

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE URÂNIO E DE PLUTÔNIO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

VICTOR HAIM COHEN
HARKO TAMURA MATSUDA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - IPEN-CNEN/SP

RESUMO

O método baseia-se na medida de intensidades das linhas $L\alpha_1$ dos elementos. Utilizaram-se as técnicas de preparação de amostra em camada fina e evaporação. Verificou-se que até a relação U/Pu=80, os dois elementos podem ser analisados simultaneamente. 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.

INTRODUÇÃO

O objetivo principal do reprocessamento é o de recuperar os produtos físséis e férteis não consumidos ou gerados durante a operação do reator, separando-os dos produtos de fissão.

A alta atividade beta-gama e a elevada radiotoxicidade provenientes, respectivamente, dos produtos de fissão e de alguns emissores alfa, requerem a escolha de métodos analíticos que evitem ao máximo as separações químicas e utilizem o mínimo possível de volume de amostra. Outro aspecto importante a considerar na escolha do método analítico é a viabilidade da operação por controle remoto ou em caixa de luvas.

Dentre os métodos analíticos, destaca-se a espectrometria de fluorescência de raios-X, amplamente utilizado na determinação de metais em diversas áreas, inclusive na nuclear (1,5,6).

O objetivo deste trabalho é o de apresentar um método para a determinação simultânea de actínídeos 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 o urânio e plutônio, visando sua aplicação ao controle de processo de tratamento de combustíveis irradiados.

PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se um espectrômetro de raios-X sequencial, modelo SRS-1, com anticatodo de tungstênio AG-W-61, gerador de alta voltagem KRISTALLOFLEX-4 operando a 50KV e 50mA, cristal analisador de $LiF(100)$ com distância interplanar (2d) de $4,028\text{Å}$, detector de cintilação de $NaI(Tl)$ e um analisador de pulsos monocanal com abertura de janela de 1,1V e linha de base de 0,6V, marca SIEMENS.

A técnica de preparação de amostra em camada fina (3,5,7) consiste na deposição de uma alíquota em um material suporte, de tal forma a se obter uma distribuição homogênea. Esta técnica apresenta a vantagem de reduzir ou eliminar os efeitos de absorção e/ou intensificação causados pela matriz, além de utilizar

volumes mínimos, condição favorável quando do manuseio de soluções radioativas.

A utilização de padrão interno constitui um processo eficaz para compensar efeitos como variações na tensão e corrente do espectrômetro, distribuição irregular da solução e pequenos erros de pipetagem que podem afetar a precisão da medida.

Escolheu-se o tório como padrão interno por ser um elemento ausente nas soluções de urânio irradiado, ser solúvel e estável em soluções nítricas e orgânicas constituídas por TBP/n-dodecano e apresentar linhas características próximas aos elementos de interesse.

Na seleção das linhas analíticas, consideraram-se as linhas características de maior intensidade que não sofrem interferência de outras linhas, como mostra a Figura 1.

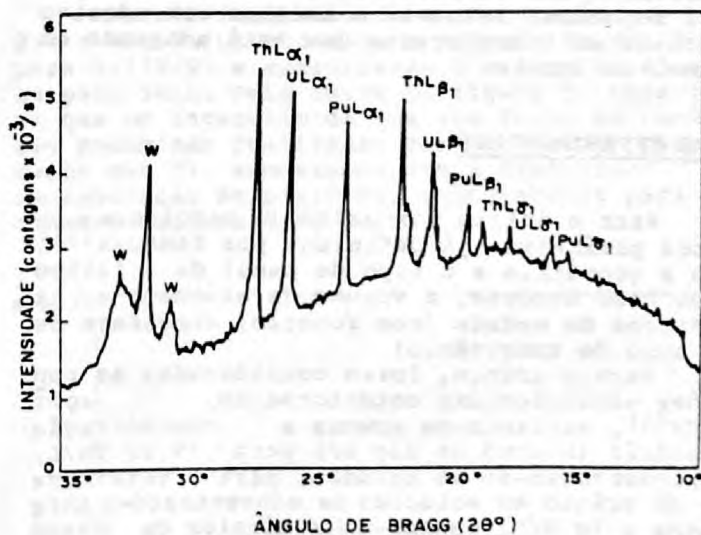


FIG. 1 - ESPECTRO DE RAIOS-X FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO CONTENDO NITRATOS DE TÓRIO, URÂNIO E PLUTÔNIO. (CRISTAL ANALISADOR: $LiF(100)$; TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50KV e 50 mA; $[Pu]=9,8\text{g/L}$; $[Th]=16,5\text{g/L}$; $[U]=13,0\text{g/L}$).

