

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE URÂNIO E PLUTÔNIO EM COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS

JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS
CLAUDIO RODRIGUES
IPEN/CNEN/SP

RESUMO

A determinação da concentração e composição isotópica de urânio e plutônio em combustíveis nucleares irradiados foi obtida por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa. O método envolve a adição a amostra de uma solução mista de traçadores (^{233}U e ^{242}Pu), separação química do urânio e plutônio, por meio da técnica de troca iônica e sua análise isotópica por espectrometria de massa.

INTRODUÇÃO

Quando um combustível é irradiado em um reator nuclear, a abundância isotópica dos elementos pesados muda como resultado das reações nucleares de captura de neutrons e fissão.

Medidas de queima do combustível, contabilidade do material físsil e fértil, desenvolvimento de novos combustíveis e salvaguardas do material nuclear são algumas das áreas onde o conhecimento das concentrações isotópicas destes elementos são de grande importância.

A escolha de um procedimento para determinação da concentração de urânio e plutônio em combustíveis nucleares irradiados deve considerar, entre outros, a precisão exigida, a alta atividade das amostras e a necessidade de manipulação e transporte das mesmas.

Uma das técnicas de maior emprego nesta área é a diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa. Sua utilização tem a vantagem de não exigir procedimentos de separação química quantitativas, alta sensibilidade e precisão e permitir a determinação simultânea da concentração e composição isotópica dos elementos de interesse.

TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA APLICADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA

A determinação da concentração de um elemento por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa baseia-se na medida da variação da composição isotópica deste elemento antes e depois da adição de quantidade conhecida de traçadores isotópicos com composição isotópica bem definida (1).

Um procedimento usual para utilização desta técnica envolve as seguintes etapas: obtenção e preparação de uma solução representativa da amostra a ser analisada, adição a amostra, com base em peso, de quantidade conhecida de solução traçadora, tratamento químico adequado das soluções amostra, traçadora e mistura (de modo a obter-se identidade química entre todos os átomos dos elementos de interesse), separação química não quantitativa, análise isotópica por espectrometria de massa do elemento de interesse nas soluções amostra, traçadora e mistura, cálculo das concentrações por meio

da seguinte fórmula (2).

$$C_E^A = \frac{C_K^T}{F_i^a} \frac{M_C}{M_a} \left| \frac{M_{ik} - T_{ik}}{1 - (M_{ik}/A_{ik})} \right|$$

onde :

equação 1

C_E^A = concentração do elemento de interesse na amostra em átomos/grama de amostra.

C_K^T = número de átomos do isotópico k na solução traçadora.

M_a , M_c = massa das alíquotas da solução amostra e solução traçadora respectivamente.

M_{ik} , T_{ik} , A_{ik} = razão entre as abundâncias isotópicas entre os nuclídeos i e k na solução mistura, traçadora e amostra.

F_i^a = fração atômica do isótopo i na amostra dada por :

$$F_i^a = A_{ii} / (A_{ai} + A_{bi} + A_{ci} + A_{ni}) \text{ equação 2}$$

onde os índices a, b, i, n referem-se aos isótopos do elemento de interesse e A_{ai} , A_{bi} , A_{ci} , A_{ni} as razões entre as abundâncias isotópicas de cada isótopo e o isótopo "i" do elemento de interesse.

A calibração da solução traçadora pode também ser obtida por meio da técnica de diluição isotópica utilizando-se como traçadores, de padrões isotópicos quimicamente puros, com composição isotópica bem definida. Neste caso a equação

ção utilizada é :

$$C_i^T = C_K^P \frac{M_P}{M_t} \left| \frac{M_{iK}^{cal} - P_{iK}}{1 - M_{iK}^{cal} / T_{iK}} \right| \text{ equação 3}$$

onde :

M_t, M_P - massa das alíquotas das soluções traçadora e padrão respectivamente.

$M_{iK}^{cal}, P_{iK}, T_{iK}$ - razão das abundâncias isotópicas dos isótopos i e k nas soluções mistura, padrão e traçadora.

C_i^T = concentração do isótopo i na solução traçadora.

C_K^P - concentração do isótopo k na solução padrão dada por :

$$C_K^P = \frac{M_P}{M_S} \frac{F_K^P}{F_{AP}^X} \times f \times 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ equação 4}$$

onde :

M_P = massa de padrão na solução.

M_S = massa total da solução.

