raios-X Fluorescentes de uma Solução Contendo Nitratos de Tório, Urânio e Plutônio	28
4.	Esquema de Preparação de Amostras para Análise de Actinídeos	30
5.	Preparação de Amostra em Papel de Filtro	31
6.	Dispositivo para Transporte de Amostras Contendo Emissores Alfa	32
7.	Sistema de Evaporação e Calcinação da Amostra	34
8.	Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a Determinação de Urânio em Fase Aquosa. Preparação de Amostra em Papel de Filtro. (Diluição = 1:1 V/V; Volume de Aliquota = 25 μ L; [Th] = 19,0 g/L).	42
9.	Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a Determinação de Urânio em Fase Aquosa. Preparação de Amostra em Papel de Filtro. (Diluição = 4:1 V/V; Volume de Aliquota = 50 μ L; [Th] = 19,0 g/L).	43

10. Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a
Determinação de Urânio em Fase Aquosa.
Preparação de Amostra em Disco de Aço Inoxidável.
(Curva A = 100 μ L; Curva B = 20 μ L). 45
11. Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a
Determinação de Urânio em Fase Orgânica
Constituída de TBP 30%/n-Dodecano (V/V).
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 1:1 V/V; Volume de Alíquota = 25 μ L;
[Th] = 19.0 g/L). 47
12. Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a
Determinação de Urânio em Fase Orgânica
Constituída de TBP 30%/n-Dodecano (V/V).
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 4:1 V/V; Volume de Alíquota = 50 μ L;
[Th] = 19.0 g/L). 48
13. Curva de Calibração de Urânio em Fase Aquosa
para Concentrações Maiores que 10 gU/L.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 1:1 V/V; [Th] = 19.0 g/L;
Valiq = 25 μ L; tctg. = 10s). 50
14. Curva de Calibração de Urânio em Fase Aquosa
para Concentrações Entre 0.3 e 12.0 gU/L.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 4:1 V/V; [Th] = 19.0 g/L;
Valiq = 50 μ L; tctg. = 10s). 51

15. Curva de Calibração de Urânio em Fase Aquosa
para Concentrações Inferiores a 1,0 gU/L.
Preparação de Amostra por Evaporação.
(Valiq = 200 μ L; tctg. = 10s). 52
16. Curva de Calibração de Urânio em Fase Orgânica
Constituida de TBP 30%/n-Dodecano (V/V),
Concentrações Maiores que 10 gU/L.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 1:1 V/V; [Th] = 19,0 g/L;
Valiq = 25 μ L; tctg. = 10s). 53
17. Curva de Calibração de Urânio em Fase Orgânica
Constituida de TBP 30%/n-Dodecano (V/V) para
Concentrações Entre 0,30 e 12,0 gU/L.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 4:1 V/V; [Th] = 19,0 g/L;
Valiq = 50 μ L; tctg. = 10s). 54
18. Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a
Determinação de Plutônio em Fase Aquosa.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 1:1 V/V; Valiq. = 25 μ L;
[Th] = 19,0 g/L). 55
19. Estudo da Reprodutibilidade das Medidas para a
Determinação de Plutônio em Fase Aquosa.
Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
(Diluição = 4:1 V/V; Valiq. = 50 μ L;
[Th] = 19,0 g/L). 57

20. Curva de Calibração de Plutônio em Fase Aquosa
 para Concentrações Maiores que 7.00 gPu/L.
 Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
 (Diluição = 1:1 V/V; [Th] = 19,0 g/L;
 Valiq. = 25 μ L; tctg. = 10s). 58
21. Curva de Calibração de Plutônio em Fase Aquosa
 para Concentrações Entre 0,600 e 10,0 gPu/L.
 Preparação de Amostra em Papel de Filtro.
 (Diluição = 4:1 V/V; [Th] = 19.0 g/L;
 Valiq. = 50 μ L; tctg. = 10s). 59
22. Composição Aproximada de um Elemento Combustível
 Irradiado Padrão (Reator: Água Pressurizada – PWR:
 Queima: 33.000 MWd/t, Fluxo Térmico:
 3.2×10^{13} Nêutrons.cm⁻².s⁻¹,
 Período de Desativação: 2 Anos). 61

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O reprocessamento constitui uma fase importante do ciclo do combustível nuclear, pois permite a sua recuperação e conseqüente reutilização, tornando a energia nuclear uma fonte potencial de produção de energia.

O objetivo principal do reprocessamento é o de recuperar os produtos físeis e férteis não consumidos ou gerados durante a operação do reator. Por outro lado, há a necessidade de se retirar os elementos com elevada secção de choque, absorvedores de neutrons, que se formam durante a irradiação, e que gradativamente reduzem a eficiência do reator.

A escolha de um processo adequado de tratamento de combustível irradiado depende do tipo do combustível, das perdas permissíveis de materiais físeis e férteis (máximo de 0,1%) e fatores de descontaminação (da ordem de 10^6 a 10^8) necessários em relação aos produtos de fissão. São, igualmente, importantes os problemas de criticalidade, redução de volumes de rejeitos radioativos e segurança de operação.

Dentre os processos químicos, o Processo Purex (Plutonium Uranium Reduction by Extraction) é o de eficiência comprovada e utilizado para a recuperação de actinídeos de combustíveis nucleares. É um processo contínuo de extração líquido-líquido que utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator na separação de actinídeos a partir de soluções nítricas ^{14. 15. 18. 19.}

Na Tabela I tem-se os principais processos de separação por técnicas de extração por solventes utilizados no reprocessamento ^{13. 25. 34.}

As fases principais para o tratamento de combustíveis irradiados são:

Transporte: é a operação realizada imediatamente após a retirada do combustível do reator para piscina e desta para a instalação de reprocessamento. É uma das fases mais caras devido à alta radioatividade envolvida, exigindo cuidados especiais de transporte ^{32.}

Resfriamento ou desativação: normalmente, a atividade do material irradiado é extremamente elevada após sua retirada do reator devido, principalmente, à atividade gama dos produtos de fissão e de irradiação. Entretanto, a maioria desses nuclídeos são de meia-vida curta. Dessa forma, armazenando-se o material irradiado por um certo período, ter-se-á uma redução sensível da radioatividade inicial, permitindo o manuseio do material em condições mais seguras.

TABELA 1 - PROCESSOS DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES UTILIZADOS NO REPROCESSAMENTO.

PROCESSO	TIPO DE COMBUSTÍVEL	SOLVENTE	AGENTE SALIFICADOR	PRODUTOS
REDOX	MTR , LWR	HEXONA	$Al(NO_3)_3$	U , Pu
PUREX	MTR , LWR , GCFR	TBP 30% - DODECANO	HNO_3	U , Pu
HALEX	MTR , LWR	TBP 30% - CCl_4	HNO_3	U , Pu
BUTEX	CANDU	ETER DIBUTÍLICO DO DIETILENO GLICOL	NH_4NO_3 HNO_3	U , Pu
THOREX	HTGR	TBP 42,5% - DODECANO	$Al(NO_3)_3$, HNO_3	Th , U
INTERIM	HTGR	TBP 1,5% - DODECANO	$Al(NO_3)_3$, HNO_3	^{235}U
TBP-25	URÂNIO ENRIQUECIDO	TBP 5% - DODECANO	$Al(NO_3)_3$	^{235}U

MTR = MATERIAL TESTING REACTOR

GCFR = GAS COOLET FAST BREEDER REACTOR

CANDU = CANADIAN - D_2O - NATURAL URANIUM

HTGR = HIGH TEMPERATURE GAS COOLED REACTOR

TBP = FOSFATO DE TRI-n-BUTILA

LWR = LIGHT WATER REACTOR

Operações preliminares (Head-end) –
desmantelamento, dissolução e ajuste da solução de alimentação: a primeira fase consiste na separação mecânica e/ou química dos materiais estruturais. Faz-se a desmontagem das peças e acessórios e corta-se o elemento em segmentos menores. A fase seguinte é a da dissolução do combustível, que no Processo Purex é efetuada com ácido nítrico. O resíduo insolúvel é estocado para tratamento e disposição final. A solução nítrica resultante é ajustada em relação aos seus constituintes de acordo com o fluxograma da fase de separação por extração com TBP/diluyente.

Ciclos de separação e purificação por extração com TBP/diluyente: o urânio e o plutônio são extraídos conjuntamente, permanecendo no resíduo aquoso a quase totalidade dos produtos de fissão. Procede-se então, à reversão dos actínideos para a fase aquosa, utilizando-se o ácido nítrico, finalizando-se desta maneira, o primeiro ciclo de descontaminação.

A solução proveniente do primeiro ciclo passa para o segundo ciclo ou partição. Nesta fase faz-se a separação urânio-plutônio baseada na redução do plutônio(IV) a plutônio(III), espécie não extraível por TBP. Os produtos urânio e plutônio seguem ciclos adicionais de purificação para remoção de impurezas ainda presentes.

Purificação final ou operações de "Tail-end":
faz-se purificação, re-oxidação, concentração, obtendo-se nesta fase, os produtos com especificação de pureza exigida.

1.1. CONTROLE ANALÍTICO EM INSTALAÇÕES DE REPROCESSAMENTO

A química analítica do combustível irradiado é, geralmente, muito complexa devido a natureza e as especificações químicas do combustível. Cada tipo de elemento combustível sofre após a irradiação no reator, um tratamento químico diferente para recuperação dos elementos físseis e férteis, envolvendo em cada processo, um programa analítico distinto. Além disso, deve-se considerar tres aspectos importantes: análises para controle de processo, para balanço de material e de segurança. No primeiro caso, preferem-se métodos que permitem respostas rápidas a fim de prover todas as informações necessárias sobre condições de operação de processo. Já, no segundo caso, envolve contabilidade de materiais físseis e férteis, exigindo métodos muito mais precisos. As análises de segurança são, por sua vez, necessárias para evitar problemas como de criticalidade.

A alta atividade beta-gama dos produtos de fissão, além da radiotoxicidade elevada do plutônio e demais emissores alfa, requer desenvolvimento de técnicas analíticas especiais. Sob este aspecto, a aplicação de métodos analíticos clássicos fica limitada, dando-se preferência àqueles que evitam separações químicas prévias que aumentam o tempo de análise e o volume de rejeito. Por outro lado, o manuseio de volumes pequenos de amostra é uma condição importante, devido a alta atividade envolvida. Na seleção de uma técnica analítica deve-se considerar, ainda, a viabilidade da operação por controle remoto ou em caixa de luvas.

Para controle de processo, preferem-se, geralmente, métodos analíticos rápidos com tempo de resposta curto, mesmo com prejuízo da precisão, de tal forma a permitir uma correção em caso de anomalias de processo.

Normalmente, numa instalação de reprocessamento, cerca de 80% das análises para o controle de processo são determinações de urânio, plutônio, ácido nítrico e produtos de fissão. Os 20% restantes destinam-se às análises que incluem a qualidade do solvente, reagentes químicos, outros transurânicos, produtos de corrosão, composição isotópica, etc. Ocasionalmente, analisam-se resíduos ou substâncias que se acumulam nos equipamentos de processo.

1.2. OBJETIVO

Em vista da grande necessidade de se absorver tecnologia no campo do tratamento de materiais irradiados, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), por intermédio da Divisão de Reprocessamento (MQR), vem desenvolvendo estudos nesta área.

O laboratório analítico da MQR por sua vez, vem desenvolvendo métodos para controle do processo de tratamento de materiais irradiados. Dando prosseguimento, neste trabalho apresenta-se um método para a determinação simultânea de actinídeos em soluções simuladas, aquosas e orgânicas, do processo Purex por espectrometria de fluorescência de

raios-X.

O estudo tem por finalidade estabelecer as melhores condições de análise para urânio e plutônio, visando sua aplicação ao controle de processo de tratamento de combustíveis irradiados.

CAPÍTULO II

ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

II.1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) baseia-se na excitação dos átomos dos elementos presentes na amostra com raios-X policromáticos (radiação X primária) produzidas por um tubo de raios-X ou por uma radiação ionizante de um nuclídeo radioativo.

Os átomos excitados ao retornarem ao estado fundamental, emitem raios-X fluorescentes característicos (radiação X secundária) em todas as direções e com intensidades diretamente proporcionais ao número de átomos do elemento da amostra. Os raios-X fluorescentes passam por um colimador e incidem sobre um cristal analisador, onde sofrem dispersão por difração. O cristal reflete somente os raios-X de comprimento de onda λ que formam um ângulo de incidência θ (ângulo de difração), segundo a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde:

n é a ordem de reflexão ($n=1,2,3\dots$) e,

d representa a distância interplanar da rede do cristal.

A radiação refletida pelo cristal é recolhida pelo detector situado no ângulo 2θ (ângulo de Bragg) do feixe incidente no cristal. Essa radiação é, então, transformada em sinais e medida no analisador de pulsos. As intensidades são registradas numérica ou graficamente (Figura 1).

II.2. ESPECTROS DE EMISSÃO DE RAIOS-X FLUORESCENTES

Todo elemento apresenta um espectro de raios-X fluorescentes formado por radiações características emitidas pelo elemento e mais a radiação de fundo.

As radiações características ocorrem da transferência de energia envolvida no rearranjo dos elétrons orbitais do elemento análise, cujos comprimentos de onda λ variam com o número atômico Z do elemento de acordo com a lei de *Moseley*:

$$Z \propto 1/\sqrt{\lambda}$$

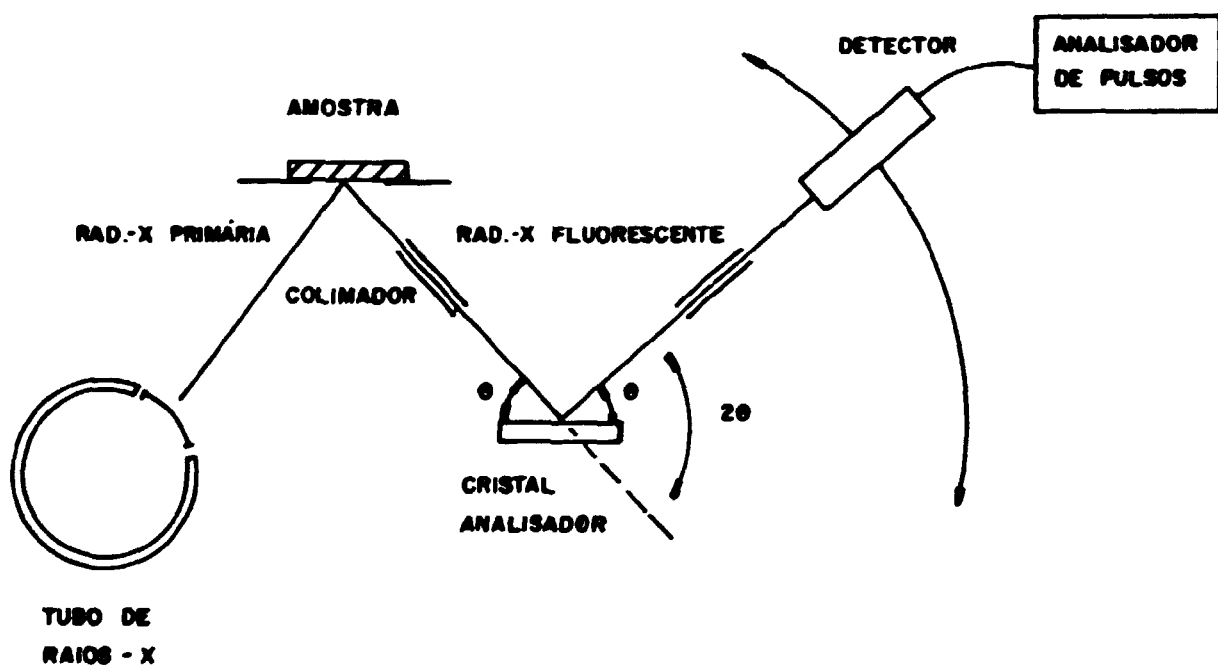


FIGURA 1 - ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os comprimentos de onda dos fótons emitidos são determinados pelas diferenças de energias entre os níveis que produziram a transição do elétron. Esses valores encontram-se na literatura sob a forma de tabelas ²⁷.