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

$$\begin{aligned} UL\alpha_1 &= 26,125^\circ & ThL\alpha_1 &= 27,465^\circ \\ PUL\alpha_1 &= 24,890^\circ \end{aligned}$$

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 existente entre a radiação de fundo da linha analítica e a radiação de fundo do ângulo adjacente 2θ .

Escolheu-se como ângulo adjacente a linha Ly_{01} do chumbo correspondente ao valor de $24,07^\circ$.

A solução estoque de plutônio foi preparada a partir da dissolução do sal de sulfato de plutônio tetra-hidratado (padrão NBS) com ácido sulfúrico. A solução foi padronizada segundo o método de KOFOED⁽⁹⁾ que se baseia na redução do plutônio a plutônio (III) com uma solução de $TiCl_3$, oxidação do excesso de Ti^{3+} e titulação potenciométrica do $Pu(III)$ com uma solução de sulfato cérico, usando um eletrodo de platina. As demais soluções foram preparadas por diluição da solução estoque.

O procedimento para análise dependeu do método de preparação utilizado.

No método de preparação de amostra em papel de filtro, com uso de padrão interno, fez-se uma diluição da solução análise com a solução do padrão interno em uma relação volumétrica conhecida; retirou-se uma alíquota definida dessa solução e depositou-se em um disco de papel de filtro fixo em um adesivo de poliéster que está adaptado em um anel de lucite. Nas amostras contendo plutônio, colocou-se uma tampa de lucite.

No método de preparação de amostra por evaporação, depositou-se uma alíquota definida da solução de análise sobre um disco de aço-inoxidável; evaporou-se, lentamente, até secar sob uma lâmpada infra-vermelha; calcinou-se a amostra a uma temperatura de $400-500^\circ C$, por 30-50 segundos; selou-se a amostra com adesivo de poliéster transparente que está adaptado em um anel de lucite.

DADOS EXPERIMENTAIS

Para o início dos estudos, mantiveram-se certos parâmetros já definidos por YAMAURA⁽¹¹⁾, 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).

Para o urânio, foram consideradas as condições estabelecidas anteriormente, por COHEN⁽⁴⁾, variando-se apenas a concentração do padrão interno de 23g U/L para 19,0g Th/L. Complementaram-se os estudos, para determinação de urânio em soluções de concentrações inferiores a 1g U/L, usando-se a técnica da evaporação e calcinação.

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.

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 2. No intervalo de 0,5 a 1,0g U/L, o desvio padrão é inferior a 4% podendo-se analisar solução de 0,05g U/L com desvio padrão de 13%.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram as curvas de calibração em fase aquosa nos intervalos de 10 a 130g U/L, 0,6 a 10g U/L e 0,05 a 1g U/L.

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 6 e 7.

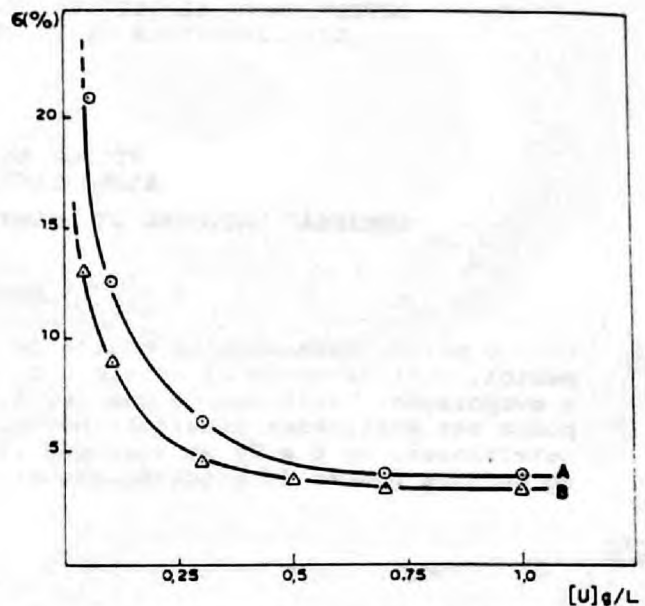


FIG. 2 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM DISCO DE AÇO INOXIDÁVEL. (CURVA A = 100 μ L; CURVA B = 200 μ L).

