

CONTROLE ANALÍTICO DO NEPTÚNIO-237 EM SOLUÇÕES AQUOSAS DO PROCESSO PUREX

MITIKO YAMAURA
HARKO TAMURA MATSUDA
BERTHA FLOH DE ARAUJO
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - IPEN-CNEN/SP

RESUMO

O presente trabalho descreve a separação de Np por extração com TTA/xileno. Estabeleceram-se as melhores condições de extração e, estudaram-se também, as interferências de urânio, plutônio e dos produtos de fissão. Obteve-se uma recuperação superior a 99% com uma reprodutibilidade de 5%. As fontes de ^{237}Np foram preparadas por técnica de evaporação e analisadas por espectrometria alfa.

I - INTRODUÇÃO

No tratamento do elemento combustível de urânio irradiado, o controle do neptúncio e principalmente do plutônio, nos efluentes do processo de extração, é importante para a avaliação do processo de separação de urânio, plutônio e neptúncio dos produtos de fissão, assim como, para o controle de contabilidade do material fissil.

A determinação de neptúncio e de plutônio em soluções de processo por espectrometria alfa, requer uma separação química preliminar da mesma proximidade das energias alfa desses actínides e a alta atividade β e γ dos produtos de fissão.

Nas separações químicas do neptúncio usam-se, normalmente, técnicas de extração por solventes orgânicos (1), troca-iônica (2,3) e cromatografia de extração (4,5), sendo a primeira mais empregada para finalidades analíticas. Dentre os agentes extratores, destaca-se o TTA diluído em xileno, quando da presença de neptúncio ao nível de traços em misturas com outros actínides (6,7,8).

Neste trabalho apresenta-se um procedimento para a separação de microquantidades de neptúncio por extração com TTA 0,5M/xileno de soluções aquosas nítricas, provenientes do tratamento químico de combustível irradiado e, posterior determinação do neptúncio-237 por espectrometria alfa.

II - PARTE EXPERIMENTAL

Utilizaram-se, no desenvolvimento experimental, as soluções nítricas de ^{237}Np e de ^{239}Pu do Radiochemical Centre, Amer sham, England e soluções de nitrato de urânio obtidas por dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro. Como agentes redutores para o ajuste do estado de oxidação, usaram-se as soluções de sulfato ferroso 1M e cloridrato de hidroxilamina 2,5M. O agente extrator foi o tenciltri fluoracetato (TTA), marca FLUXA diluído em xileno.

II.1. Determinação de Neptúncio-237 por espectrometria Alfa. Prepararam-se as fontes de neptúncio-237 por técnica de evaporação (9). Es

ta consiste em se colocar uma alíquota da solução a analisar sobre um disco de aço inox polido e evaporar até a secura, lentamente com uma lâmpada infravermelha. Em seguida, a fonte é calcinada a 500-600°C.

As fontes segundo o procedimento descrito foram analisadas por espectrometria alfa. O neptúncio-237 foi determinado pela medida da intensidade do pico de 4,7MeV, usando o detector de barreira de superfície.

II.2. Procedimento para a Extração de Np com TTA 0,5M/xileno. Pipetar uma alíquota da solução nítrica de Np em um frasco de 5mL. Adicionar 100 μL de sulfato ferroso 1M, 200 μL de cloridrato de hidroxilamina 2,5M e ajustar a acidez final a 1M com HNO_3 . Deixar em repouso durante 10 minutos. Adicionar 2mL de TTA 0,5M/xileno e agitar durante 15 minutos.

Transferir a fase orgânica para outro frasco e realizar a lavagem com uma mistura contendo 2mL de HNO_3 1M, 100 μL de sulfato ferroso, 200 μL de hidroxilamina e 50 μL de HNO_3 8M. Agitar durante 5 minutos.

Pipetar 1mL de fase orgânica e contactar com 1mL de HNO_3 8M durante 5 minutos, para reverter o Np para a fase aquosa. Analisar o neptúncio da fase aquosa por espectrometria alfa.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Separação de Np por Extração com TTA/xileno. Para os estudos de separação do neptúncio por extração com TTA é essencial o ajuste do estado de oxidação a Np^{4+} , devido à grande afinidade dos íons tetravalentes por esse agente extrator. Assim, neste trabalho, usou-se uma mistura de dois agentes redutores, mantendo-se a proporção de 100 μL da solução de sulfato ferroso 1M, 200 μL da solução de cloridrato de hidroxilamina 2,5M para 1mL de amostra contendo no máximo 1000 μg de Np e tempo de reação de 10 minutos. Em todos os experimentos usaram-se as soluções de $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ obtidas nessas condições.