II.3. EFEITO DA MATRIZ

A análise quantitativa baseia-se na medida da intensidade dos raios-X característicos emitidos por elementos de uma amostra. Para tanto, deve haver uma relação entre a intensidade e a concentração do elemento. Entretanto, a intensidade de uma linha pode ser afetada pelos demais elementos constituintes da amostra, efeitos esses conhecidos como efeito da matriz.

O efeito da matriz pode ser causado por interações elementares ou por efeitos físicos, provocando um erro sistemático nas medidas das intensidades das radiações fluorescentes. Dentre os efeitos devido às interações elementares, incluem-se os de absorção das radiações primárias e secundárias e os de intensificação.

Os efeitos físicos são causados pela heterogeneidade do tamanho das partículas e superfícies rugosas das amostras. O efeito de absorção depende dos diferentes coeficientes de absorção dos componentes da matriz. Existem vários métodos de correção para redução desses efeitos ^{5-9, 20}: utilização de padrões analisados quimicamente, adição de um

padrão interno que sofra os mesmos efeitos de absorção, diluição da amostra, ou recorrer a métodos de correções matemáticas.

II.4. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Geralmente, as amostras são preparadas sob a forma sólida ou líquida.

Na preparação de amostras sólidas emprega-se, normalmente, o método do pó sob a forma de pastilhas prensadas, com ou sem a adição de aglutinantes, ou o método de fusão.

Os líquidos representam uma forma ideal para análise, dada a facilidade e rapidez de preparação das amostras. Podem ser analisadas diretamente, ou então levadas à forma sólida por precipitação ou evaporação. Outra alternativa é a deposição de uma alíquota em um material suporte, de tal forma a se obter uma distribuição homogênea e em camada fina^{5, 10, 16, 17}. Esta técnica apresenta a vantagem de reduzir ou eliminar os efeitos de absorção e/ou de intensificação¹⁷ causados pela matriz, além de utilizar volumes mínimos, condição favorável quando do manuseio de soluções radioativas. Dentre os materiais mais utilizados como suporte, destaca-se o papel de filtro, pois as amostras são facilmente absorvidas permitindo uma distribuição uniforme.

II.5. UTILIZAÇÃO DE PADRÃO INTERNO

Além dos efeitos da matriz (absorção e/ou intensificação), existem ainda outros fatores difíceis de controlar como variações na tensão e corrente do espectrômetro, distribuição irregular da solução e pequenos erros de pipetagem que podem afetar a precisão das medidas. A utilização de um padrão interno constitui um processo eficaz para compensar esses efeitos.

O padrão interno pode ser um dos componentes já existentes na solução análise, desde que se conheça sua concentração e ele seja constante em todas as amostras, ou pode ser um elemento de pureza conhecida que se adiciona à solução.

Na seleção do padrão interno deve-se observar os seguintes requisitos:

- a solução do padrão interno deve ser miscível com a solução análise;

- não deve apresentar linhas características que interfiram na linha analítica do elemento análise;

- não deve introduzir contaminantes;

- deve ser, de preferência, um elemento de número atômico próximo ao do elemento-análise para evitar diferenças muito

grandes nos coeficientes de absorção de massa dos elementos.

II.6. APLICAÇÃO À ANÁLISE DE ACTINÍDEOS

A espectrometria por fluorescência de raios-X destaca-se como método analítico para numerosos elementos, considerando-se a sua simplicidade e facilidade. Além disso, é uma técnica de grande versatilidade, rapidez e precisão das medidas. Assim, podem-se analisar todos os tipos de substâncias, desde as cristalinas até materiais amorfos, independente da composição química e da natureza física da amostra.

Essa técnica foi também muito aplicada para a determinação de actinídeos em diversos materiais 1. 6. 26. 33. 35. 36. 37.

Pish ³¹, em 1955, desenvolveu o método de determinação de U e Th, em soluções aquosas de nitrato de urânio e tório, e em soluções orgânicas constituídas de TBP/hidrocarboneto alifático na relação volumétrica de 40%. Utilizando-se como padrão interno o Sr para soluções aquosas e o Br para as soluções orgânicas, determinou o urânio e, o tório no intervalo de concentração de 10 a 240 mg/mL, com erro relativo de 1%.

Ertel ¹¹ apresentou um método para determinação de urânio e de plutônio em soluções aquosas de nitrato de urânio e plutônio e em soluções orgânicas de TBP 20%/n-dodecano V/V. As medidas foram feitas com amostras na forma líquida (16mL da solução), usando Th como

padrão interno. O limite de detecção encontrado foi de 2 – 3 $\mu\text{g U.Pu/mL}$.

Kierzek e Parus ²¹ utilizaram uma fonte radioisotópica (^{109}Cd) nos estudos realizados para determinação de urânio em soluções aquosas de nitrato de urânio e orgânicas de TBP 30%/hidrocarboneto. Obtiveram medidas com precisão e exatidão comparáveis às dos métodos volumétricos no intervalo de concentração de 0.5 – 100 g U/L.

Gavriš e colaboradores ¹⁶ determinaram urânio em soluções aquosas e orgânicas (TBP/dicloroetano) usando duas técnicas diferentes para preparação de amostra. Obtiveram, com as amostras preparadas mediante deposição de alíquotas em suportes como carvão ativo ou papel cromatográfico (método da camada delgada), um aumento da sensibilidade em relação às medidas realizadas diretamente com amostra na forma líquida.

Entretanto, a aplicação do método à análise de actínidos em materiais irradiados com alta atividade $\beta\text{-}\gamma$ dos produtos de fissão, requer certos cuidados, não só relacionado ao manuseio, mas principalmente, devido ao aumento da radiação de fundo, que dificultam as determinações. Pode-se minimizar essa interferência ou com o uso de placas de chumbo para proteger o detector ²⁸, ou com o uso de discriminadores eletrônicos ²³. Por outro lado, pode-se contornar essa interferência mediante redução do volume de alíquota e conseqüentemente da atividade.

Assim, *Pella e Beckmann* ³⁰ desenvolveram estudos para determinação de urânio e de plutônio em solução aquosa de nitrato de urânio e de plutônio, com atividade superior a 1 Ci ($3,7 \times 10^{10}$ Bq) em produtos de fissão. Concluíram que amostras (5 – 6 mL) com atividade $\beta\text{-}\gamma$

inferior a 2 Ci ($7,4 \times 10^{10}$ Bq) podem ser analisadas com um erro relativo de 1%. Obtiveram esses resultados utilizando placas de chumbo de 20 mm de espessura para reduzir o efeito da radiação β - γ na radiação de fundo.

*Beckmann*³ aplicou o método de fluorescência de raios-X para a determinação de actinídeos em soluções de urânio irradiado. Obteve resultados comparáveis àqueles obtidos por espectrometria de massa pelo método da diluição isotópica, com um desvio padrão de 0,3%.

*Ertel e Wettstein*¹² desenvolveram uma técnica de preparação de amostras em papel de filtro para análise de U e de Pu em soluções ativas por fluorescência de raios-X. Concluíram que as soluções com até 1000 Ci/L ($3,7 \times 10^{13}$ Bq/L) e de concentrações maiores que 10 mg U, Pu/mL podem ser analisadas com precisão de 1%.

*Diaz-Guerra*¹⁰, usando também a técnica de preparação de amostras em papel de filtro, determinou U no intervalo de concentração de 1 a 100 g U/L. Estudou também a influência da radiação γ na radiação de fundo, empregando uma fonte de céscio-137 de 250 μ Ci ($9,25 \times 10^6$ Bq).

*Yamaura*³⁸ determinou tório, tanto em fase aquosa como orgânica, no intervalo de 1 a 200 g Th/L e 2 a 63 g Th/L, respectivamente, usando a técnica de preparação de amostras em camada fina. Obteve medidas com precisão de 1% na fase aquosa e 1,5% na fase orgânica.

*Cohen*⁸ utilizando a mesma técnica, desenvolveu estudos para determinação de urânio no intervalo de 0,8 a

150 g U/L, nas fases aquosas e orgânicas visando sua aplicação ao controle de materiais irradiados.

Dando prosseguimento, apresenta-se neste trabalho, um estudo para a determinação simultânea de urânio e plutônio, em soluções simuladas do processo Purex por fluorescência de raios-X.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de raios-X, seqüencial, modelo SRS-1, automático, com trocador de amostras com 10 posições, tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio AG-W-61 e gerador de alta voltagem Kristalloflex-1, cristal analisador de LiF, detector de NaI(Tl) e analisador de pulsos monocanal, marca Siemens, Alemanha Ocidental. O equipamento é destinado à análise de amostras radioativas e opera automaticamente por meio de uma unidade de controle onde se fixam os parâmetros de medida, um processador modelo PDP-8/M, marca Digital e um teletipo para saída de dados (Figura 2).

- Titulador potenciométrico, modelo Titroprint E-475, com sistema Dosimat modelo E-535, marca Metrohm Herisau, Suíça.

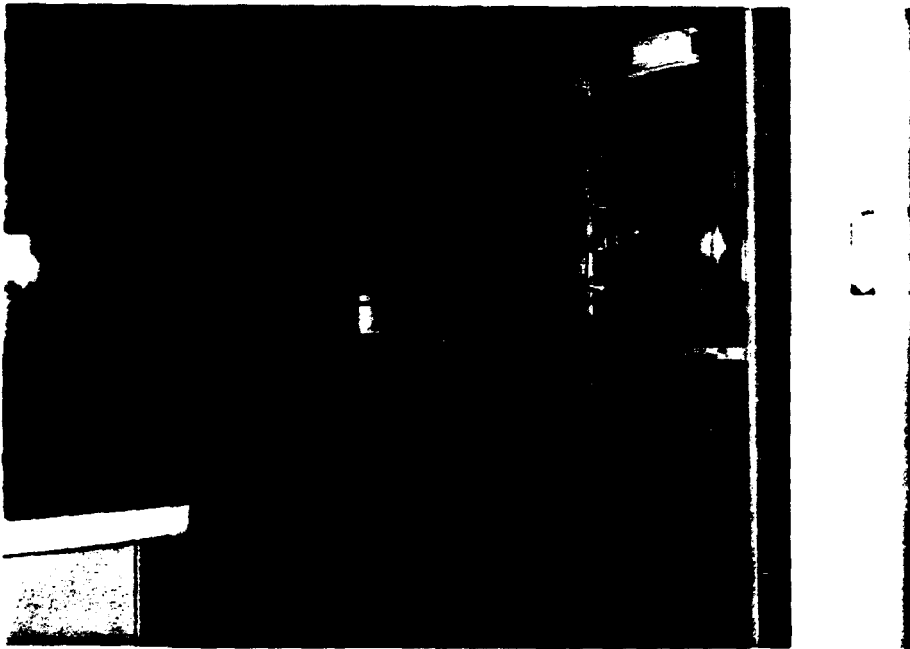


FIGURA 2 - ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X.

– Placa aquecedora–agitadora, marca Ika–Combimag, Alemanha Ocidental.

– Calcinador de amostras com temperatura de operação variável de 300 a 600 °C. tempo de aquecimento ajustável, marca Tectrol, Brasil.

III.2. MATERIAIS E REAGENTES

III.2.1. Materiais

– Adesivo poliéster transparente, forma circular de 52 mm de diâmetro.

– Micropipetas marca Eppendorf e ponteiros descartáveis. Alemanha Ocidental.

– Anel de lucite de 52 mm de diâmetro, confeccionado no IPEN.

– Porta–amostras de carvão com abertura de 23 mm de diâmetro, marca Siemens, Alemanha Ocidental.

- Papel de filtro faixa azul, marca Selecta, Alemanha Ocidental.
- Suporte de lucite, para transporte de amostras, confeccionado no IPEN.
- Disco de aço inoxidável de 0,4 mm de espessura e diâmetro de 14 mm (útil).

III.2.2. Reagentes

- Padrão químico de sulfato de plutônio, NBS-Standard Reference Material-944, U.S. Department of Commerce, U.S.A.
- Solução padrão de nitrato de urânio.
 - Solução estoque padrão de nitrato de urânio, 240 g U/L. Preparada a partir da dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro obtido por calcinação do diuranato de amônio proveniente da Instalação de Purificação de Urânio do Departamento de Materiais Químicos do IPEN-CNEN/SP. Todas as soluções de nitrato de urânio, utilizadas neste trabalho, foram preparadas por diluição da solução estoque padrão com ácido nítrico 1M.
 - Solução estoque padrão de nitrato de

uranilo em TBP 30%/n-dodecano (V/V), 90 g U/L. Obtida a partir da contactação de uma solução de nitrato de uranilo, 240 g U/L e acidez livre 3M, com uma solução orgânica constituída de TBP 30%/n-dodecano (V/V), com uma relação volumétrica 1:2, durante 5 minutos, a 1500 rpm. Determinou-se a concentração de urânio pelo método de *Davis-Grey*²⁴.

A partir dessa solução orgânica foram preparadas outras, por diluição com TBP 30%/n-dodecano (V/V).

– Solução de padrão interno.

– Solução estoque padrão de nitrato de tório (padrão interno). 300 g Th/L. preparada a partir da dissolução de nitrato de tório tetra hidratado de pureza nuclear em ácido nítrico 1M. O $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de pureza nuclear foi obtida na Instalação de Purificação de Tório do MQR/IPEN-CNEN/SP. A solução foi padronizada por titulação com EDTA⁷.

As soluções de nitrato de tório, utilizadas neste trabalho, foram preparadas por diluição da solução estoque padrão com ácido nítrico 1M.

– Solução estoque padrão de nitrato de tório em TBP 42,5%/n-dodecano (V/V), 60 g Th/L.

Obtida a partir da contactação de uma solução de nitrato de tório 130 g/L e acidez livre 1M, com uma solução orgânica constituída de TBP 42,5%/n-dodecano, com uma relação volumétrica unitária, durante 5 minutos, a 1500 rpm. A solução foi padronizada por titulação com

EDTA.

A partir dessa solução, foram preparadas outras por diluição com TBP/n-dodecano 42,5% (V/V).

– Solução de cloreto de zirconilo, 10 g Zr/L.

Obtida por dissolução de 3,533g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ com água destilada e levada ao volume de 100 mL.

– $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

– Solução de cloreto de rutênio. 10 g Ru/L.

Obtida por dissolução de 6,468g de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ com água destilada e levado ao volume de 250 mL.

– $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, P.A., marca M e EB. U.S.A.

– Solução de cloreto titânio-III 15%, P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

– Solução padrão de sulfato cérico 0,1N.

Fez-se a dissolução de 20g de CeO_2 com ácido sulfúrico concentrado e aquecimento de 130°C. Filtrou-se a solução e completou-se o volume a 1000 mL com água destilada. A solução foi padronizada com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,01N.

– Solução padrão de sulfato cérico 0.025N.

Obtida por diluição de uma solução padrão 0.1N com ácido sulfúrico 4N.

– Solução de sulfato ferroso amoniacal 0.01N.

Obtida por dissolução de 1.96g de sal de Mohr P.A.. com água destilada e 20 mL de H_2SO_4 1:1 (V/V) e levado ao volume de 500 mL.

– n-dodecano. grau técnico. Alemanha Ocidental.