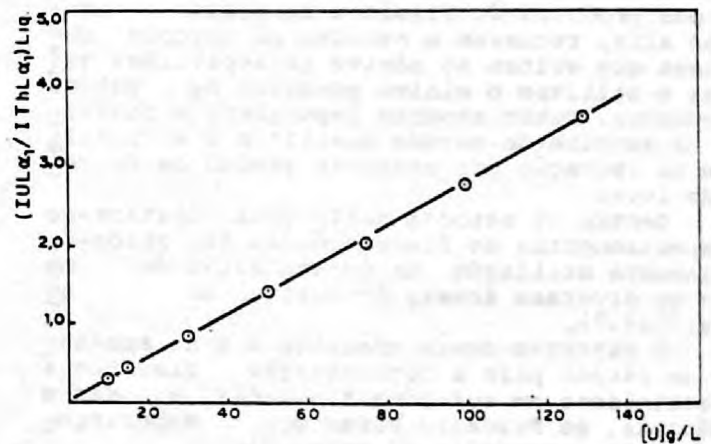


FIG. 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 10g/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1 V/V; I_{Th} = 19,0 g/L; $VOL_{ALIQ.}$ = 25 μ L; $t_{CTG.}$ = 10 s).

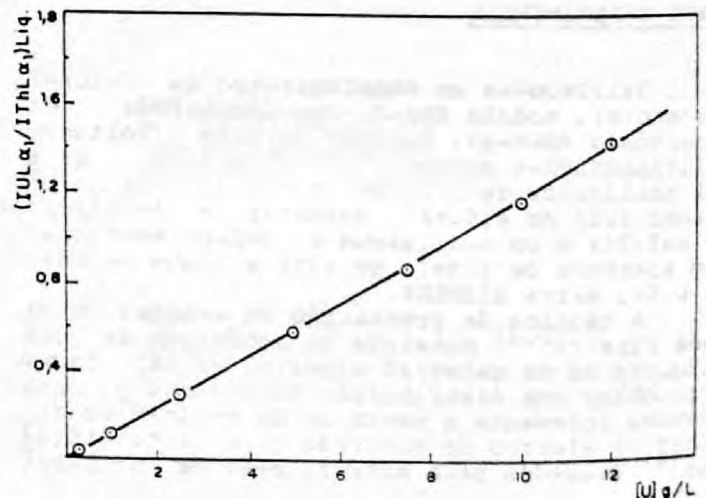


FIG. 4 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,3 E 12,0 g/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1 V/V; I_{Th} = 19,0 g/L; $VOL_{ALIQ.}$ = 50 μ L; $t_{CTG.}$ = 10 s).

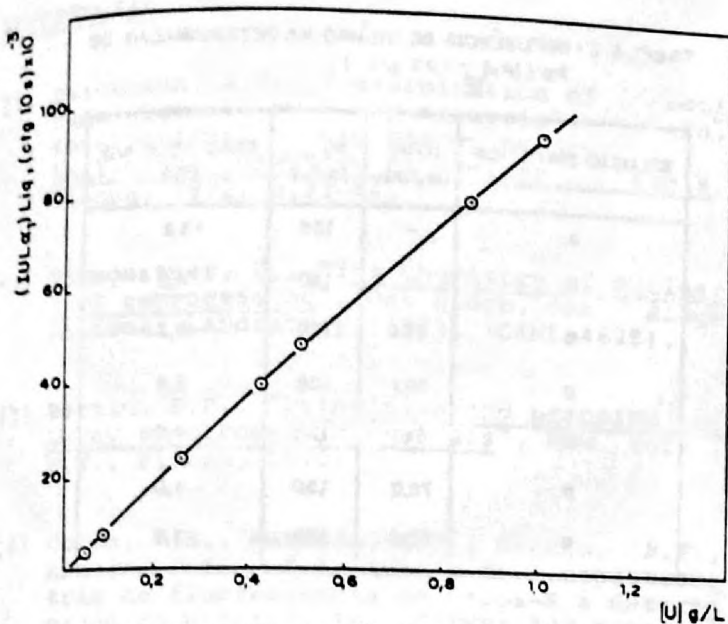


FIG. 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES INFERIORES A 1,0 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA POR EVAPORAÇÃO. (VOL. ALIQ. = 25 μL ; CTG. = 10 s).