Verificaram-se as melhores condições de extração e reversão de Np, variando-se os parâmetros como o tempo de agitação na extração (Figura 1) e na reversão (Tabela 1), a concentração do agente extrator (Tabela 2), e a con

centração de HNO_3 da fase aquosa de extração (Figura 2) e de reversão (Figura 3). Os estudos mostraram uma recuperação superior a 98% de neptúnio, com uma reprodutibilidade de 5%, nas seguintes condições de extração e reversão (Tabela 3):

tempo de agitação = 15 minutos;
tempo de reversão = 5 minutos;
concentração do agente extrator TTA = 0,5M/
xileno;
concentração do HNO_3 da fase aquosa de extração = 0,6-1,3M;
ácido nítrico da solução de reversão = 8M.

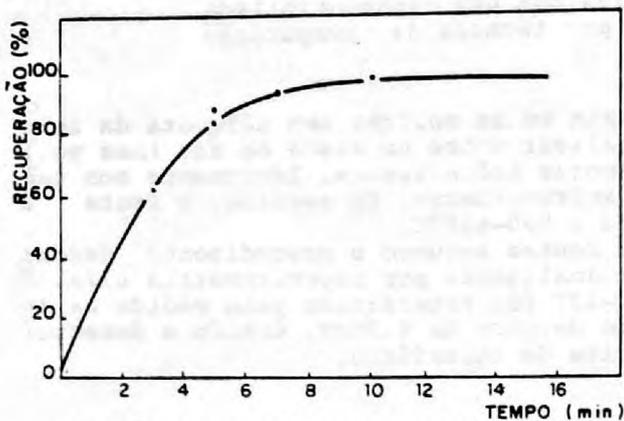


FIG. 1 - ESTUDO DO TEMPO DE AGITAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE Np COM TTA/XILENO

TABELA 1 - VARIACÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO DE REVERSÃO DE Np

Np* OBTIDO (µg/mL)	2,45	2,53	2,61	2,57	2,69
TEMPO (min)	1	2	3	5	8

* [Nd] TEÓRICA = 2,61 µg/mL

TABELA 2 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TTA EM XILENO

TTA M/ XILENO	0,12	0,25	0,50
Np* OBTIDO (µg/mL)	1,98 1,93	2,59 2,49	2,57 2,63
Np VALOR MÉDIO (µg/mL)	1,95	2,54	2,60
% RECUPERAÇÃO	74,9	97,3	99,6

* [Nd] TEÓRICA = 2,61 µg/mL

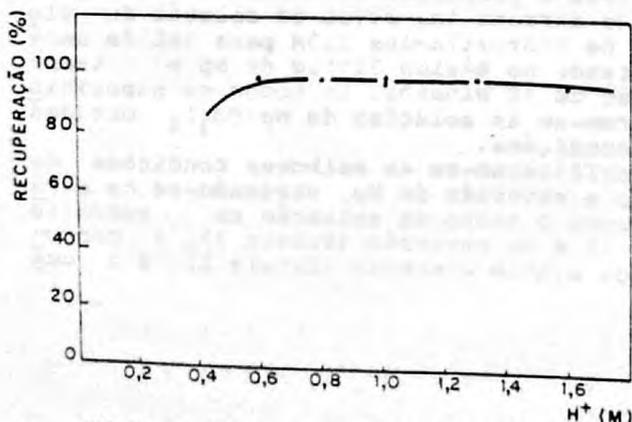


FIG. 2 - ESTUDO DA ACIDEZ DE EXTRAÇÃO

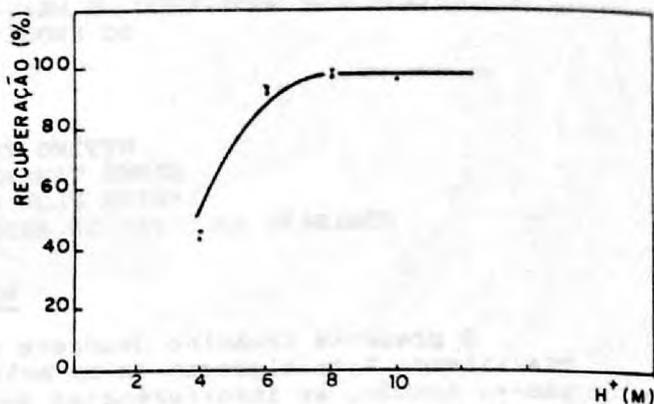


FIG. 3 - ESTUDO DA ACIDEZ DE REVERSÃO

TABELA 3 - REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE Np

Np TEÓRICO (µg/mL)	Np OBTIDO (µg/mL)	PERCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO (%)
1,31	1,34	102,3
	1,29	98,5
	1,28	97,7
	1,26	96,2
1,85	1,81	97,8
	1,83	98,9
	1,84	99,4
	1,83	97,8

III.2. Estudo dos Interferentes. Como interferentes na separação de Np, verificaram-se as influências do urânio, do plutônio e do zircônio.