– Fosfato de tri-n-butila (TBP) P.A.. marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

III.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE SULFATO DE PLUTÔNIO. 20g Pu/L

III.3.1. Pesagem e Transporte

O sulfato de plutônio tetra hidratado, padrão químico da National Bureau of Standards, USA. é um sal de coloração violácea. Devido à radiotoxicidade do plutônio, apresenta-se devidamente embalado em frasco de vidro selado e contido num recipiente de chumbo.

Realizaram-se a abertura do frasco e a pesagem da amostra no Departamento de Processos Especiais (ME) do IPEN, que possui instalações adequadas para essas operações (balança analítica instalada em uma caixa de luvas). Após a abertura do frasco, transferiu-se o sal para um pesa-filtro. Após a pesagem, (1.05436g de $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), o pesa-filtro contendo o sal foi selado e embalado em saco plástico para evitar qualquer contacto com o meio ambiente e com o operador. Em seguida, retirou-se a embalagem da caixa de luvas e transportou-se para laboratório da MQR para proceder a dissolução.

III.3.2. Dissolução do $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Após a introdução da embalagem em uma caixa de luvas, fez-se a transferência quantitativa do sal para um bequer de 25 mL. A dissolução foi realizada com 15 mL de ácido sulfúrico 3N. Transferiu-se, em seguida, a solução resultante para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com ácido sulfúrico 3N.

III.3.3. Padronização

A solução de sulfato de plutônio foi padronizada segundo método de *Kofoed* ²². Este baseia-se na redução do

plutônio a plutônio (III) com solução de TiCl_3 , oxidação do excesso de Ti^{3+} e titulação potenciométrica do Pu(III) com uma solução de sulfato cérico 0,025N usando eletrodo de platina. A concentração foi de $19,52\text{g} \pm 0,02\text{g Pu/L}$.

III.1. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X

Desenvolveu-se todo o trabalho experimental utilizando-se um tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio operando a 50KV e 50mA para excitação das amostras e cristal analisador de $\text{LiF}(100)$ com distância interplanar ($2d$) de $4,028 \text{ \AA}$.

Os raios-X fluorescentes foram detectados com detector de cintilação de NaI(Tl) e um analisador de pulsos monocanal com a seguinte discriminação: janela de 1.1V e linha de base de 0.6V.

O tempo de contagem foi de 10 segundos e todos os dados relacionados neste trabalho constituem a média aritmética de 5 medidas realizadas em atmosfera de ar.

A fim de assegurar a estabilidade do equipamento, realizaram-se controles diários, utilizando-se um padrão de referência. Neste trabalho, escolheu-se a linha $K\alpha$ do níquel, $2\theta = 48,67^\circ$, de um padrão constituído de vários elementos.

III.5. SELEÇÃO DA LINHA ANALÍTICA DO URÂNIO E DO PLUTÔNIO

Na seleção da linha analítica para determinação do urânio e do plutônio considerou-se, inicialmente, suas linhas características de maior intensidade, ou seja, $L\alpha_1$ e que não sofram interferência de outras linhas, conforme espectro da Figura 3.

Os valores dos ângulos 2θ das linhas analíticas do urânio e do plutônio foram de:

$$U L\alpha_1 = 26,125^\circ$$

$$Pu L\alpha_1 = 24,890^\circ$$

III.6. ESCOLHA DO PADRÃO INTERNO

Na escolha do padrão interno, consideraram-se os seguintes fatores:

- linhas características dos elementos e coeficiente de absorção de massa;
- elemento ausente nas soluções de U irradiado;
- solubilidade e estabilidade em soluções nítricas e orgânicas constituídas por TBP/n-dodecano.

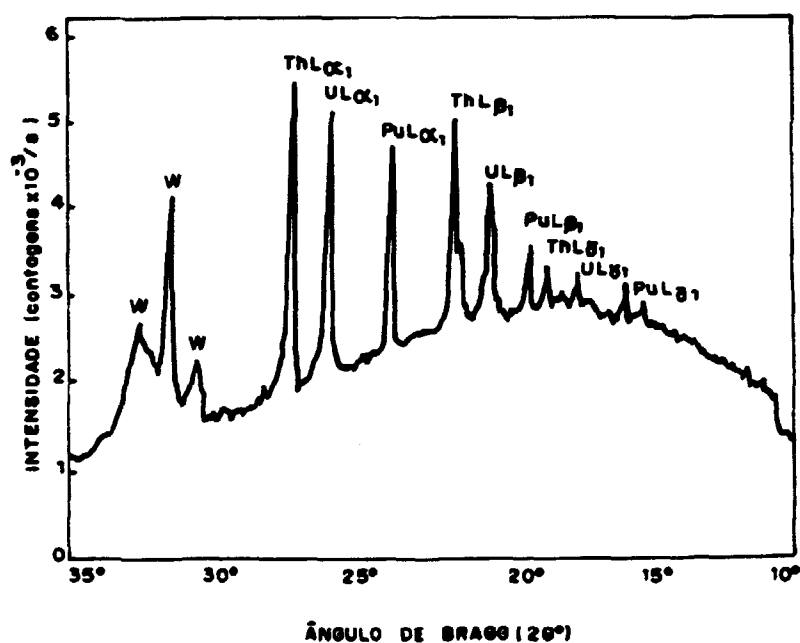


FIGURA 3 - ESPECTRO DE RAIOS-X FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO CONTENDO NITRATOS DE TÓRIO, URÂNIO E PLUTÔNIO.

(CRISTAL ANALIZADOR: LiF(100),
TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50KV E 50 mA)

[Pu] = 9,8 g/L

[Th] = 16,5 g/L

[U] = 13,0 g/L

Neste trabalho, selecionou-se o tório como padrão interno para determinação de urânio e de plutônio, por satisfazer essas condições. A linha selecionada foi Th $L\alpha_1$, e o valor 2θ determinado foi de $27,465^\circ$.

III.7. PROCEDIMENTO BÁSICO PARA ANÁLISE

III.7.1. Método de Preparação em Papel de Filtro, com Uso de Padrão Interno

Basicamente constitui-se das seguintes fases:

– faz-se uma diluição da solução análise com a solução de padrão interno em uma relação volumétrica conhecida.

– retira-se uma alíquota definida dessa solução e deposita-se em um disco de papel de filtro fixo no adesivo de poliéster que, por sua vez, está adaptado no anel de lucite (Figuras 4 e 5). Nas amostras contendo plutônio, coloca-se uma tampa de lucite que se encaixa perfeitamente no anel de lucite.

As amostras, assim preparadas, são transferidas das caixas de luvas para o laboratório de medidas, usando um dispositivo confeccionado especialmente para este fim (Figura 6). Em seguida, são colocadas em porta amostra de carvão e analisadas por fluorescência de

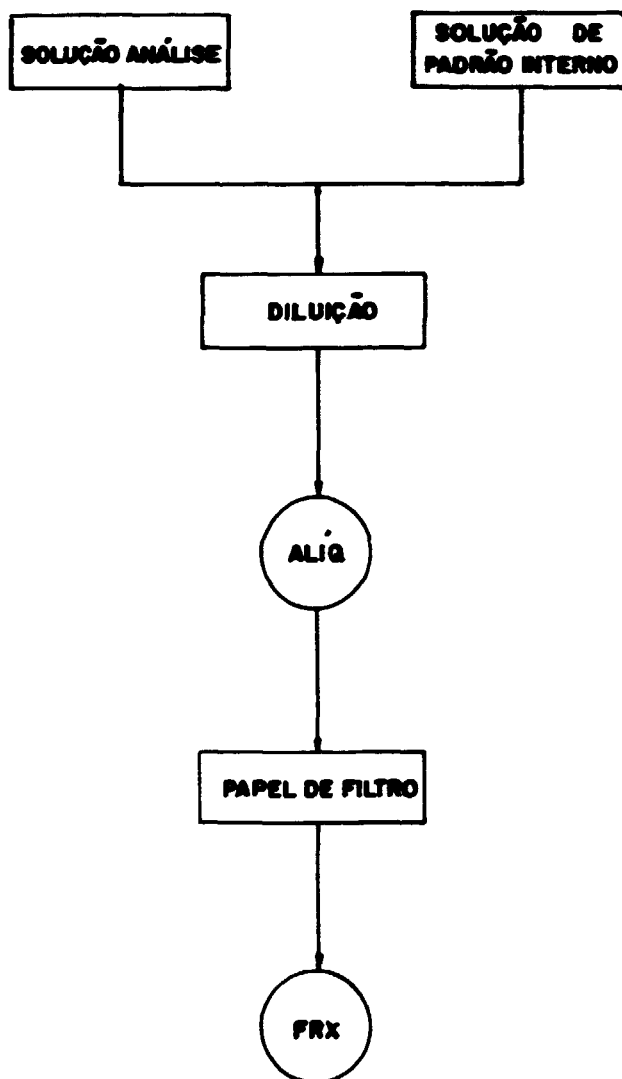


FIGURA 4 - ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE ACTINÍDIOS .

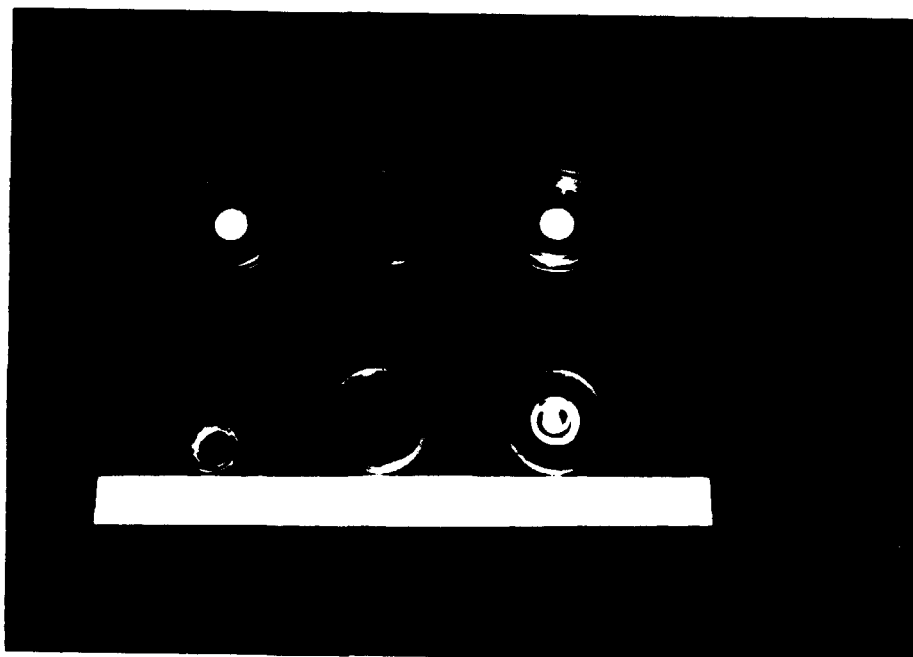
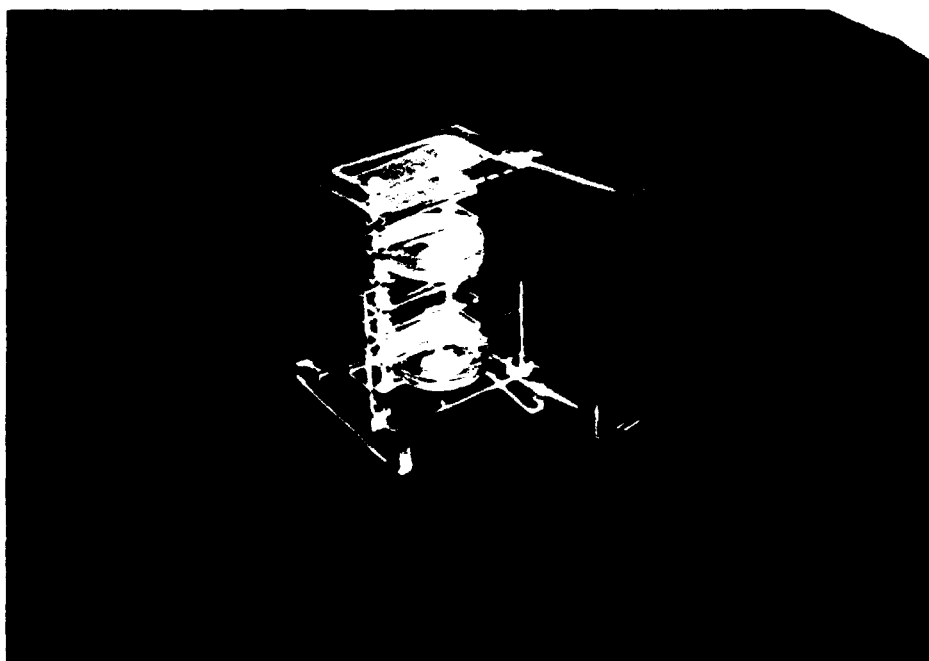


FIGURA 5 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO.



**FIGURA 6 – DISPOSITIVO PARA TRANSPORTE DE AMOSTRAS
CONTENDO EMISSORES ALFA.**

raios-X.

Para cada amostra, realizaram-se medidas da linha analítica do actínideo em questão, da linha do padrão interno e da linha do ângulo 2θ adjacente (para a correção da radiação de fundo).

A determinação da concentração de actínideos foi feita por meio da relação de intensidades líquida da linha L_{α_1} dos actínideos e da linha do padrão interno.

III.7.2. Preparação de Amostra por Evaporação em Discos de Aço-Inoxidável ³⁹

Neste procedimento seguem-se as seguintes fases:

- deposita-se uma alíquota definida da solução de análise sobre em disco de aço-inoxidável;
- evapora-se, lentamente, até secura sob uma lâmpada infra vermelho;
- calcina-se a amostra a uma temperatura de 400 – 500° C, por 30 – 50 segundos (Figura 7);

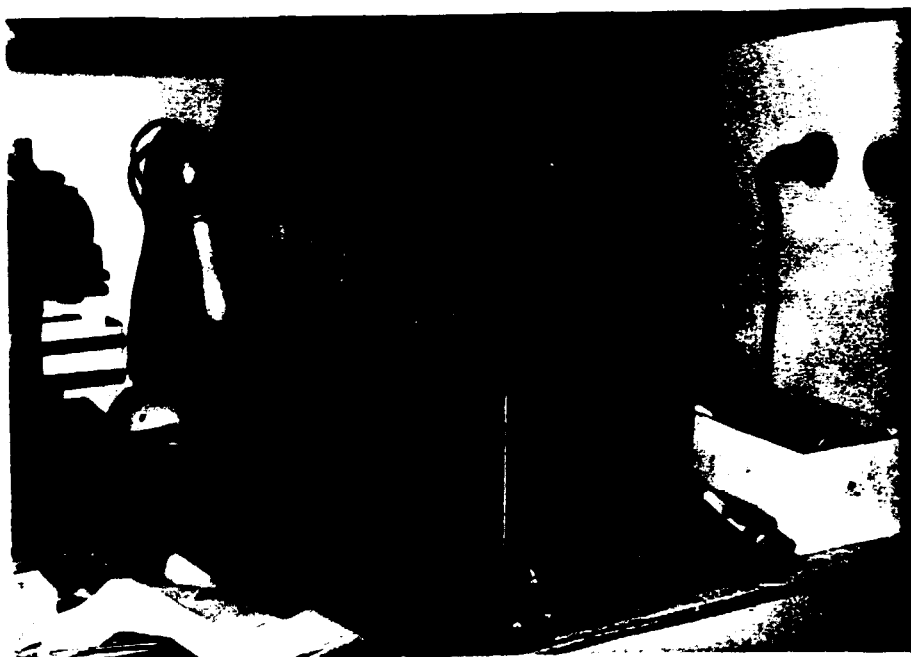


FIGURA 7 – SISTEMA DE EVAPORAÇÃO E CALCINAÇÃO DA AMOSTRA.