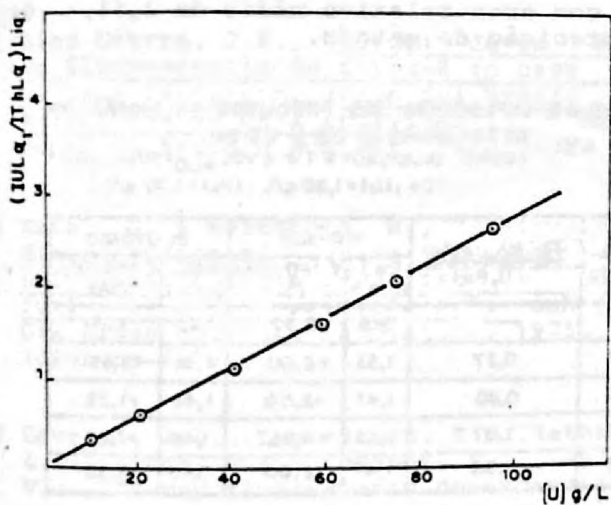


FIG. 6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUÍDA DE TBP 30% n-DODECANO (V/V), CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 10 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO=1:1 V/V; [Th]=19 gU/L; V ALIQ. = 25 μL ; CTG. = 10 s).

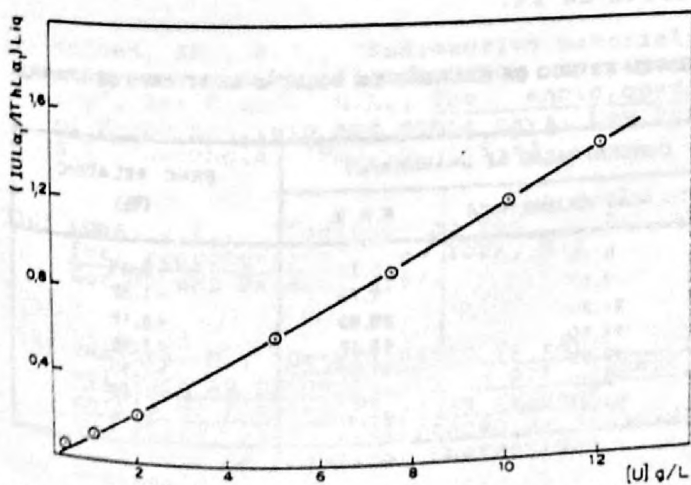


FIG. 7 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE URÂNIO EM FASE ORGÂNICA CONSTITUÍDA DE TBP 30% n-DODECANO (V/V), PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,3 e 12,0 gU/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO=4:1 V/V; [Th]=19,0 g/L V ALIQ. = 50 μL ; CTG. = 10 s).

Mantendo-se os parâmetros estudados para o urânio: diâmetro de papel de filtro em 20mm, diluição da amostra com solução do padrão in terno de 1:1 (V/V), volume de alíquota de 25 μL, realizaram-se estudos para a determinação de plutônio, no intervalo de 1 a 20g Pu/L. A curva da Figura 8 mostra que neste intervalo, as análises são realizadas com precisão da ordem de 3% para concentrações superiores a 10g Pu/L aumentando com a diminuição da concentração de plutônio, atingindo 15% para 1g Pu/L.

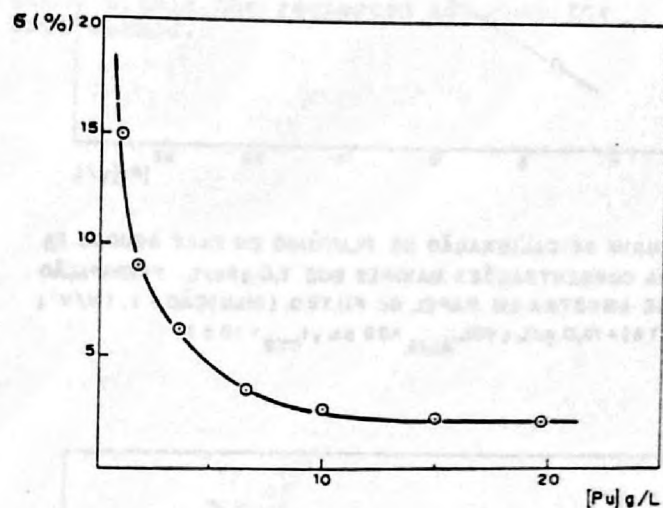


FIG. 8 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO=1:1 V/V; VOL. ALIQ. = 25 μL ; [Th] = 19,0 g/L).

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 μL. Pela curva da Figura 9 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 7% para a concentração de 0,6g Pu/L.