F_{AP}^X = peso atômico do elemento de interesse (X) no padrão.

f = fator de conversão de massa.

$6,0221 \cdot 10^{23}$ - constante de Avogrado

F_K^P = fração atômica do isótopo k na solução padrão.

PARTE EXPERIMENTAL

Para execução do trabalho foi construído um laboratório (2) segundo normas da Agência Internacional de Energia Atômica (3) o qual depois de concluído recebeu parecer favorável a seu funcionamento pelo serviço de Proteção Radiológica do IPEN (4).

A amostra utilizada foi doada ao IPEN pelo Institute for Transuranium Elements, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Alemanha, no âmbito do Acordo de Cooperação na Área Nuclear Brasil-Alemanha. Segundo certificado, era constituída de cerca de 1mg de material radioativo (UO₂) com 0,7mg de urânio e uma razão U/PU=130.

A amostra foi dissolvida numa solução com 2,5 mL HNO₃ 8M + 0,2 mL HF 0,05M. A solução resultante foi dividida em 2 alíquotas. A primeira delas, com 1,23 235 gramas de solução, denominou-se solução amostra. A segunda, com 1,30748 gramas de solução, denominou-se solução mistura a qual foi adicionada 0,14611 gramas de solução traçadora mista contendo $(6,137 \pm 0,007) \times 10^{18}$ átomos ²³³U/grama de solução e $(2,173 \pm 0,018) \times 10^{16}$ átomos de ²⁴²Pu/grama de solução.

A calibração da solução traçadora foi também obtida por meio da técnica de diluição isó-

tópica aplicada a espectrometria de massa utilizando-se de uma solução padrão preparada a partir de U₃O₈ padrão NBS-SRM 950a e do padrão de Pu(SO₄)₂ · 4H₂O NBS-SRM-948 (2).

As análises isotópicas foram realizadas com um espectrômetro de massa termoiônico Varian-Mat TH-5 com setor magnético variável de 0 a 13,4 kgauss. A fonte de íons utilizada foi do tipo filamento duplo de rênio.

As amostras foram depositadas nos filamentos em meio HNO₃ 0,05M. Nas frações contendo urânio foram medidas as razões isotópicas ²³⁴U/²³⁸U, ²³⁵U/²³⁸U, e ²³⁶U/²³⁸U. Para fração que se origina da solução mistura a razão de interesse para os cálculos foi ²³³U/²³⁸U. Para fração contendo plutônio na solução amostra são determinadas as razões ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, ²⁴²Pu/²³⁹Pu, na fração proveniente da solução, mistura é determinada a razão ²³⁹Pu/²⁴²Pu. Cada análise consistiu em 3 varreduras com dez medidas de razões isotópicas cada.

PROCEDIMENTO DE SEPARAÇÃO QUÍMICA DE URÂNIO E PLUTÔNIO

O método baseia-se no fato de que em solução moderadas de HNO₃ os nitratos complexos de plutônio tetravalente (Pu(NO₃)₆)²⁻ são muito mais fortemente absorvidos por resinas aniônicas fortes do que os nitratos complexos de urânio hexavalente UO₂(NO₃)₃⁻, UO₂(NO₃)₄²⁻ enquanto que outros íons metálicos, i.e., produtos de fissão, permanecem na forma catiônica sem serem absorvidos (5).

Dessa forma, após a dissolução, a amostra sofreu um processo de redução-oxidação com NH₂OH.HCl 2M e HNO₃ 8M/Δ de modo a obter-se o urânio no estado hexavalente e plutônio no estado tetravalente. Os elementos de interesse foram separados dos demais actínides e produtos de fissão percolando-se a solução amostra em HNO₃ 8M através de coluna troca iônica contendo resina aniônica forte, Bio-Rad Ag 1 X 8 200-400 mesh, previamente condicionada em HNO₃ 8M. O urânio em excesso e produtos de fissão foram eliminados por meio de sucessivas lavagens da resina com HNO₃ 8M recolhendo-se algumas frações para análise isotópica do urânio. A fração contendo plutônio foi obtida pela passagem na resina de HNO₃ 0,35M desprezando-se as primeiras frações de lavagem (Figura 1).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O laboratório para manipulação de amostras irradiadas da Supervisão de Processos Químicos entrou em funcionamento em outubro de 1981 após um ano de testes a frio em amostras simuladas. Desde então tem sido utilizado pelo Grupo de Caracterização Isotópica para manipulação de amostras radioativas tendo participado do programa "The IDA Measurement Evaluation on Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis of Uranium and Plutonium" (6) em que foram analisadas amostras reais e sintéticas de combustíveis nucleares irradiados.