- sela-se a amostra com adesivo de poliéster transparente;
- transporta-se a amostra para o laboratório;
- faz-se a medida da linha analítica do elemento análise.

III.8. CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Nas soluções ativas, além das radiações primárias espalhadas pela amostra, das radiações secundárias espalhadas pelo cristal, as radiações β e γ também contribuem para a radiação de fundo.

Para se ter uma medida precisa, é necessário fazer uma correção da radiação de fundo para o cálculo da intensidade líquida da linha analítica.

No presente trabalho, fez-se a correção da radiação de fundo para o cálculo da relação de intensidade líquida (intensidade da linha analítica/intensidade da linha do padrão interno), baseando-se na medida do ângulo adjacente 2θ e pela constante de proporcionalidade K^{-5} , existente entre a radiação de fundo da linha analítica e radiação de fundo do ângulo adjacente 2θ .

$$B_{g_{\text{pico}}} = K \cdot B_{g_{\text{adj}}}$$

onde:

K é a constante de proporcionalidade determinada pela medida da radiação de fundo dos dois ângulos 2θ ($B_{g_{\text{pico}}}$ e $B_{g_{\text{adj}}}$) da prova em branco.

$B_{g_{\text{pico}}}$ é a radiação de fundo da linha analítica.

$B_{g_{\text{adj}}}$ é a radiação de fundo no ângulo 2θ adjacente. ($2\theta = 24.07^\circ$, correspondente à linha L_{γ_1} ($n=1$) do chumbo foi o ângulo adjacente escolhido para a correção de radiação de fundo).

A prova em branco é constituída de uma solução de padrão interno diluída com uma solução de ácido nítrico 1M ou solução orgânica constituída de TBP/*n*-dodecano (V/V) dependendo do tipo de análise, se aquosa ou orgânica, respectivamente.

A relação de intensidades líquida de cada amostra foi determinada da seguinte maneira:

$$(I_{el}/I_{pi})_{liq.} = (I_{el}/I_{pi})_{med.} - K(I_{adj}/I_{pi})$$

$$K = I_{0el}/I_{0adj}$$

onde:

I_{el} é a intensidade da linha analítica da amostra.

I_{pi} é a intensidade da linha do padrão interno

da amostra.

I_{adj} é a intensidade da radiação no ângulo 2θ

adjacente da amostra.

I_{oel} é a intensidade da linha analítica da prova

em branco.

I_{oadj} é a intensidade da radiação no ângulo 2θ

adjacente da prova em branco.

CAPÍTULO IV

DADOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, desenvolveram-se estudos para determinação de urânio e de plutônio por espectrometria de fluorescência de raios-X, em soluções aquosas e orgânicas, visando a determinação simultânea desses actínidos e sua aplicação às soluções de urânio irradiado.

Para o início destes estudos, mantiveram-se certos parâmetros já definidos por *Yamaura*³⁸ como a geometria e o tipo de papel de filtro usado como suporte, o volume da alíquota e as condições de medida (com rotação, atmosfera de ar, tubo de tungstênio). Baseando-se nestes dados, definiram-se as melhores condições de análise tanto para o urânio, quanto para o plutônio, estabelecendo-se desta forma, as condições para a determinação destes actínidos na mesma amostra.

A precisão, a exatidão e, as curvas de calibração foram avaliadas segundo conceitos estatísticos apresentados por *Atalla*².

IV.1. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO INTERNO

Conforme o espectro da Figura 3, a linha Lo_1 do tório, selecionado como padrão interno para a determinação de urânio e de plutônio, não interfere nas linhas ULo_1 e $PuLo_1$. Entretanto, dependendo da concentração do padrão interno, pode ocorrer efeito matriz de absorção-intensificação introduzindo erros de medida.

Para esses estudos, prepararam-se soluções de nitrato de tório nas concentrações de 4.75: 9.50: 19.0: 38.0 e 47.5g Th/L. Estas soluções foram diluídas com ácido nítrico 3M na relação 1:1 (V/V), depositando-se a seguir 25 μ L da solução resultante em disco de papel de filtro fixo no adesivo de poliéster e realizaram-se medidas nas linhas analíticas do urânio, do plutônio e no ângulo adjacente 2θ .

Pelos dados da Tabela II verifica-se que o tório, nas concentrações estudadas, não interfere nas linhas analíticas do urânio e do plutônio e nem no ângulo adjacente PbL_{71} .

Para o desenvolvimento deste trabalho, escolheu-se a concentração de 19,0g Th/L, tanto para a fase aquosa quanto para orgânica.

TABELA II – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO TÓRIO (PADRÃO INTERNO) NAS LINHAS ANALÍTICAS $UL\alpha_1$, $PuL\alpha_1$ E NO ÂNGULO ADJACENTE $PbL\gamma_1$.

Th (g/L)	Intensidade (contagens/10 ⁵)		
	$UL\alpha_1$	$PuL\alpha_1$	$PbL\gamma_1$
0	17899	18044	21552
4.75	17743	18005	20983
9.50	18226	18522	21042
19.0	17760	17502	21312
38.0	17942	18002	21212
47.5	17651	17941	21608

IV.2. ANÁLISE DE URÂNIO

Procuraram-se estabelecer os intervalos de análise de urânio em soluções aquosas e orgânicas, bem como determinar a precisão e sensibilidade do método.

IV.2.1. Análise de Urânio em Soluções Aquosas de Nitrato de Urânio

IV.2.1.1. Preparação da amostra em papel de filtro

Fixando-se os parâmetros: diâmetro do papel

de filtro em 20mm, diluição da amostra com solução de padrão interno de 1:1 (V/V), volume da alíquota de 25 μ L e medidas com rotação da amostra, realizaram-se experimentos com o objetivo de definir o intervalo de análise, bem como determinar a precisão da medida e sensibilidade. Realizaram-se estudos no intervalo de 1 a 130g U/L.

A curva da Figura 8 mostra que as amostras podem ser analisadas no intervalo de 10 a 130g U/L com um desvio padrão da ordem de 1% para concentrações elevadas, aumentando com a diminuição da concentração de urânio (3% para 10g U/L) e atingindo 18% para 1g U/L.

Com o objetivo de melhorar a precisão das medidas nas soluções com concentrações menores que 10g U/L, realizaram-se experimentos modificando-se a relação de diluição e o volume da alíquota, mantendo-se fixa a concentração do padrão interno.

O intervalo estudado foi de 0,3 a 12 g U/L, com a relação volumétrica (amostra:padrão interno) de 4:1 e volume da alíquota de 50 μ L. Pela curva da Figura 9 observa-se que nesse intervalo obtêm-se medidas com desvio padrão de 1% até 3g U/L, aumentando com a diminuição da concentração de urânio, atingindo 7% em concentração de 0,6g U/L e 18% em 0,3g U/L.

A sensibilidade encontrada foi de 19,60 contagens por segundo por micrograma de urânio (cont/s. μ g U). O limite de detecção determinado, segundo a expressão $LD = \sqrt{3BG/s}$, foi de 3,61 μ gU.

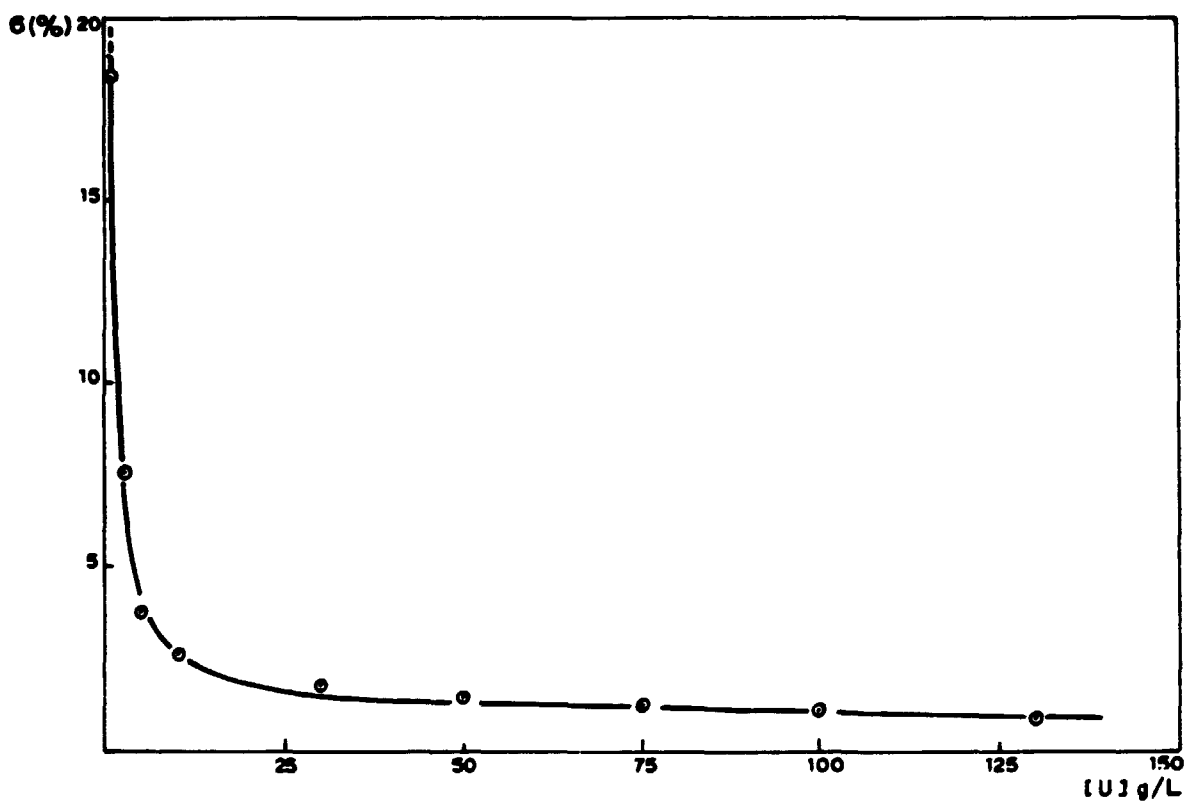


FIGURA 8 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1 V/V; VOLUME DE ALÍQUOTA = 25 μ L; [Th] = 19.0 g/L).

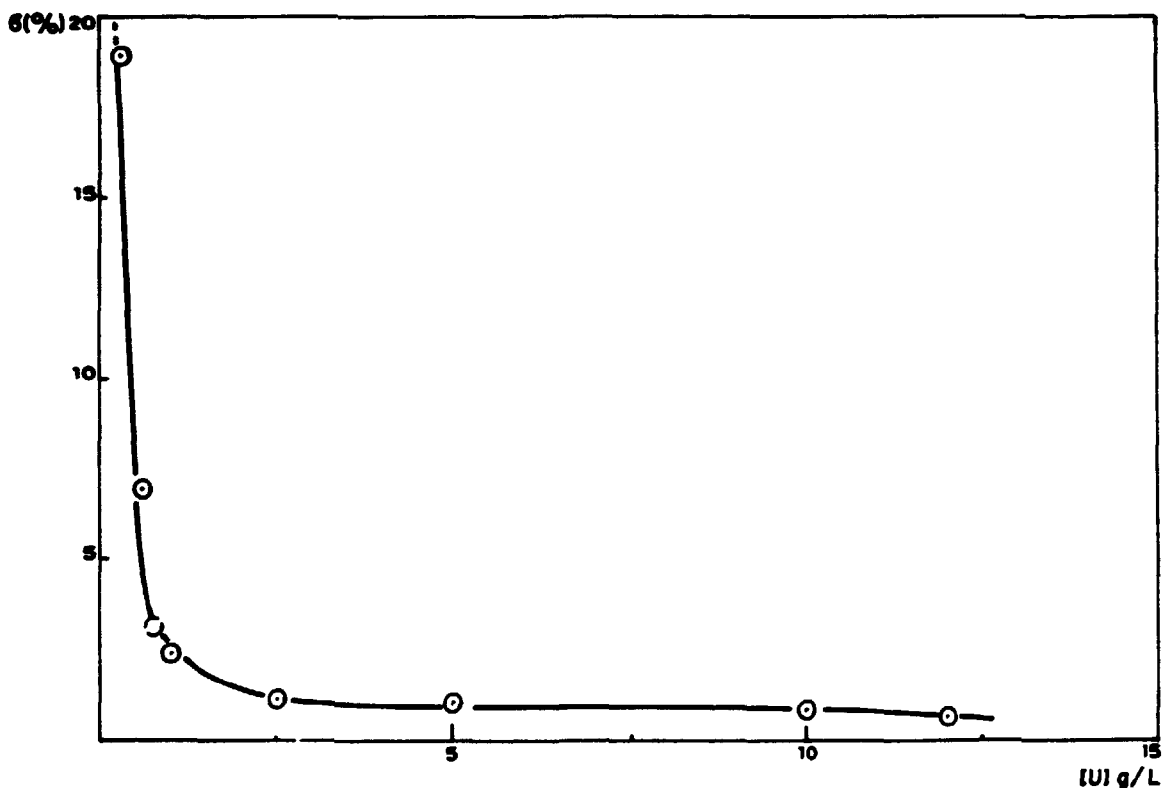


FIGURA 9 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1 V/V; VOLUME DE ALIQUOTA = 50 μ L; [Th] = 19.0 g/L).

IV.2.1.2. Preparação de amostras por evaporação em disco de aço inoxidável

A fim de melhorar a precisão de medida para concentrações inferiores a 1g U/L, utilizou-se a técnica de preparação de amostra por evaporação.

Para estes experimentos, prepararam-se soluções no intervalo de 0.05 a 1.0g U/L e estudou-se a evaporação de 100 e 200 μ L de amostra, sem diluição com padrão interno, segundo o procedimento descrito no item III.7.2.

As medidas realizadas com tais amostras mostraram que as análises podem ser realizadas com desvio padrão inferior naquelas preparadas por evaporação de alíquotas de 200 μ L comparadas àquelas obtidas por evaporação de 100 μ L, conforme as curvas da Figura 10. No intervalo de 0.5 a 1g U/L, o desvio padrão é inferior a 4% podendo-se analisar solução de 0.05g U/L com desvio de 13%.