Os estudos realizados na presença de 30µg de zircônio (Tabela 4) mostraram que o zircônio apesar de tetravalente, não interfere na extração de neptúnio. O Zr^{4+} não é extraído por TTA em meio nítrico 1M e obtêm-se uma descontaminação adicional durante a reversão com ácido nítrico 8M. Da mesma forma, o urânio sob a forma UO_2^{++} não interfere na extração de Np, conforme os dados da Tabela 5. Entretanto, verificou-se que sob a forma U^{4+} é extraído por TTA, diminuindo a eficiência de extração do Np (Figura 4). O espectro alfa da fase aquosa de reversão mostra a presença de urânio. Essa interferência foi contornada, oxidando-se previamente o U-IV a U-VI, mediante a adição de permanganato de potássio. O espectro alfa da Figura 5 mostra a pureza de ^{237}Np da fase aquosa de reversão e a Tabela 6 mostra os resultados de extração de Np dentro da precisão do método.

Os experimentos realizados na presença de plutônio mostraram que este não interfere na extração de Np (Tabela 7). Nas condições de redução de Np a Np-IV, o plutônio presente é reduzido a Pu-III, de baixa distribuição em TTA. Pelos espectros alfa da Figura 6 observa-se que o Pu extraído é proporcional à sua massa inicial. Até a massa de Pu estudada, não se verificou a sua interferência na determinação de Np.

Finalmente, os estudos realizados a partir de soluções contendo a mistura de produtos de fissão, representados por elementos das terras raras (TR), mostraram que esses não interferem na extração de Np até a relação de massa Np/TR de 1/30 (Tabela 8).

TABELA 4 - INFLUÊNCIA DO Zr NA EXTRAÇÃO DE Np.

Zr (µg)	0	30	30	30
Np OBTIDO (µg/mL)	2,0	1,93	1,98	2,02

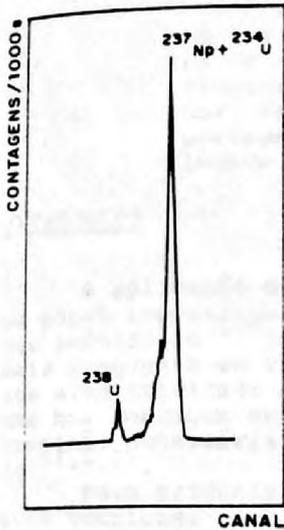


FIG. 4 - ESPECTRO α DA SOLUÇÃO AQUOSA DE REVERSÃO DO Np NA PRESENÇA DO U(IV).

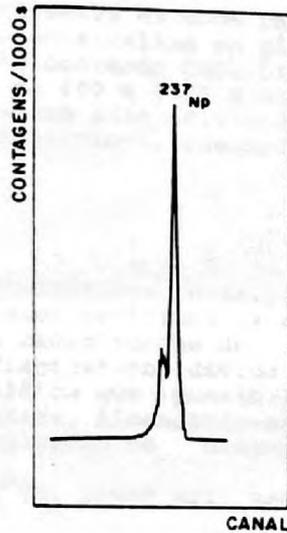


FIG. 5 - ESPECTRO α DA SOLUÇÃO AQUOSA DE REVERSÃO APÓS A OXIDAÇÃO DO U(IV) COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

TABELA 5 - INFLUÊNCIA DE U(VI) NA EXTRAÇÃO DE Np

U (g/L)	0	10	20	30	0	166
Np OBTIDO (µg/mL)	1,20	1,21	1,24	1,23	1,53	1,58

TABELA 6 - EXTRAÇÃO DE Np NA PRESENÇA DE U(VI) APÓS A OXIDAÇÃO PARA O U(VI).

U(VI) (g/L)	0	15	45
Np OBTIDO (µg/mL)	1,30	1,29	1,27

TABELA 7 - INFLUÊNCIA DO PLUTÔNIO NA SEPARAÇÃO DE Np.