De modo a estudar-se o comportamento do urânio e plutônio no sistema adotado levantou-se a curva de eluição de ambos os elementos utilizando-se de uma amostra simulada em que a razão ²³³U/²⁴²Pu = 100 e medindo-se a distribuição de ambos os elementos no eluído por meio da atividade alfa nas regiões correspondentes as energias 4,824 MeV (²³³U) e 4,901 MeV (²⁴²Pu) (Figura 2).

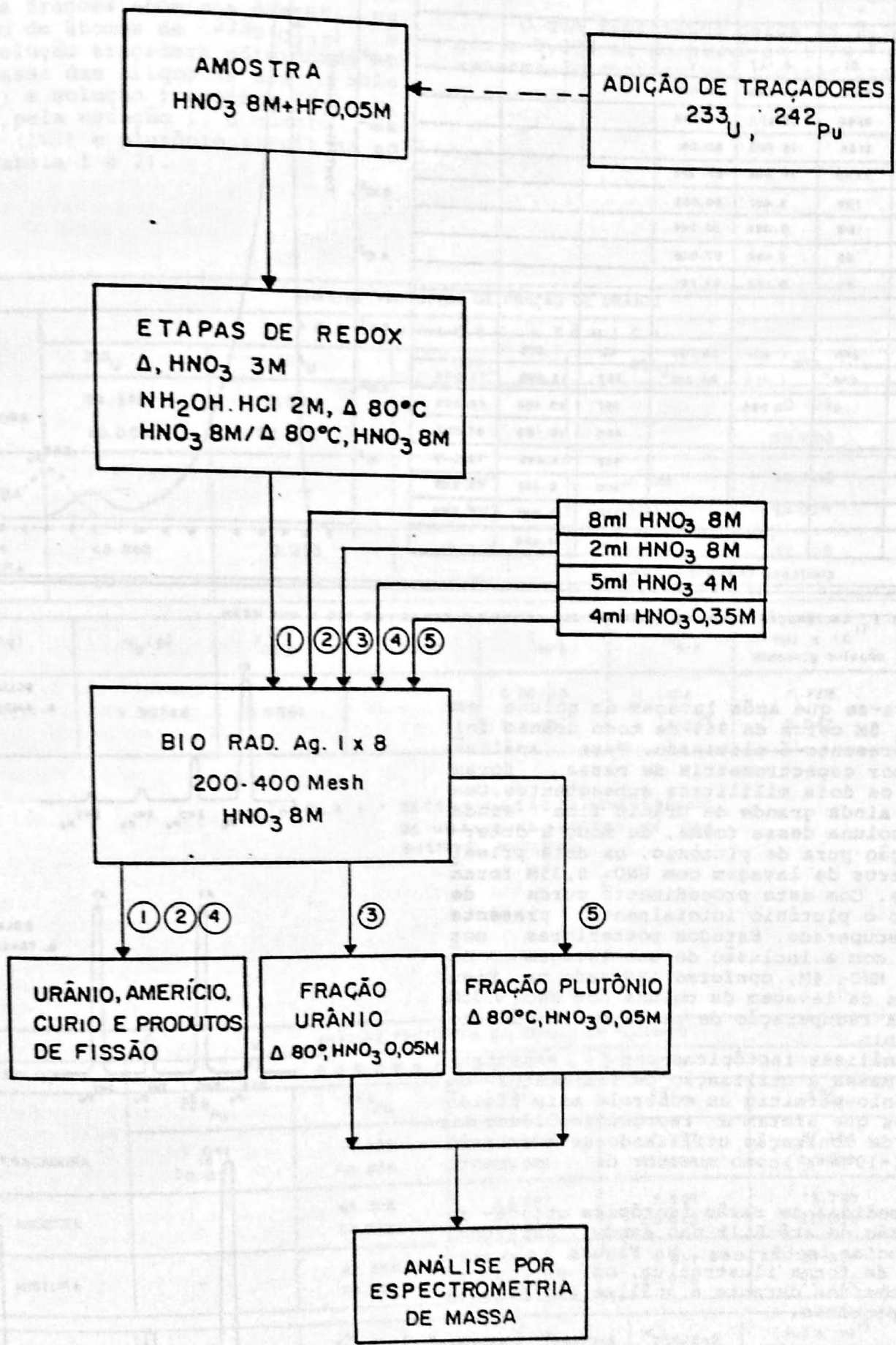


FIG. 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA SEPARAÇÃO QUÍMICA DE URÂNIO E PLUTÔNIO

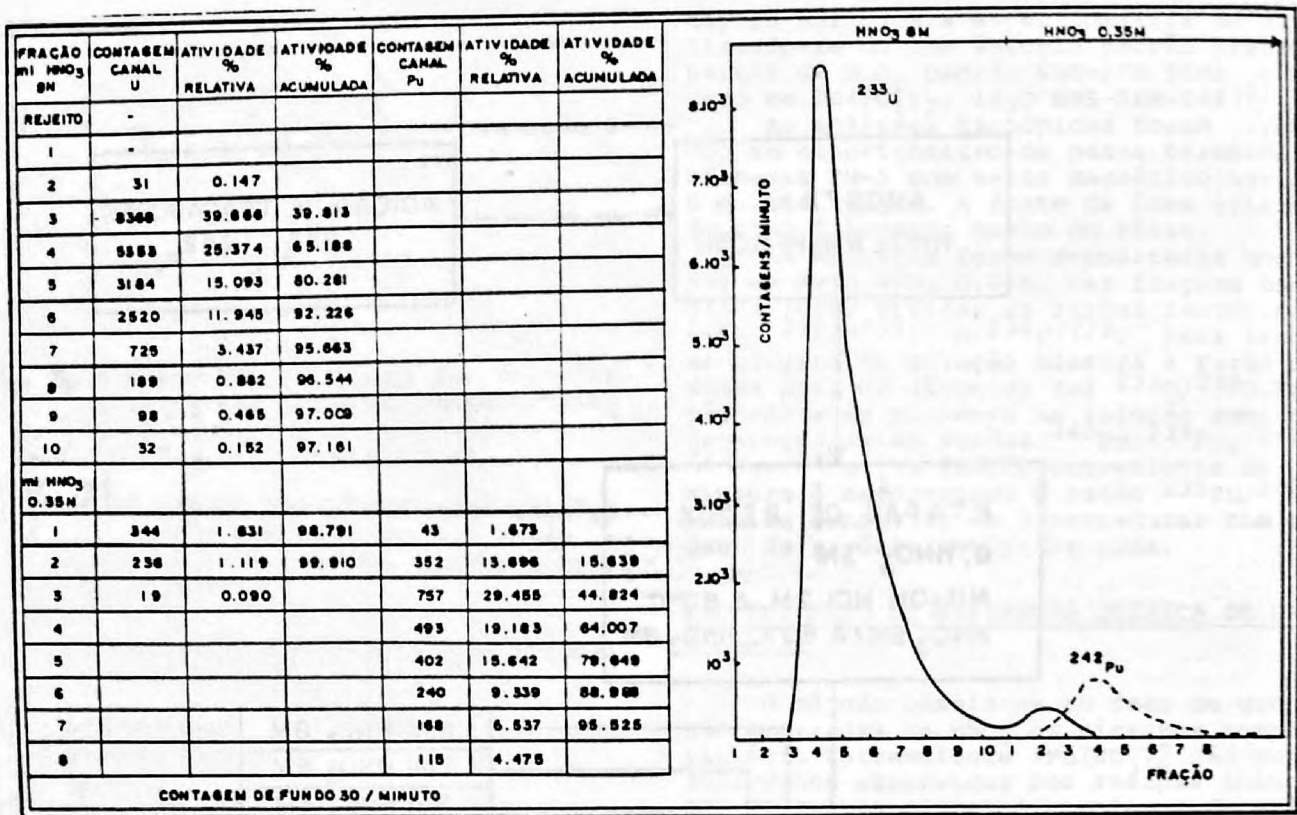


FIG. 2 - CALIBRAÇÃO DA COLUNA CARRREGADA COM RESINA BIO-RAD AG 1 E 8 200 A 400 MESH

Observa-se que após lavagem da coluna em 8mL de HNO₃ 8M cerca de 96% de todo urânio inicialmente presente é eliminado. Para análise isotópica por espectrometria de massa foram recolhidos os dois mililitros subseqüentes. Uma quantidade ainda grande de urânio fica ainda retido na coluna dessa forma, de modo a obter-se uma fração pura de plutônio, os dois primeiros mililitros de lavagem com HNO₃ 0,35M foram desprezados. Com este procedimento cerca de 85% de todo o plutônio inicialmente presente pode ser recuperado. Estudos posteriores mostraram que com a inclusão de uma lavagem da coluna com HNO₃ 4M, conforme indicado na Figura 1, antes da lavagem da coluna com HNO₃ 0,35M permite uma recuperação de cerca de 98% de todo o plutônio.