IV.2.2. Análise de Urânio em Soluções Orgânicas de Fosfato de Tri-n-Butila 30%/n-Dodecano (V/V)

Para a realização destes experimentos, mantiveram-se as condições usadas para os estudos da fase aquosa (item IV.2.1.1). A solução de padrão interno foi de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ na concentração

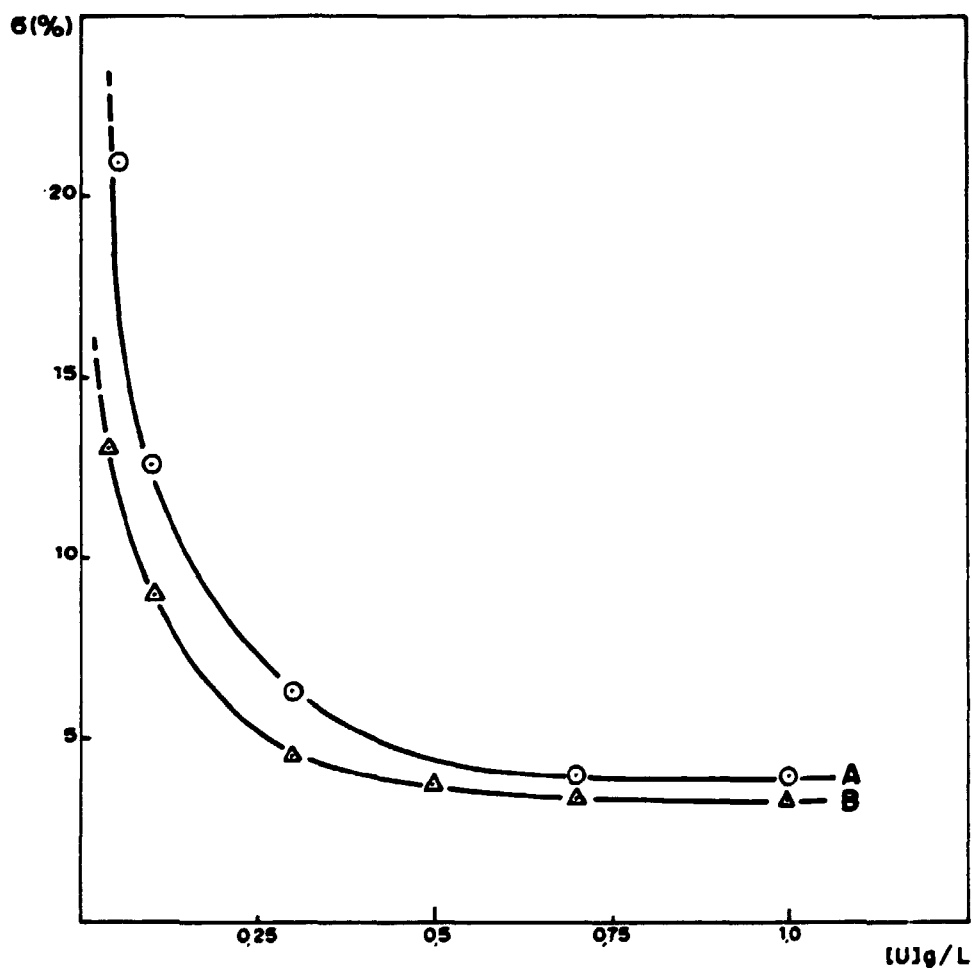


FIGURA 10 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM DISCO DE AÇO INOXIDÁVEL. (CURVA A = $100 \mu\text{L}$; CURVA B = $20 \mu\text{L}$).

de 19,0g Th/L e variou-se a concentração de urânio de 1 a 100g U/L.

A curva da Figura 11 mostra que as amostras podem ser analisadas no intervalo de 10 a 100g U/L com um desvio padrão da ordem de 2% nas soluções mais concentradas e chegando a 3,5% no limite inferior (10g U/L). Já para concentrações menores, o desvio padrão aumenta, atingindo 20% para soluções de 1g U/L.

Como nos estudos realizados para a fase aquosa, para concentrações inferiores a 10g U/L, realizaram-se experimentos variando a relação de diluição de 1:1 para 4:1 e aumentando o volume de alíquota para 50 μ L.

Os resultados mostraram que (Figura 12) no intervalo estudado de 0,3 a 12g U/L, obtêm-se medidas com desvio padrão da ordem de 2,5% até 2g U/L, aumentando com a diminuição da concentração de urânio, atingindo 8% para soluções de 0,6g U/L e 23% para 0,3g U/L.

A sensibilidade encontrada foi de 19,50 cont/s. μ g de U e o limite de detecção foi de 3,62 μ g de urânio.

IV.2.3. Curvas de Calibração

Uma vez fixadas as melhores condições para a determinação de urânio, traçaram-se as curvas de calibração (relação de

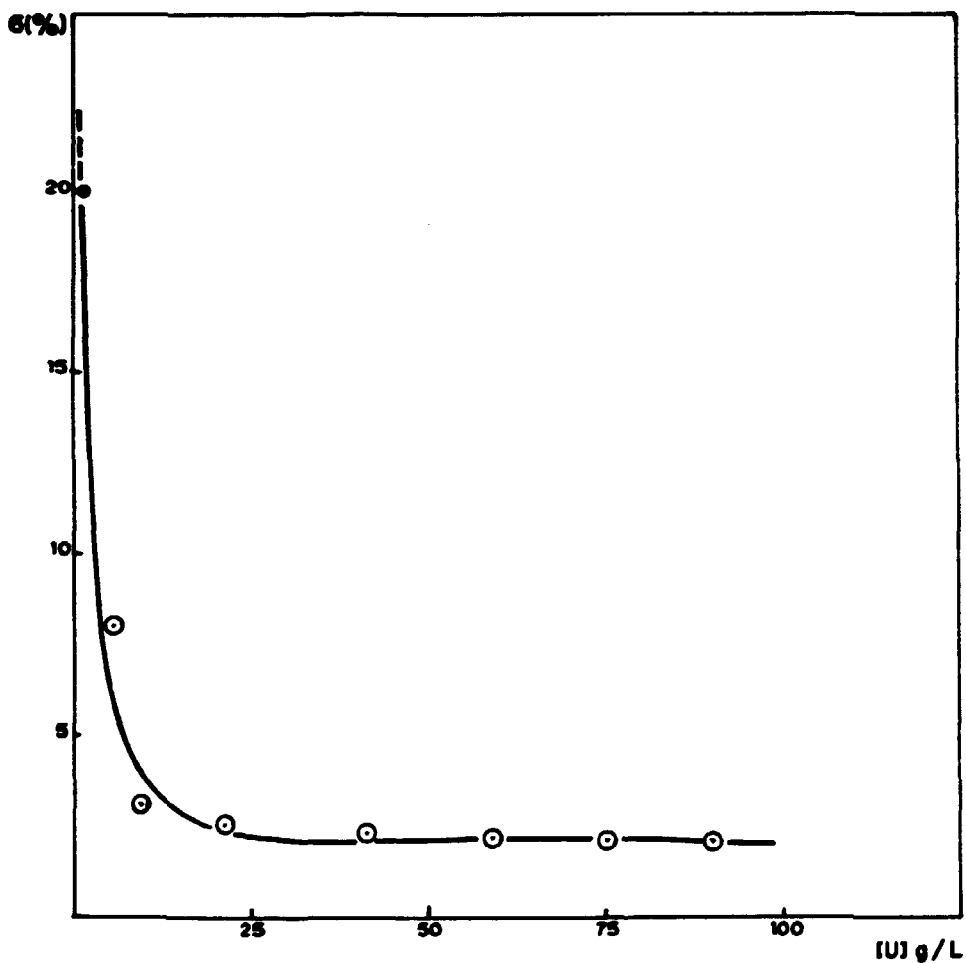


FIGURA 11 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUÍDA DE TBP 30%/n-DODECANO(V/V). PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1V/V ; Volúq. = 25 μ L ; (Th) = 19,0 g/L).

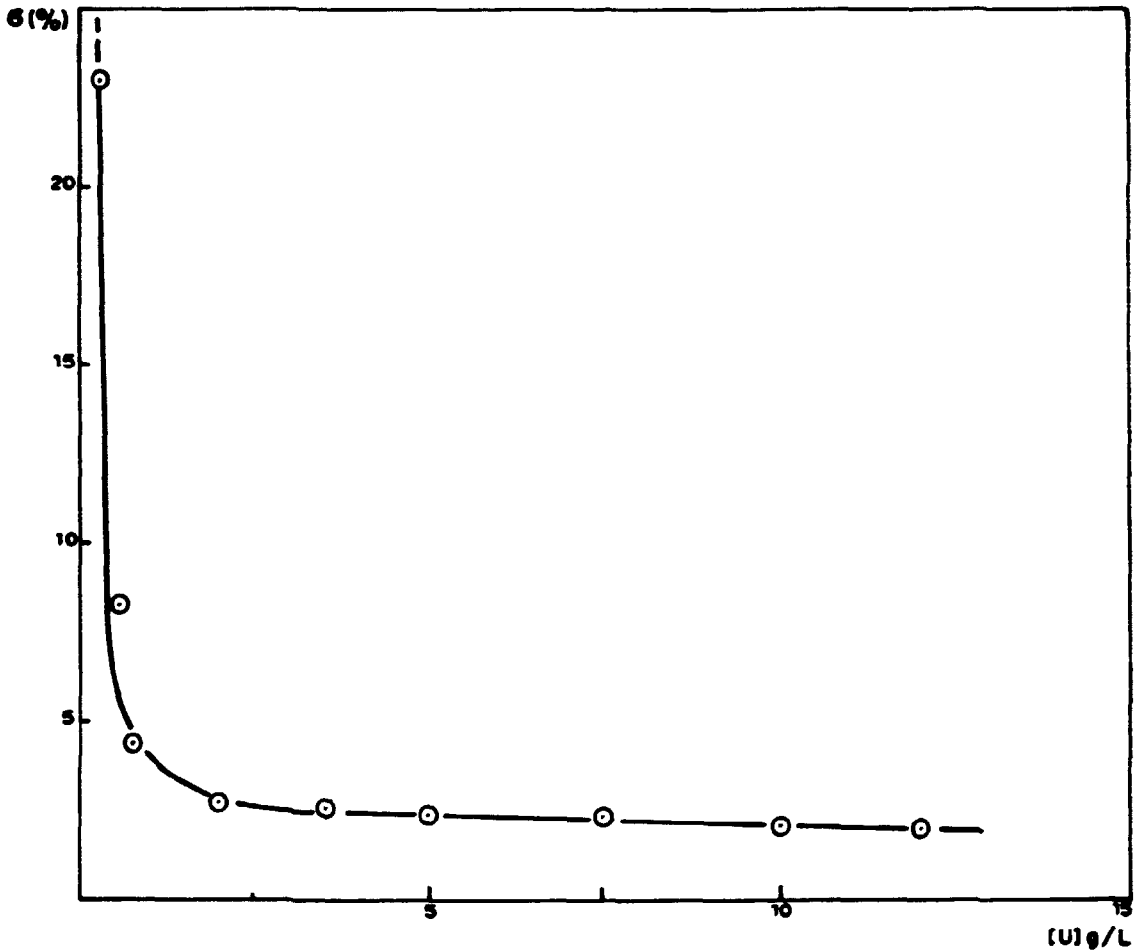


FIGURA 12 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUÍDA DE TBP 30%/n-DODECANO(V/V). PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1 V/V; $V_{\text{aliq.}}$ = 50 μ L; $[Th]$ = 19,0 g/L).

intensidades líquida em função da concentração de urânio).

As Figuras 13, 14 e 15 mostram as curvas de calibração nos intervalos de 10 a 130g U/L, 0.6 a 10g U/L e 0.05 a 1g U/L, respectivamente.

As curvas de calibração de urânio em fase orgânica nos intervalos de 10 a 100g U/L e 0.6 a 10g U/L encontram-se nas Figuras 16 e 17 respectivamente.

IV.3. ANÁLISE DE PLUTÔNIO

Mantendo-se os parâmetros estudados para o urânio: diâmetro do papel de filtro em 20mm, diluição da amostra com solução de padrão interno de 1:1 (V/V), volume da alíquota de 25 μ L, medida com rotação, realizaram-se estudos para a determinação de plutônio, no intervalo de 1 a 20g Pu/L. A curva da Figura 18 mostra que neste intervalo, as análises são realizadas com precisão da ordem de 3% para concentrações superiores a 10g Pu/L, diminuindo com a diminuição da concentração de plutônio, atingindo 15% para 1g Pu/L.

A sensibilidade encontrada foi de 18 cont/s. μ g de Pu e o limite de detecção de 3.95 μ g de Pu.

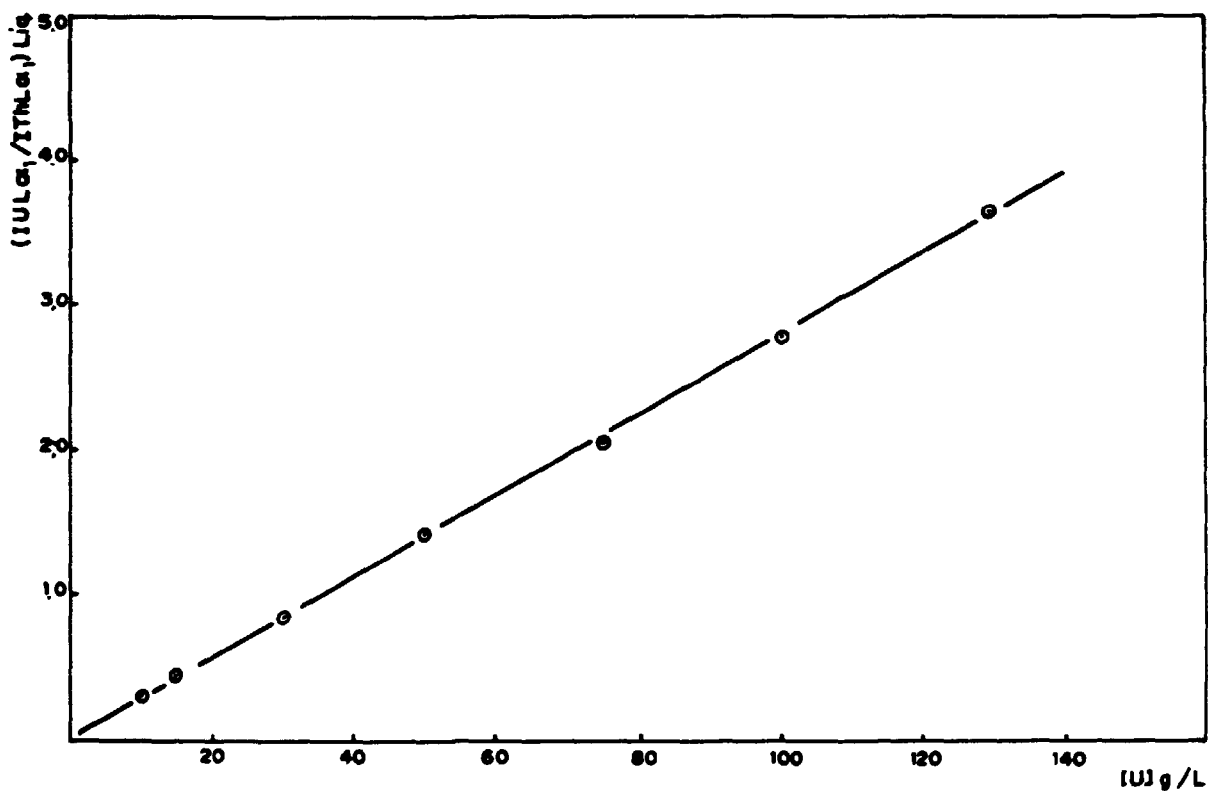


FIGURA 13 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 10 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1 V/V ; [Th] = 19.0 g/L ; Vol_{liq.} = 25 μL ; t_{exp.} = 10s).