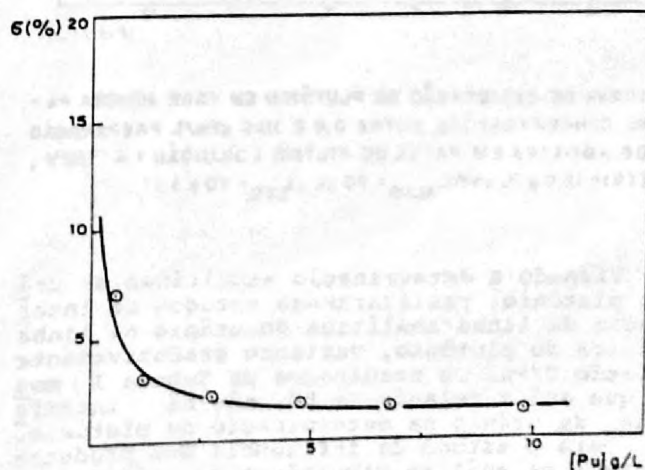


FIG. 9 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1 V/V ; VOL. ALIQ. = 50 μL ; [Th] = 19,0 g/L).

As Figuras 10 e 11 mostram as curvas de calibração do plutônio nos intervalos de 7 a 20g Pu/L e 0,6 a 10g Pu/L, respectivamente.

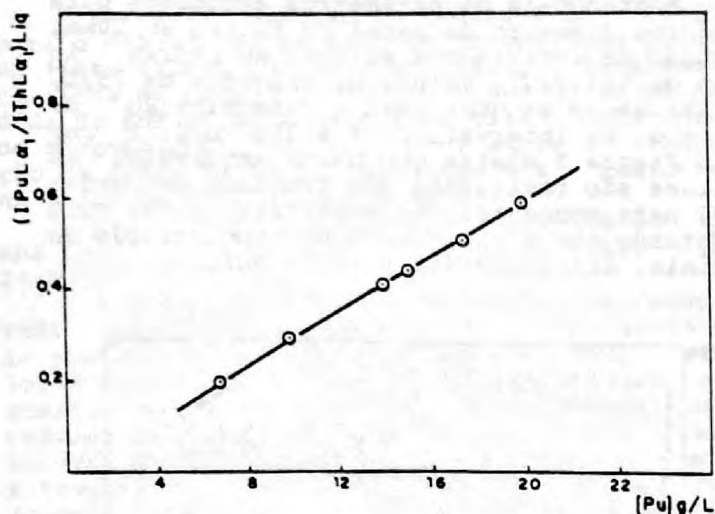


FIG. 10 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES MAIORES QUE 7,0 gPu/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 1:1V/V; [TH] = 19,0 g/L; VOL. ALIQ. = 25 μL; t_{CTG} = 10 s).

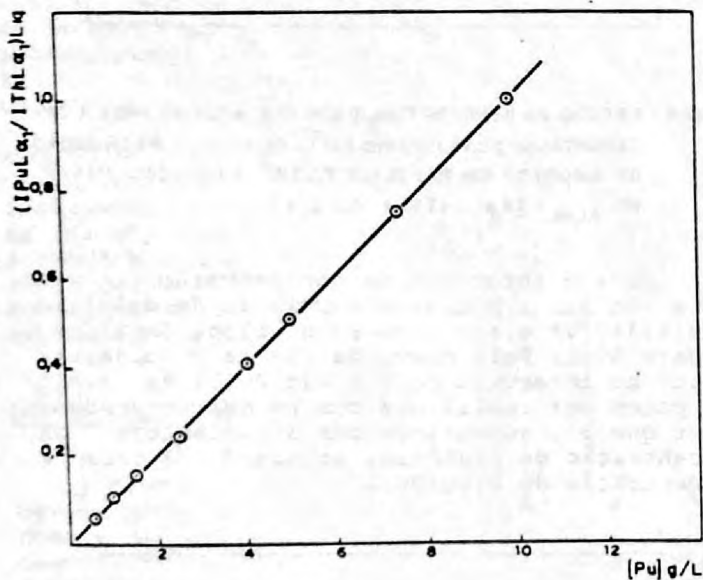


FIG. 11 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PLUTÔNIO EM FASE AQUOSA PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,8 E 10,0 gPu/L. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA EM PAPEL DE FILTRO. (DILUIÇÃO = 4:1V/V; [TH] = 19,0 g/L; VOL. ALIQ. = 50 μL; t_{CTG} = 10 s).

Visando a determinação simultânea de urânio e plutônio, realizaram-se estudos de interferência da linha analítica do urânio na linha analítica do plutônio, variando gradativamente a relação U/Pu. Os resultados da Tabela I mostram que até a relação de 80, não há interferência de urânio na determinação de plutônio.