Nas análises isotópicas por espectrometria de massa a utilização de filamentos duplos de rênio permitiu um controle mais rígido dos fatores que afetam a reprodutibilidade das condições de ionização utilizando-se a emissão de ¹⁸⁵Re (=10⁻¹⁴A) como monitor de corrente iônica.

Nas medidas de razão isotópica obteve-se uma precisão de até 0,1% não sendo observada interferências isobáricas. Na Figura 3 são apresentadas, de forma ilustrativa, os espectros de massa obtidos durante a análise das frações contendo plutônio.

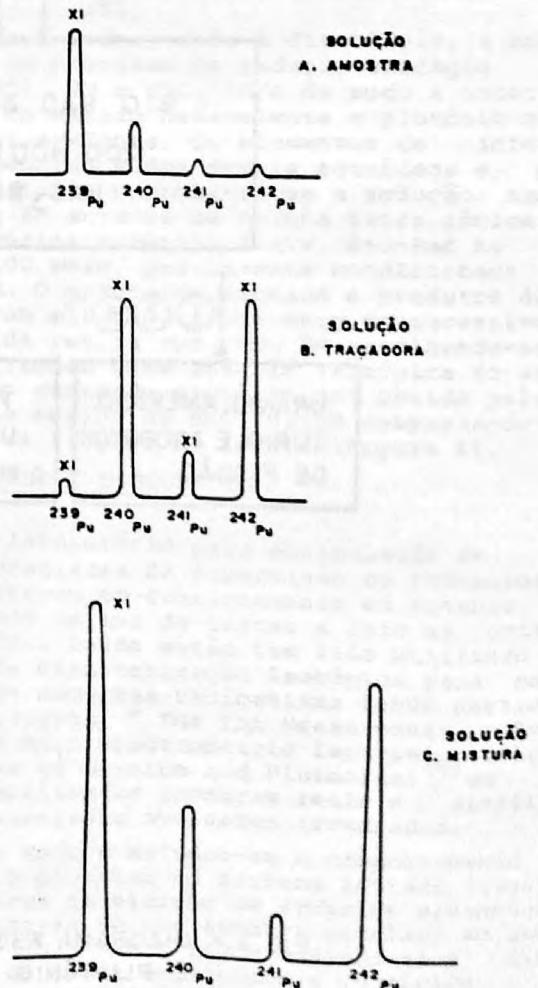


FIG. 3 - ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pu NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.

para o cálculo da concentração de urânio e plutônio, conhecendo-se as razões isotópicas, procede-se inicialmente o cálculo das frações atômicas dos nuclídeos $^{238}\text{U}(\text{FCN}_{238})$ e $^{239}\text{Pu}(\text{FCN}_{239})$ no combustível nuclear, equação 2.

Conhecida as frações atômicas destes nuclídeos, o número de átomos de $^{233}\text{U}(\text{C}_{233}^{\text{U}})$ e $^{239}\text{Pu}(\text{C}_{233}^{\text{Pu}})$ na solução traçadora adicionada ao combustível, a massa das alíquotas das soluções amostra (M_A) e solução traçadora (M_T), pode-se determinar, pela equação 1, o número de átomos de urânio ($|U|$) e plutônio ($|Pu|$) na solução mistura. (Tabela 1 e 2).

$$|Pu| = (5.120 \pm 0.043) \times 10^{15} \text{ átomos/grama de solução.}$$

$$|U| = (7.729 \pm 0.043) \times 10^{17} \text{ átomos/grama de solução.}$$

O que representa cerca de 0,6 mg de urânio e 0,004 mg de plutônio ($U/Pu \approx 150$) na amostra de combustível nuclear irradiado.

| ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO DE URÂNIO | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| TRAÇADORA | PORCENTAGEM ATÔMICA | | | | | |
| | ^{233}U | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U | |
| | 99.370 ± 0.006 | 0.521 ± 0.005 | — | — | 0.109 ± 0.002 | |
| AMOSTRA | — | — | 1.067 ± 0.003 | 0.326 ± 0.001 | 98.608 ± 0.004 | |
| MISTURA | 46.868 ± 0.061 | 0.253 ± 0.004 | 0.567 ± 0.002 | 0.177 ± 0.005 | 52.135 ± 0.074 | |
| M_t (g) | M_p (g) | F_{238}^{CN} | $A_{8/3}$ | $T_{8/3}$ | $M_{8/3}$ | (U) $\times 10^{17}$ átomos/g solução |
| 0.14611 | 1.30748 | 0.9861 | — | 0.00108 2×10^{-5} | 1.1124 6×10^{-4} | 7.729 0.042 |

TABELA 1 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR

| ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO DE PLUTÔNIO | | | | | | |
|---|---------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------------------|---|
| SOLUÇÃO | PORCENTAGEM ATÔMICA | | | | | |
| | ^{238}Pu | ^{239}Pu | ^{240}Pu | ^{241}Pu | ^{242}Pu | |
| TRAÇADORA | 1.041 ± 0.03 | 0.636 ± 0.005 | 8.484 ± 0.026 | 2.077 ± 0.007 | 87.764 ± 0.269 | |
| AMOSTRA | — | 65.036 ± 0.078 | 23.597 ± 0.034 | 7.597 ± 0.012 | 3.769 ± 0.009 | |
| MISTURA | — | 42.558 ± 0.026 | 18.461 ± 0.012 | 5.651 ± 0.005 | 33.331 ± 0.020 | |
| M_t (g) | M_A (g) | F_{239}^A | $T_{239/242}$ | $A_{239/242}$ | $M_{239/242}$ | (Pu) $\times 10^{15}$ átomos/g solução |
| 0.14611 | 1.30748 | 0.6503 | 0.007244 $\pm 5 \times 10^{-5}$ | 17.25 ± 0.35 | 1.276 $\pm 7 \times 10^{-3}$ | 5.120 ± 0.043 |

TABELA 2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PLUTÔNIO NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

CONCLUSÕES

A falta de informações precisas quanto a origem e emposição inicial da amostra, assim como, pequena quantidade disponível não permitiu uma avaliação quanto a precisão externa e exatidão do método. Entretanto, os resultados de precisão interna ($\approx 0,5\% \text{ U}$ e $\approx 0,8\% \text{ Pu}$) estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (7) e demonstram o potencial de técnica de diluição isotópica aplicada e espectrometria de massa na análise de urânio e plutônio em combustíveis nucleares irradiados.

REFERÊNCIAS

- [1] Moore, L.J. et all - The use of Isotope Dilution Mass Spectrometry for Certification of Standard Reference Materials - Environment International, vol. 10 pp 169-173, 1984.
- [2] Sarkis, J.E.S., Determinação da Queima em Combustíveis Nucleares Irrradiados pelo Método do Produto Estável de Fissão ^{148}Nd , Tese de mestrado - IPEN 1982.
- [3] International Atomic Energy Agency - Safe Handling of Plutonium. Vienna 1974 (Safety series, 39).
- [4] Deus, S.F. - Proteção Radiológica no Laboratório de Preparação de Amostras de Plutônio (Laboratório de Espectrometria de Massa) do Centro de Engenharia Química (CEQ), Área de Processos Especiais (APE). Relatório interno do Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria do IPEN- 1981.
- [5] Koch, L. - Post Irradiation Isotopic Analysis of Reactor Fuels. In IAEA. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels. Proceedings of a Panel Vienna - Vienna 1972. pp 111 - 118.
- [6] Beyrich, W. et all. The IDA-80 Measurement Evaluation Programme on Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis of Uranium and Plutonium. Volume 1: Design and Results KFK3760, EUR7990c - Dezember 1984.
- [7] Fudge, A.J.; Foster, E. - Procedures for Determination of Burnup by chemical Methods and Nuclear Data Requirements in Burnup Calculations. In: Hurcel, M.C. ed Chemical Nuclear Data Measurements, conference n. canterbury England 20 sept 1971. London. pp. 65-74.

SUMMARY

The determination of uranium and plutonium concentration and isotopic composition in a nuclear irradiated fuel sample was obtained by isotopic dilution mass spectrometry technique. The methods involves the addition of double spike solutions (^{233}U and ^{242}Pu) to the sample, chemical separation of uranium and plutonium by ion exchange technique, and their mass spectrometric analysis. The precision obtained for the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ were 0,1 and 0,4% respectively. The uranium and plutonium concentration were obtained with a precision of 0,55% e 0,84% respectively.