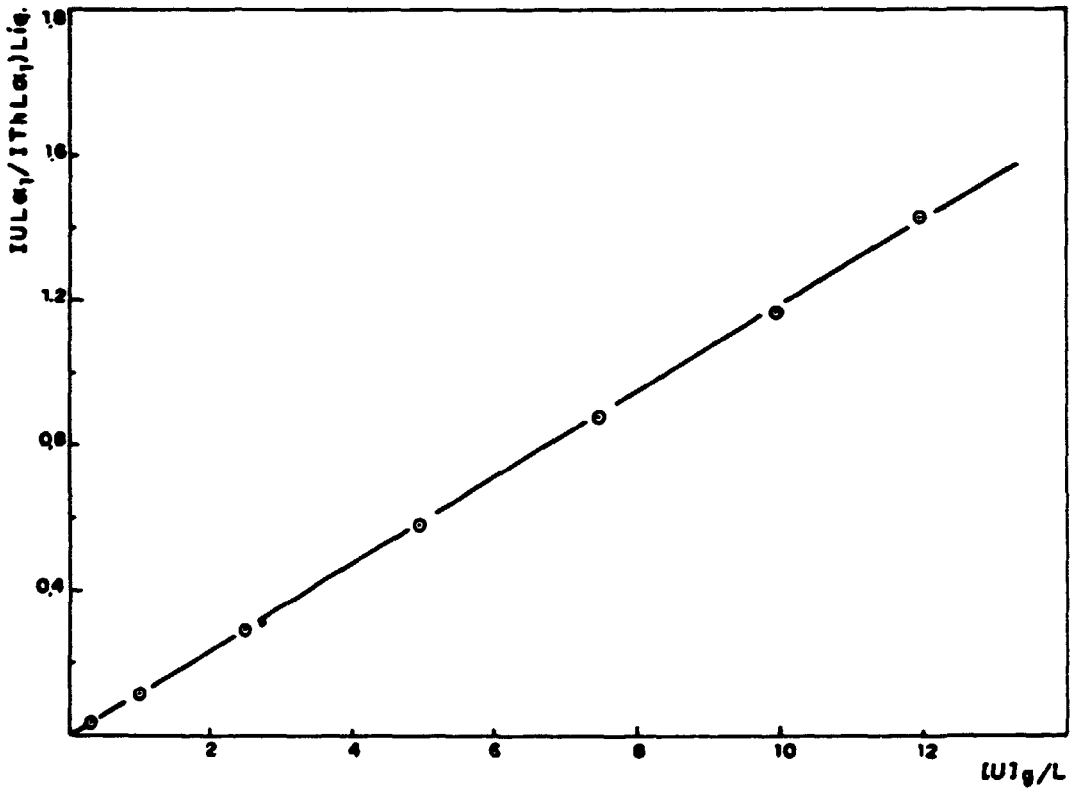


FIGURA 14 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,3 E 12,0 g/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUÇÃO = 4:1 V/V; $[Th] = 19,0 g/L$; $V_{liq.} = 50 \mu L$; $t_{exp} = 10 s$).

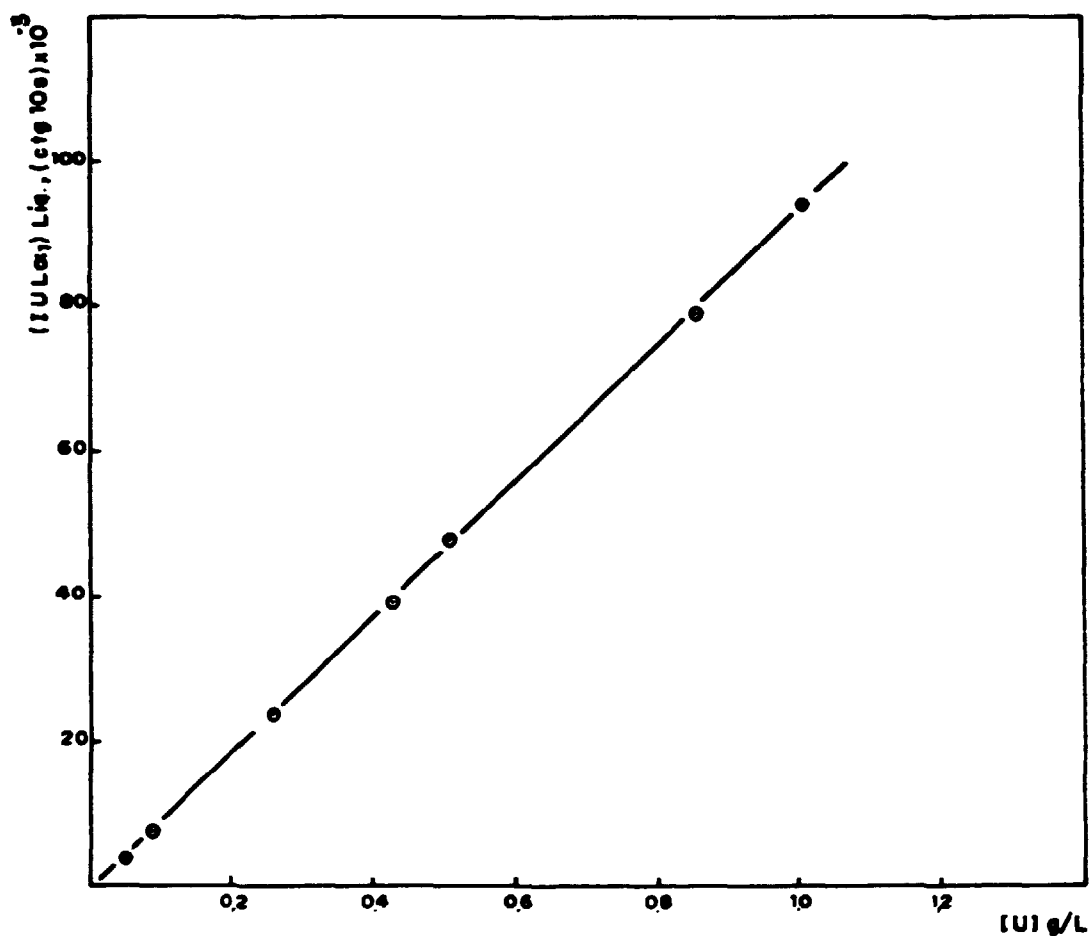


FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES INFERIORES A 1,0 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA POR EVAPORAÇÃO. (Vol_{liq} = 200 μ L ; t_{ctg} = 10 s).

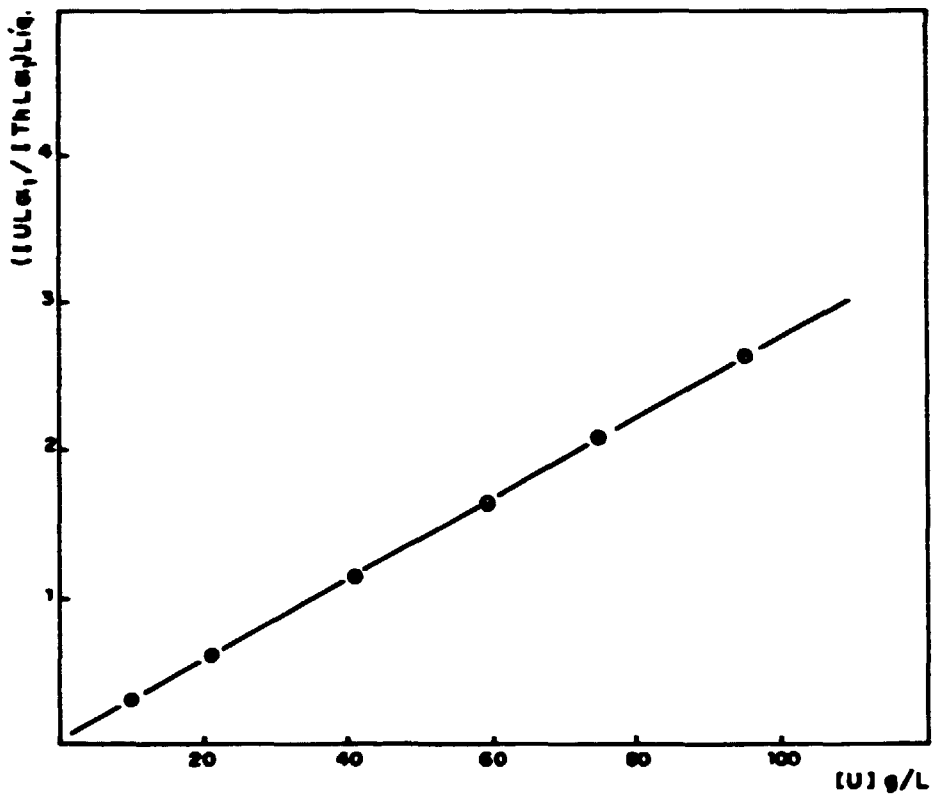


FIGURA 16 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUIDA DE TBP 30%/n-DODECANO(V/V), CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 10 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1 V/V, [Th] = 19.0 gU/L; Vol_{liq.} = 25 µL; t_{exp.} = 10 s).

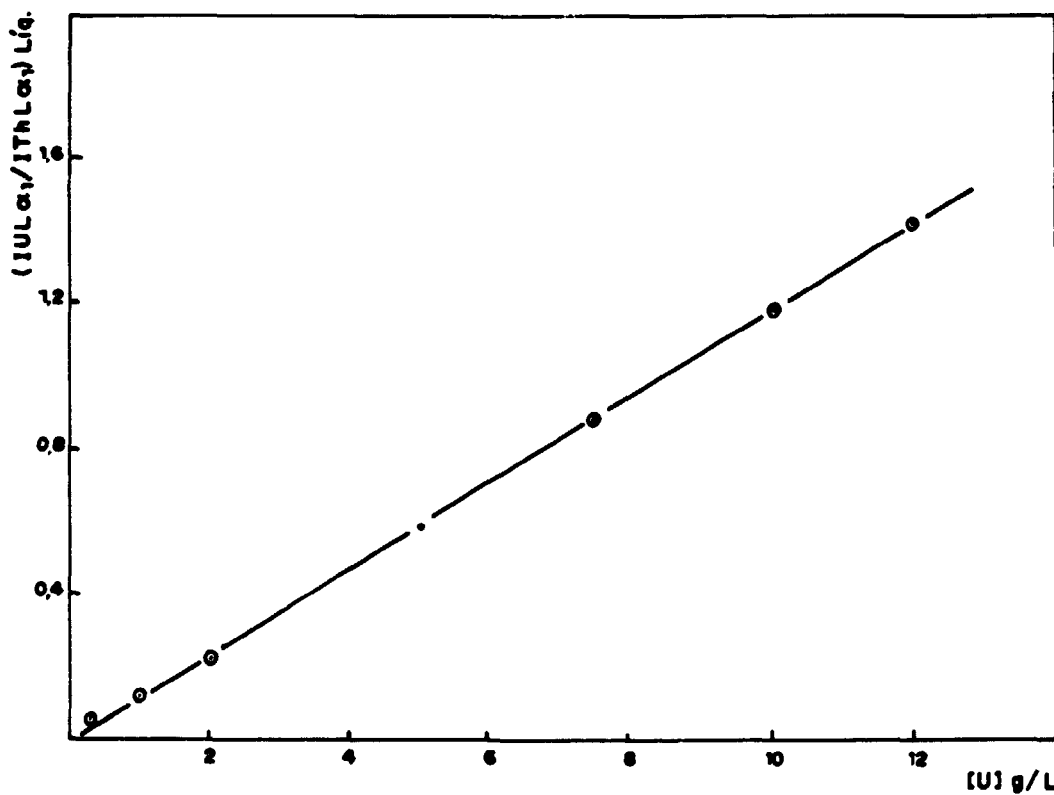


FIGURA 17 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUÍDA DE TBP 30% / n-DODECANO (V/V) PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,30 E 12,0 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO=4:1 V/V ; [Th]=19,0 g/L ; Volíq.=50 μ L ; t_{exp.}=10 s).

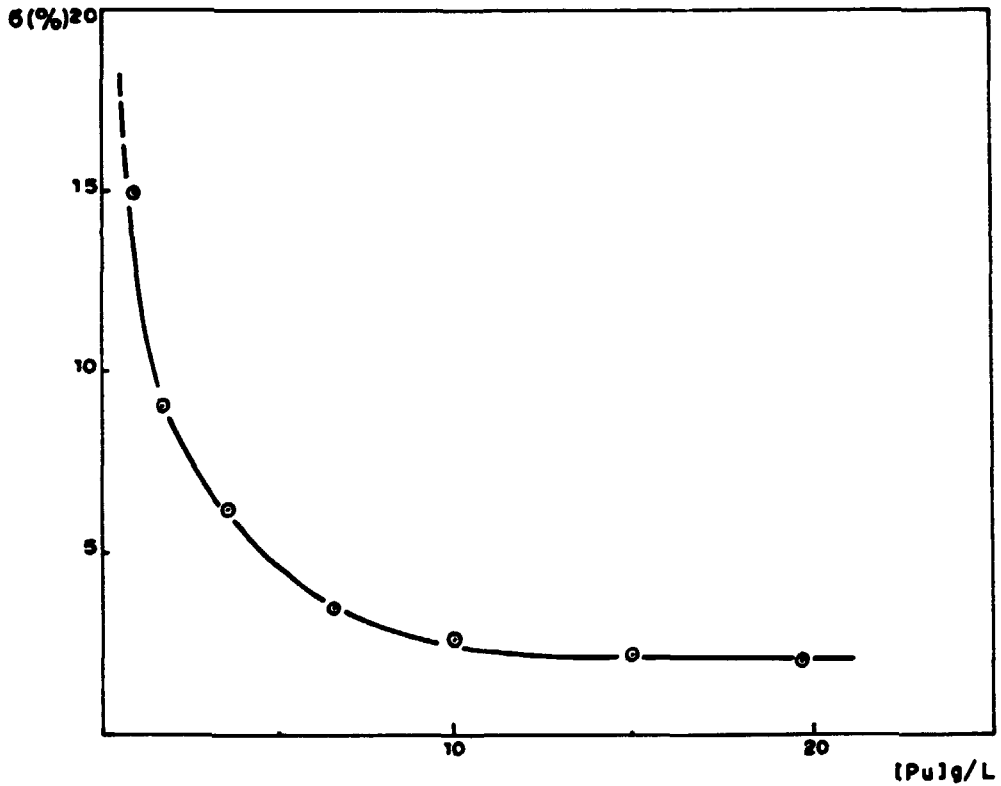


FIGURA 18 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AGUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1 V/V; $V_{alíq.} = 25 \mu\text{L}$; $[Th] = 19.0 \text{ g/L}$).

Para o intervalo de concentração de 0.1 a 10g Pu/L. mudou-se a relação de diluição para 4:1 (V/V) e aumentou-se o volume da alíquota para 50 μ L. Pela curva da Figura 19 observa-se que no intervalo de 1 a 10g Pu/L, as análises podem ser realizadas com um desvio padrão menor que 3%, aumentando com a diminuição da concentração de plutônio, atingindo o valor de 7% para a concentração de 0,6g Pu/L.

IV.3.1. Curvas de Calibração

Uma vez fixadas as melhores condições para a determinação de plutônio, traçaram-se as curvas de calibração.

Na Figura 20 vê-se a curva de calibração do plutônio no intervalo de 7 a 20g Pu/L e na Figura 21 tem-se a curva de calibração do plutônio no intervalo de 0.6 a 10g Pu/L.

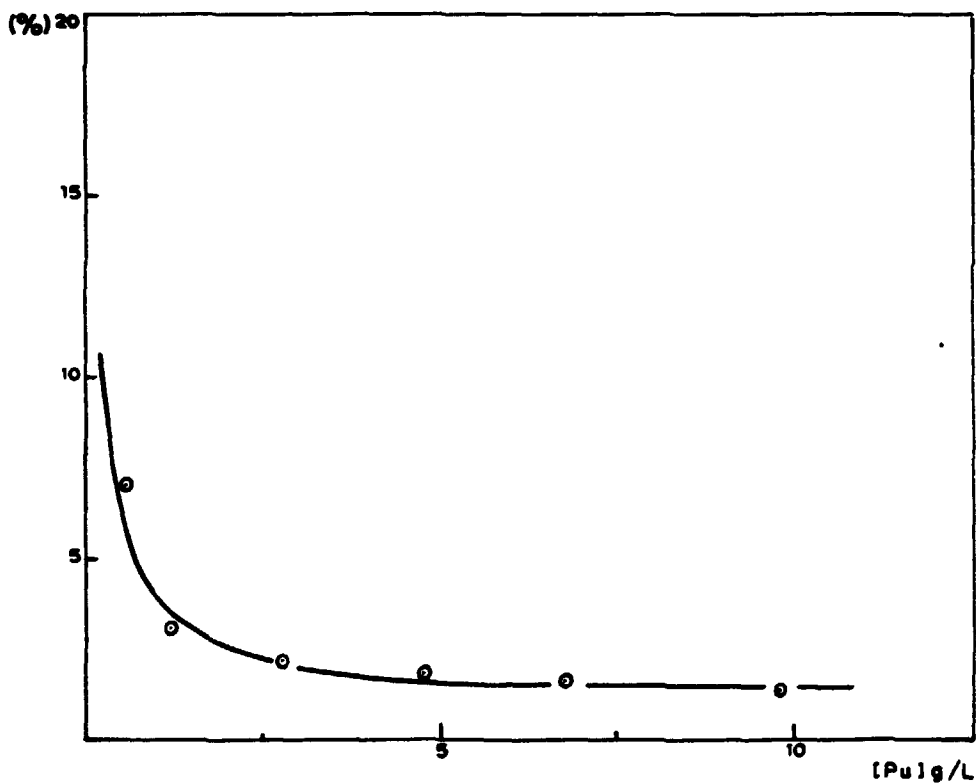


FIGURA 19 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1 V/V; $V_{alíq.} = 50 \mu\text{L}$; $[Th] = 19,0 \text{ g/L}$).