Para o estudo da influência dos produtos de fissão na análise simultânea de urânio e plutônio, considerou-se a composição aproximada de um combustível irradiado padrão⁽²⁾ (reator: água pressurizada - PWR; queima de 33000 MWD/t; fluxo térmico $3,2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ e um período de desativação de dois anos).

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

TABELA I - INFLUÊNCIA DO URÂNIO NA DETERMINAÇÃO DE Pu ($[Pu]_{\text{ad}} = 1,25 \text{ g/L}$).

| SOLUÇÃO SINTÉTICA | U/Pu (m/m) | Pu enc. (g/L) | ERRO RELATIVO (%) |
|-------------------|------------|---------------|-------------------|
| A | - | 129 | +3,2 |
| B | 1 | 130 | 4,0 |
| C | 25,6 | 129 | 3,2 |
| D | 50,1 | 128 | 2,4 |
| E | 61,0 | 130 | 4,0 |
| F | 72,0 | 130 | 4,0 |
| G | 80,0 | 129 | 3,2 |

Os estudos realizados (Tabela II), 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.

TABELA II - INFLUÊNCIA DOS PRODUTOS DE FISSÃO NA DETERMINAÇÃO DE U DE Pu.

(COND.: DILUIÇÃO = 4:1V/V; VOL. ALIQ. = 50 μL; t_{CTG} = 10 s; [U] = 1,50 g/L; [Pu] = 1,50 g/L).

| SOL. SINT. | [Zr, Mo, Cs, Ru] [U, Pu] | URÂNIO | | PLUTÔNIO | |
|------------|--------------------------|------------|---------------|------------|---------------|
| | | ENC. (g/L) | ERRO REL. (%) | ENC. (g/L) | ERRO REL. (%) |
| 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 |

Avaliou-se a exatidão do método para urânio comparando-se os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação, segundo o método modificado de Davis-Gray⁽¹⁰⁾. Os resultados encontram-se na Tabela III, onde pode-se observar um erro relativo da ordem de 2%.

TABELA III - ESTUDO DA EXATIDÃO EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE URÂNIO.

| CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO(g/L) | | ERRO RELATIVO (%) |
|-----------------------------|----------|-------------------|
| TITULAÇÃO VOLUMÉTRICA | 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 |

CONCLUSÃO

O método proposto mostrou ser rápido, preciso e adaptável à operações a distância, podendo ser utilizado para controle de processo no reprocessamento.

REFERÊNCIAS

- [1] Baeckmann, A.V., "Determination of actinide elements by X-ray analysis", International Atomic Energy Agency, Analytical chemistry of nuclear fuels. Vienna, 1972, p.33-44.
- [2] Baumgärtner, F., "The chemistry of nuclear fuel reprocessing", Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1973, (ORNL-4628).
- [3] Bertin, E.P., "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis", New York, N.Y., Plenum, 1970.
- [4] 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: 10º simpósio anual do ... realizado em Sao Paulo, 06-08 novembro, 1985, v. 1: química dos lantanídeos e actinídeos, Sao Paulo, 1986, p.209-23.
- [5] Diaz Guerra, J.P., "Estudio de um método de fluorescencia de rayos-X em capa delgada para la determinacion del uranio en soluciones de baja actividad", Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1980, (JEN 466).
- [6] Ertel, D. & Wettstein, W., "Simultaneous determination of uranium and plutonium in solutions of irradiated fast breeder fuel by X-ray spectrometry", Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1978, (ORNL-tr-4606).
- [7] Gavrish, A.A., Lapitskaya, T.S., Zakharova, L.I., Shakh, G.E., Lobanov, F.I., Spitsyn, V.I., "X-ray fluorescence determination of uranium in solution", Sov. Radiochem., 21 (2):175-9, 1979.
- [8] Gun, E.L., "X-ray fluorescent intensity of elements evaporated from solution onto thin film", Anal. Chem., 33:521-7, 1961.
- [9] 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.
- [10] Long, J.T., "Engineering for nuclear fuel reprocessing", New York, N.Y., Gordon and Breach, 1967.
- [11] Yamaura, M., "Determinação de tório em soluções do processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-X", Sao Paulo, 1982, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

termination of uranium and plutonium in simulated Purex Process solutions is described. The method is accomplished by intensity measurements of the L_α 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. Uranium and plutonium do not reciprocally interfere with one another until U/Pu = 80 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.

SUMMARY

The X-ray spectrometric simultaneous de