Pu (µg/mL)	0,15	0,30	0,60	15	30
Pu/Np (m/m)	0,06	0,12	0,24	6	12
Np OBTIDO (µg/mL)	2,45	2,46	2,54	2,45	2,48

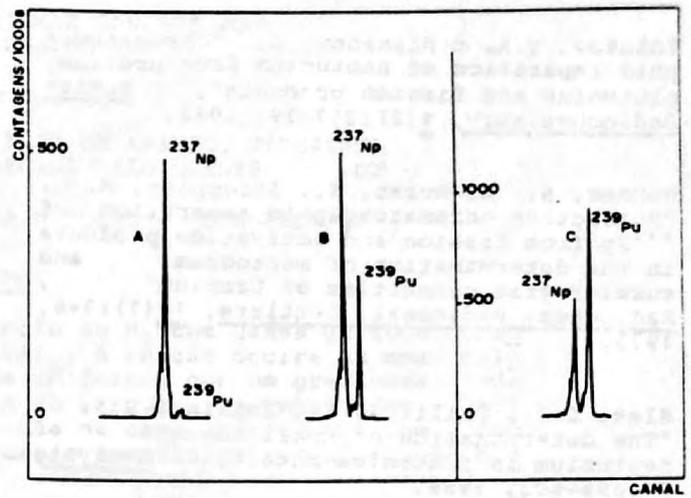


FIGURA 6 - ESPECTRO ALFA DA SOLUÇÃO AQUOSA DE REVERSÃO DO Np NA PRESENÇA DE Pu.

ESPECTRO A: PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE 2,54 µg Np/mL E 0,60 µg Pu/mL.
 ESPECTRO B: PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE 2,54 µg Np/mL E 15 µg Pu/mL.
 ESPECTRO C: PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE 2,48 µg Np/mL E 30 µg Pu/mL.

TABELA 8 - INFLUÊNCIA DO P. F. NA EXTRAÇÃO DE Np.

Np/TR(m/m)	1/10	1/20	1/30
Np OBTIDO (µg/mL)	3,8	3,91	3,85

IV - CONCLUSÃO

A separação de microquantidades de Np por extração em TTA/xileno e posterior determinação por espectrometria alfa é um método adequado para análise de soluções provenientes do processo de tratamento de urânio irradiado. Todas as fases de separação foram adaptadas e implantadas em células com blindagem biológica, a fim de permitir as operações por controle remoto para o manuseio de amostras de atividade alta. O método foi implantado, também, em caixas de luvas para as amostras de atividade baixa.

REFERÊNCIAS

- [1] Schneider, R.A., "Analytical Extraction of Neptunium using tri-iso-octylamine and thenoyltrifluoroacetone", Analytical Chemistry, 34(4):522-5, 1962.
- [2] Ryan, J.L., "Concentration and final purification of neptunium by anion exchange", General Electric Co., Richland, Washington, sep. 1959. (HW-59193).
- [3] Roberts, F.P., "An Analytical method for neptunium-237 using anion exchange", General Electric Co., Richland, Washington, Jan. 1959. (HW-59032).

- [4] Zolotov, Y.A. & Nishanov, D., "Chromatographic separation of neptunium from uranium, plutonium and fission products", Soviet Radiochemistry, 4(2):217-19, 1962.
- [5] Wehner, H., Al-Murab, S., Stoeppler, M., "Extraction chromatographic separation of ^{239}Np from fission and activation products in the determination of microgram and submicrogram quantities of Uranium", Radiochem. Radioanal. Letters, 13(1):1-6, 1973.
- [6] Slee, L.J., Phillips, G., Jenkins, E.N., "The determination of small amounts of neptunium in plutonium metal", Analyst, 84:596-603, 1959.
- [7] Moore, F.L., "Separation and determination of neptunium by liquid-liquid extraction", Analy. Chemistry, 29(6):941-4, Jun. 1957.
- [8] Murray, B.B., "Analysis for ^{237}Np in nitric acid solutions", E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Sep. 1958. (DP-316).
- [9] Yamaura, M., Gonçalves, M.A., Matsuda, H. T., Araujo, B.F., "Técnicas de eletrodeposição e evaporação aplicadas a preparação de fontes de ^{239}Pu . Determinação por espectrometria alfa", XIV Simposio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, out. 1989. (Pub.IPEN-318,1990).

SUMMARY

A procedure for neptunium control in Purex Process aqueous solutions by alpha spectrometry is described. The method is based on selective extraction of Np from nitric solutions by TTA/xileno, after valence adjustment. The best separation conditions were settled by varying extractant concentration, contact time, acid concentration in extraction and reextraction solutions. The interference of uranium, plutonium and fission products had been also verified. Recovery of > 99% Np with 5% reproducibility was achieved. The ^{237}Np sources had been prepared by evaporation technique.