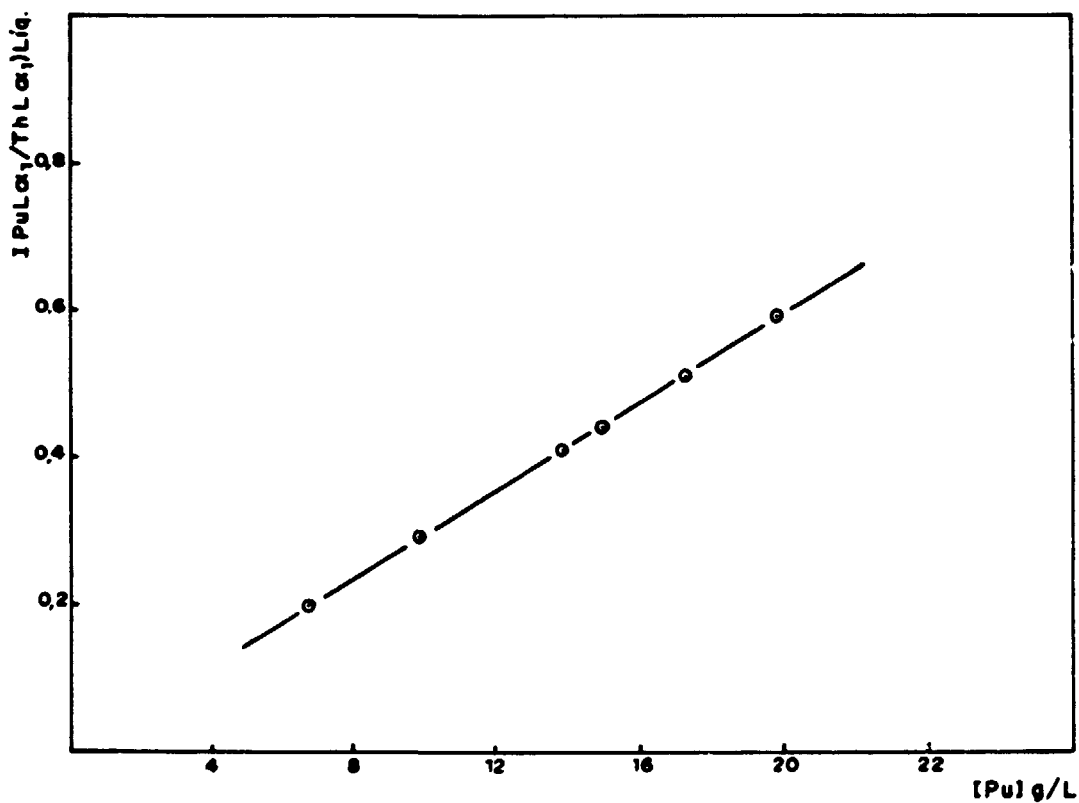


FIGURA 20 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 7,00gPu/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO.(DILUIÇÃO=1:1 V/V ; [Th]= 19,0 g/L ; $V_{liq.}$ = 25 μ L ; t_{ex} = 10 s).

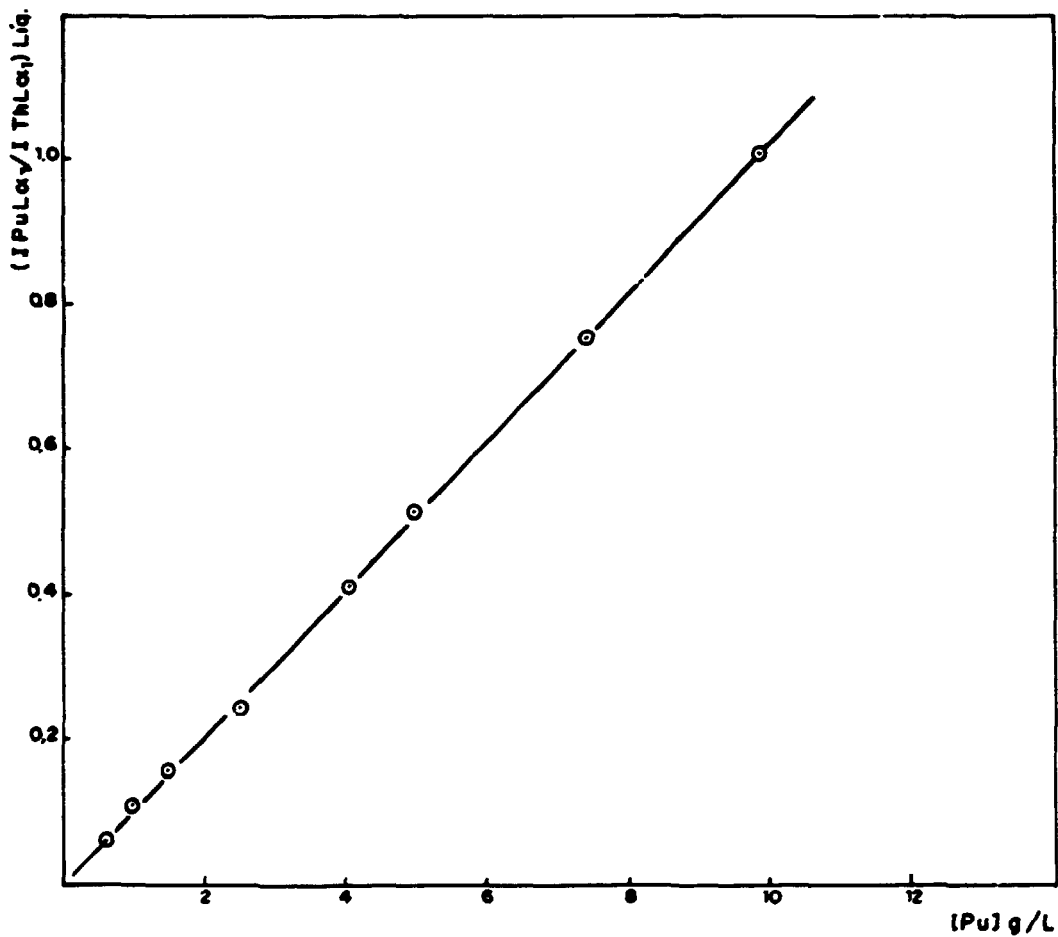


FIGURA 21 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0.600 E 10.0 gPu/l. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO=4:1 V/V, [Th] = 19 g/L, V_{liq}=50 μL, t_{ctg} = 10 s)

IV.4. ESTUDO DOS PRINCIPAIS INTERFERENTES

IV.4.1. Influência do Urânio na Determinação de Plutônio

Nestes estudos, considerou-se a relação U/Pu no combustível citado e prepararam-se soluções contendo a mistura dos dois elementos, de tal forma a se obter relações variáveis de 1 a 80. A concentração de plutônio foi mantida constante de 1.25g Pu/L em todas as soluções.

As medidas foram realizadas seguindo as condições estabelecidas, isto é, 50 μ L da mistura preparada usando uma diluição amostra/padrão interno de 4:1 V/V. Os resultados da Tabela III mostram que até a relação U/Pu igual a 80 m/m estudada, o plutônio pode ser analisado na presença de urânio com erro relativo de 4.0%.

TABELA III – INFLUÊNCIA DO URÂNIO NA DETERMINAÇÃO DE PLUTÔNIO ([Pu] ad = 1.25 g/L)

Solução sintética	U/Pu (m/n)	[Pu] g/L	Erro relativo (%)
A	-	1,29	+3,2
B	1	1,30	+2,0
C	25,6	1,29	+3,2
D	50,1	1,28	+2,4
E	61,0	1,30	+4,0
F	72,0	1,30	+3,2
G	80,0	1,29	+4,0

IV.4.2. Influência dos Produtos de Fissão na Determinação de Urânio e Plutônio

Considerou-se, nestes estudos, a composição do combustível padrão citado na Figura 22 e Tabela IV. Assim, selecionaram-se o rutênio, o zircônio e molibdênio e, o cério como representantes dos elementos dos metais nobres, de transição e das terras raras, respectivamente. Na Tabela V encontram-se os valores dos ângulos 2θ , das linhas mais próximas das linhas analíticas do urânio e do plutônio dos elementos considerados.

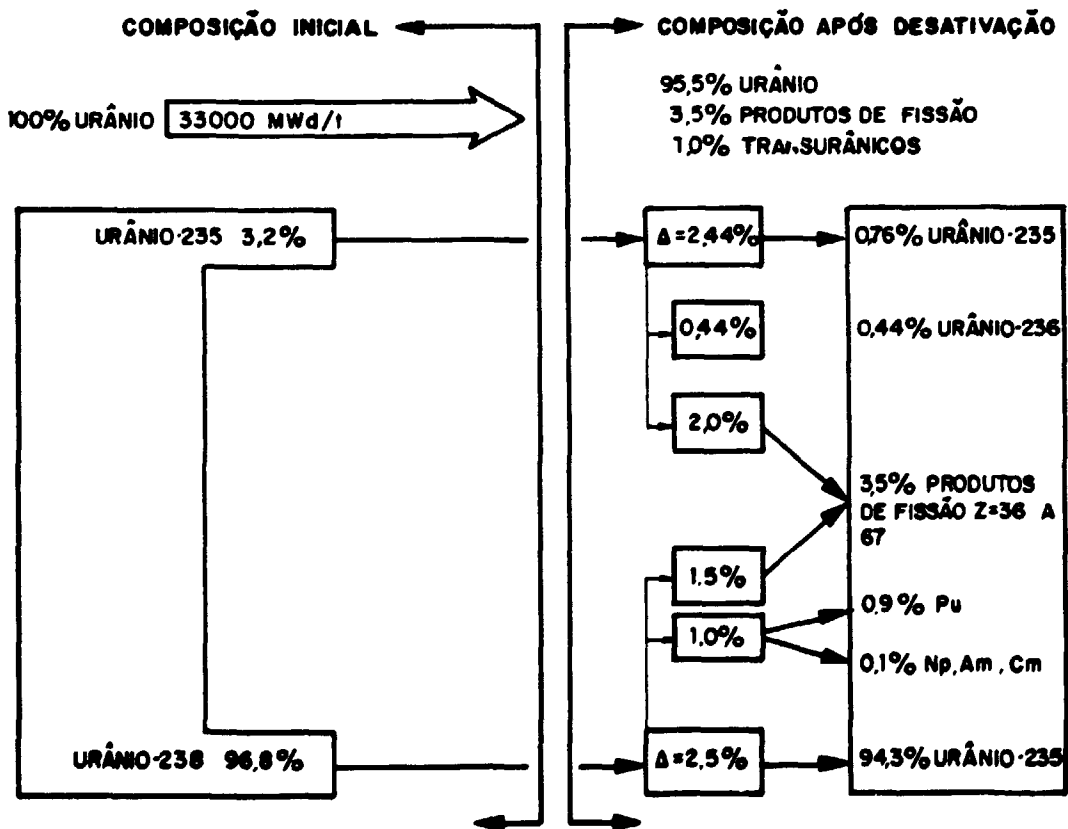


FIGURA 22 - COMPOSIÇÃO APROXIMADA DE UM ELEMENTO COMBUSTÍVEL IRRADIADO PADRÃO (REATOR: ÁGUA PRESSURIZADA - PWR; QUEIMA 33.000 MWd/t, FLUXO TÉRMICO: $3,2 \cdot 10^{18}$ NÉUTRONS.cm⁻².s⁻¹, PERÍODO DE DESATIVAÇÃO: 2 ANOS)

TABELA IV – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE FISSÃO EM GRUPOS DE ELEMENTOS

Produtos de Fissão	Massa (%)
Gases: Kr, Xe, I	17.5
H ₂ , CO ₂	2.3 x 10 ⁻⁷
Terras Raras	30.7
Alcalinos e Alcalinos terrosos	15.0
Metais Nobres (Pb, Ru, Rh)	11.4
Elementos de Transição: Zr	10.5
Mo	10.0
Tc	2.4
Telúrio	1.6
Prata e Alumínio	0.6
Total	99.7

TABELA V – VALORES DOS ÂNGULOS 2θ DOS ELEMENTOS CONSIDERADOS PARA SIMULAÇÃO

[CRISTAL ANALISADOR: LiF(100)]

Elemento	Linha	2θ
Zr	Kα (n=1)	22.55
Mo	Kα (n=1)	20.34
Ce	Kβ ₁ (n=3)	27.24
Ru	Kα (n=1)	18.42

Prepararam-se as soluções sintéticas inativas contendo a mistura de produtos de fissão, mantendo-se fixas as concentrações de urânio e de plutônio de 1,5 g/L, relação U/Pu igual a 1 m/m e, variando-se a concentração dos elementos interferentes.

Os estudos realizados (Tabela VI) mostraram que esses elementos, mesmo em quantidades muito superiores às encontradas num combustível irradiado, não interferem na determinação do urânio e do plutônio, podendo ser determinados com erro relativo médio de 3,5%, dentro da precisão do método.

IV.5. EXATIDÃO DO MÉTODO

Avaliou-se a exatidão do método para urânio comparando-se os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação, segundo o método de *Davis-Gray* ²⁴. Os resultados encontram-se na Tabela VII, onde pode-se observar um erro relativo da ordem de 2%.

Com relação ao plutônio, não foi possível determinar a exatidão do método, por não dispor de material suficiente para titulação potenciométrica. Por outro lado, a espectrometria de massa, normalmente empregada, também não foi possível por falta de padrões isotópicos. Porém, como o plutônio apresenta um comportamento similar ao urânio, espera-se que a exatidão do método seja da mesma ordem de grandeza que a do urânio.

TABELA VI - INFLUÊNCIA DOS PRODUTOS DE FISSÃO NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E DE PLUTÔNIO
 (CONDIÇÕES: DILUIÇÃO 4:1 V/V; $V_{\text{aliq}} = 50 \mu\text{L}$; $t_{\text{cctq}} = 10 \text{ s}$).
 $[U] = 1,50 \text{ g/L}$
 $[Pu] = 1,50 \text{ g/L}$

SOLUÇÃO SINTÉTICA	$\frac{[Zr, Mo, Ce, Ru]}{[U, Pu]}$	URÂNIO		PLUTÔNIO	
		ENCONTRADO (g/L)	ERRO RELAT. (%)	ENCONTRADO (g/L)	ERRO RELAT. (%)
A	—	1,46	-2,67	1,45	-3,33
B	0,27	1,53	+2,00	1,54	+2,67
C	0,80	1,47	-2,00	1,48	-1,33
D	1,07	1,55	+3,33	1,48	-1,33
E	1,33	1,47	-2,00	1,45	-3,33

TABELA VII – ESTUDO DA EXATIDÃO EM SOLUÇÃO DE NITRATO
DE URANILO

Concentração de urânio (g/L)		Erro relativo (%)
Titul. Vol.	F.R.X.	
5.16	5.30	+2.09
9.87	9.74	-1.32
25.30	25.85	+2.17
42.50	43.12	+1.46
59.99	61.37	+2.30
75.50	76.62	+1.48
91.22	90.41	-0.86

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na seleção de uma técnica analítica e desenvolvimento de um método para o controle de processo, um dos fatores importantes é a rapidez de resposta, de tal forma a permitir correções em casos de anomalias de processo. Em se tratando de materiais irradiados, incluindo em sua composição não só nuclídeos emissores β - γ , como também emissores alfa com radiotoxicidade elevada, outros aspectos devem ser considerados como a viabilidade de operações por controle remoto ou em caixas de luvas.

O manuseio de pequenas alíquotas e eliminação de fases de separação química, com conseqüente redução de rejeitos, são requisitos fundamentais na seleção de um método analítico destinado ao controle de processo de tratamento de combustíveis irradiados. Levando-se em consideração esses fatores, a espectrometria de fluorescência de raios-X é um método hoje, de larga aplicação ao controle de actinídeos nessa fase do ciclo do combustível.

Neste trabalho, desenvolveu-se um método

para determinação de U e de Pu por espectrometria de fluorescência de raios-X, optando-se por técnica de preparação de amostra em camada delgada. É uma técnica simples, podendo ser aplicada tanto em caixas de luvas como em células com proteção biológica, utilizando um sistema de pipetagem a distância. No caso de amostras ativas, apresenta a vantagem de minimizar efeito matriz e reduzir influência da radiação β - γ .

O uso de padrão interno é, por sua vez, eficiente no aumento da precisão e exatidão das medidas. A relação de intensidades (elemento analítico/padrão interno), além de compensar as possíveis oscilações da tensão e corrente do espectrômetro, reduz outros erros como aqueles devidos à pipetagem ou por distribuição irregular da amostra no suporte.

No desenvolvimento deste trabalho, selecionou-se Th como padrão interno, por apresentar um coeficiente de absorção de massa próximo ao do U e do Pu e linha característica (ThL_{α_1}) próxima às linhas analíticas UL_{α_1} e PuL_{α_1} . Além disso, pode-se obter soluções estáveis tanto em fase aquosa quanto em orgânica. Sabe-se, entretanto, que cada elemento constituinte da matriz contribui para alterar a intensidade das radiações primária e secundária, dependendo da sua concentração e coeficiente de absorção de massa. Os estudos realizados (Tabela II) mostraram que soluções até 47g Th/L não mostram qualquer interferência por efeito matriz. Dessa forma, selecionou-se a concentração de 19g Th/L, tanto para urânio quanto para o plutônio.

Do ponto de vista estatístico, dever-se-ia escolher uma concentração do padrão interno que proporcionasse uma relação de

intensidades (UL_{α_1} , $PuL_{\alpha_1}/ThL_{\alpha_1}$) que não afastasse muito da unidade, a fim de obter maior precisão de medida. Entretanto, como o trabalho visa a determinação de U e Pu numa mesma amostra e, as concentrações desses elementos, bem como a relação U/Pu variam muito ao longo do processo de purificação, estabeleceu-se uma única concentração para os estudos apresentados neste trabalho.

Para análises de urânio em soluções aquosas e orgânicas com concentrações superiores a 10 g/L utilizou-se uma relação de diluição de 1:1 (V/V) e alíquota de 25 μ L e, para aquelas inferiores a 10 g/L, usou-se uma diluição de 4:1 (V/V) e alíquota de 50 μ L. Em ambos os casos a concentração do padrão interno foi de 19g Th/L. Nessas condições, as curvas de calibração (Figuras 13, 14, 16 e 17) mostraram que há uma perfeita linearidade entre a relação de intensidades, $IUL_{\alpha_1}/IThL_{\alpha_1}$, com a concentração de urânio. O limite inferior foi estabelecido em 0.5g U/L, concentração esta que pode ser determiná-la com precisão da ordem de 7%.

Para aumentar a sensibilidade do método, a alternativa normalmente empregada é a realização de medidas diretamente em soluções líquidas, usando-se porta-amostras adequadas. Esta técnica envolve, porém, a necessidade de um volume muito maior de amostra, para que as medidas possam ser efetuadas no limite da espessura infinita. É uma condição desfavorável no manuseio de soluções ativas, além de aumentar o risco de contaminação do equipamento.

Neste trabalho, procurou-se diminuir o limite de análise, utilizando-se a técnica de evaporação para preparação de amostra. Esta consiste na evaporação lenta de uma alíquota em disco de aço inoxidável,

seguida de calcinação rápida à temperatura de 500 – 600°C. Este procedimento permite uma distribuição da amostra em camada fina e homogênea, condição requerida para se obter boa precisão das medidas. É uma técnica normalmente usada para preparação de fontes para análise por espectrometria alfa.

Os estudos realizados mostraram que com 200µL de amostra pode-se atingir o limite de 0,05g U/L, com precisão de medida de 13%. A curva de calibração (Figura 15) mostra a linearidade entre a intensidade da linha analítica e a concentração do urânio.

Os trabalhos devem prosseguir, utilizando padrão interno como no caso da preparação de amostras em papel de filtro, estendendo-se também às soluções de plutônio e soluções contendo a mistura dos dois elementos.

Com relação ao plutônio, repetiram-se os estudos realizados para urânio, seguindo as mesmas condições.

A solução de sulfato de plutônio, usada para o desenvolvimento deste trabalho, foi preparada obedecendo as normas internacionais no manuseio de emissores alfa, conforme o procedimento descrito no item III.3. As amostras foram preparadas em caixas de luvas, embaladas adequadamente e transportadas ao laboratório de espectrometria de fluorescência de raios-X para medida final.

Os resultados mostraram que até a concentração estudada (≈ 20 g Pu/L) o Pu pode ser determinado nas mesmas condições estabelecidas para o urânio e, dentro da mesma precisão de medida

encontrada para o urânio. As curvas de calibração (Figuras 20 e 21) mostram, como no caso do urânio, perfeita linearidade entre relação de intensidades e a concentração de plutônio.

Não foi possível apresentar dados para concentrações superiores a 20g Pu/L, assim como para soluções orgânicas, por não dispor de material suficiente para esses estudos. Espera-se, entretanto, com os dados até então obtidos, que o plutônio apresente o mesmo comportamento que o urânio.

Na Tabela VIII apresenta-se as condições para determinação de urânio de 0.05 a 130g U/L e de plutônio de 0.5 a 20g Pu/L.

A exatidão do método foi determinada para o urânio, comparando-se os dados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação pelo método de *Davis-Gray*. Os resultados mostraram que há um erro relativo de 2-3% para concentrações superiores a 5g U/L. Por motivos já expostos, não foi possível determinar a exatidão do método para plutônio.

Por outro lado, como nas fases iniciais do processo de separação, o urânio e o plutônio encontram-se em soluções não só ativas, mas também, quimicamente complexas devido aos produtos de fissão, verificou-se a interferência destes na determinação de U e de Pu. Os estudos mostraram que esses elementos, mesmo presentes em proporção alta comparada com a composição de um combustível com queima de 30000 MW/t não interferem na análise de U e de Pu.

**TABELA VIII - CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E DE PLUTÔNIO
(CRISTAL ANALISADOR: LIF (100°); TUBO DE W=50 KV; 50 mA)**

ELEMENTO ANÁLISE	INTERVALO DE ANÁLISE (g/L)	RELAÇÃO DE DILUIÇÃO (V/V)	CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO INTERNO (g/L)	VOLUME DE ALÍQUOTA (μL)	TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA	δ (%)
U	130-10	1:1	190	25	PAPEL DE FILTRO	1-3
	10-1	4:1	19,0	50	PAPEL DE FILTRO	1-3
	<1	4:1	19,0	50	PAPEL DE FILTRO	>3
	1-0,05	—	—	200	EVAPORAÇÃO	3,5-13
Pu	20-10	1:1	190	25	PAPEL DE FILTRO	2
	10-1	1:1	19,0	50	PAPEL DE FILTRO	1,5-3
	<1	4:1	19,0	50	PAPEL DE FILTRO	>3

Devem-se prosseguir os estudos, complementando dados para plutônio e incluindo também demais transurânicos, principalmente neptúnio e, simulando o máximo possível a composição das soluções do Processo Purex. Porém, pelos dados expostos, pode-se concluir que o método é eficiente para determinação de U e de Pu, obtendo-se análises dentro da precisão requerida para o controle de processo. O tempo de resposta é curto, em torno de 5 minutos, manuseio de alíquotas de no máximo 200 μ L, com preparação de amostras em operações por controle remoto ou em caixas de luvas, demonstrando-se, dessa forma, a viabilidade do método para o controle de processo de tratamento de combustível irradiado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADLER, I. & AXELROD, J.M. Determination of thorium by fluorescent x-ray spectrometry. Anal. Chem., 27(6):1002-3, 1955.
2. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1978. (IEA-Inf-60).
3. BAECKMANN, A.V. Determination of actinide elements by x-ray analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear fuels. Vienna, 1972. p. 33-44.
4. BAUMGARTNER, F. The chemistry of nuclear fuel reprocessing. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1973. (ORNL-4628).
5. BERTIN, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York, N.Y., Plenum, 1970.
6. BIRKS, L.S. & BROOKS, E.J. Analysis of uranium solutions by x-ray fluorescence. Anal. Chem., 23(5):707-9, 1951.
7. BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRUN, L.; HOLSER, S.; MADJAR, J.B.; RETHY, B. Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, 1961. (LPO-2).
8. COHEN, V.H.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F., ARAUJO, J.A. Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X à determinação

- de urânio. In: ACIESP: 10^o simpósio anual do ... realizado em São Paulo, 06-08 novembro, 1985, v.1: química dos lantanídeos e actinídeos. São Paulo, 1986. p. 209-23.
9. CULLEN, T.J. X-ray method for the analysis of solutions. Dev. Appl. Spectrosc., 8:76-88, 1969.
 10. DIAZ GUERRA, J.P. Estudio de um método de fluorescência de raios-x em capa delgada para la determinacion del uranio en soluciones de baja actividad. Madrid. Junta de Energia Nuclear, 1980. (JEN 466).
 11. ERTEL, D. Simultaneous determination of uranium and plutonium in inactive purex process solutions by x-ray fluorescence. J. Radional. Chem., 2:205-9, 1969.
 12. ERTEL, D. & WETTSTEIN, W. Simultaneous determination of uranium and plutonium in solutions of irradiated fast breeder fueled by x-ray spectrometry. Oak Ridge. Oak Ridge National Laboratory, 1978. (ORNL-tr-4606).
 13. FLAGG, J.F., ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic, 1961.
 14. FLANARY, J.R. A solvent extraction process for the separation of uranium and plutonium from fission products by tributyl phosphate. Progr. Nucl. Energy, Ser. 3: Process Chem., 1:195-211, 1956.
 15. FLANARY, J.R. Solvent extraction separation of uranium and plutonium

- from fission products by means of tributyl phosphate. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 1st international conference on ... held in Geneva. 8-20 August, 1955, v.9: reactor technology and chemical processing. New York, N.Y., 1956. p.528-31.
16. GAVRISH, A.A.; LAPITSKAYA, T.S.; ZAKHAROVA, L.; SHAKH, G.E.; LOBANOV, F.I.; SPITSYN, V.I. X-ray fluorescence determination of uranium in solution. Sov. Radiochem. 21(2):175-9, 1979.
 17. GUN, E.L. X-ray fluorescent intensity of elements evaporated from solution onto thin film. Anal. Chem. 33:521-7, 1961.
 18. IRISH, E.R. & REAS, W.H. The purex process: a solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. Richland, WA, Hanford Atomic Products Operation, Apr. 1957. (HW-49483A).
 19. KARAMANOVA, J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in x-ray analysis. J. Radional. Chem. 57(2):473-9, 1980.
 20. KIERZEK, J. & PARUS, J.L. Rapid method of uranium determination in solutions based on x-ray fluorescence and absorption. J. Radional. Chem., 24:73-84, 1975.
 21. KOFOED, R.J. Plutonium oxidation-reduction titrations. Richland, WA, Hanford Atomic Products Operation, Dec. 1963. (HW-53368-Sup. 1).

22. KOFOED JR., R.J. Radioactive materials: analysis by x-ray fluorescence spectrometry. In: CLARCK, G.L. The encyclopedia of x-ray analysis and gamma rays. New York, N.Y., Reinhold, 1963. p. 889-91.
23. KUHN, E.; DERON, S.; AIGNER, H.; ZOIGNER, A. Destructive analysis of safeguarded material. 2. The NBL potentiometric titration of uranium. Vienna, IAEA, Safeguards Analytical Laboratory, Jul. 1979. (IAEA/RL/62).
24. LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, N.Y., Gordon and Breach, 1967.
25. MILLER, A.G. Analytical utility of the M series x-ray emission lines applied uranium, neptunium, plutonium and americium. Anal. Chem., 48(1):176-8, 1976.
26. MULLER, E.A.W. Wave length and angle tables for x-ray spectra analysis. Karlsruhe, Siemens and Halske, 1960.
27. MULLER, J.I.; SCOTTI, V.G.; LITTLE, J.J. Fluorescent x-ray analysis of highly radioactive samples. Adv. X-Ray Anal., 2:157-66, 1958.
28. MURATA, M. & MUROKADO, K. A formed filter paper medium for microdroplet analysis of liquid samples by x-ray fluorescent spectrometry. X-Ray Spectrom., 11(4):159-63, 1982.
29. PELLA, P.A. & BAECKMANN, A.V. The x-ray spectrometric determination of uranium and plutonium in solutions by fluorescent

- x-ray spectrometry. Anal. Chem., 27(12):1875-8, 1955.
30. PISH, G. & HUFFMANN, H A. Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent x-ray spectrometry. Anal. Chem., 27(12):1875-8, 1955.
 31. PUREX technical manual. Richland, WA, Hanford Atomic Products Operation. Mar. 1955. (HW-31000).
 32. SOUSSELIER. Y. Cout de transport des combustibles irradiés et cout d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiés. Paris, Commissariat à l'Energie Atomique. 1964. (CEA-R-2669).
 33. STOECKER. W.C. & McBRIDE. C.H. X-ray spectrographic determination of thorium in uranium ore concentrates. Anal. Chem., 33(12):1709-13. 1961.
 34. STOLLER. S.M.& RICHARDS. R.B., ed. Reactor handbook. v.2: fuel reprocessing. 2.ed. New York. N.Y., Interscience. 1961.
 35. TURNLEY, W.S. X-ray fluorescence analysis of plutonium. Talanta, 6:189-95. 1960.
 36. WAPPER, B.G. Determinacion de uranio y torio en minerales y soluciones por fluorescencia de rayos-x. Anal. Asoc. Quim. Argent., 50:97-110, 1962.

37. WOLTERMANN, H.A.; ECKSTEIN, R.R.; RELKING, P.L.; TONES, S.A. Determination of thorium in plutonium by x-ray spectrometry. J. Nucl. Mater., 54:117-20, 1974.
38. YAMAURA, M. Determinação de tório em soluções do processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-x. São Paulo, 1982. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
39. YAMAURA, M.; GONÇALVES, M.A.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, B.F. Técnicas de eletrodeposição e evaporação aplicadas à preparação de fontes do ^{239}Pu . Determinação por espectrometria alfa. In: ACIESP: 14. simpósio anual do ... realizado em São Paulo, 09-13 outubro, 1989, v.2: química dos lantanídeos e actinídeos. São Paulo, 1990. p. 249-64.