

TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO E EVAPORAÇÃO APLICADAS À PREPARAÇÃO  
DE FONTES DE  $^{239}\text{Pu}$ . DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ALFA.

Mitiko Yamaura, Maria Augusta Gonçalves, Harko Tamura Matsuda e  
Bertha Floh de Araujo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05508 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresentam-se técnicas de eletrodeposição e de evaporação para a preparação de fontes de plutônio e sua determinação por espectrometria alfa.

Na técnica de eletrodeposição utilizou-se uma célula eletrolítica de lucite-latão, tendo como catodo um disco de latão polido com revestimento de níquel e um anodo de platina. Estudaram-se os seguintes parâmetros: densidade de corrente, tempo de eletrodeposição, pH e concentração da solução eletrolítica de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mantendo-se constantes a distância entre eletrodos e a quantidade de carregador de 20  $\mu\text{g}$  de Th.

Na técnica de evaporação utilizaram-se pratos de aço inox polido e verificaram-se a influência do volume da alíquota, a massa do Pu, as condições de evaporação e de calcinação, na qualidade da fonte e na precisão de medida por espectrometria alfa.

Os estudos comparativos mostraram uma resolução de 53 KeV para fontes preparadas por eletrodeposição e de 64 KeV para fontes preparadas por evaporação.

ELECTRODEPOSITION AND EVAPORATION TECHNIQUE APPLIED FOR  $^{239}\text{Pu}$   
SOURCES PREPARATION. DETERMINATION BY ALPHA SPECTROMETRY.

Mitiko Yamaura, Maria Augusta Gonçalves, Harko Tamura Matsuda e  
Bertha Floh de Araujo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05508 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

Electrodeposition and evaporation techniques for pluto  
nim sources preparation and its alpha spectrometric determi  
nation are given.

In this electrodeposition technique, a metal-lucite elec  
trolytic cell with a polished brass disk coated with nickel  
film as cathode and platinum wire as anode was used. Parameters  
as current density, deposition time, pH and concentration of  
NH<sub>4</sub>Cl electrolytic solution were studied. Anode-cathode dis  
tance of 5mm and 20  $\mu\text{g Th}$  as carrier were maintained constants.

For the evaporation technique, polished stainless steel  
plates were used as support material. The influence of volume  
and Pu mass, evaporation and tempering conditions on the  
quality of alpha spectra were verified.

Alpha spectra with 53 KeV and 64 KeV, respectively, for  
electroplated and evaporated sources, have been obtained by  
comparative studies.

TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO E EVAPORAÇÃO APLICADAS À PREPARAÇÃO  
DE FONTES DE  $^{239}\text{Pu}$ . DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA ALFA.

Mitiko Yamaura, Maria Augusta Gonçalves, Harko Tamura Matsuda e  
Bertha Floh de Araujo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal 11049 - Pinheiros

05508 - São Paulo - Brasil

#### INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas utilizadas na preparação de fontes emissores alfa, a de eletrodeposição é a mais recomendada para análise quantitativa devido às qualidades da fonte obtida. Essa técnica é a que permite a deposição de nuclídeos em camada fina, homogênea e aderente à superfície metálica, características essenciais para análise por espectrometria alfa, a fim de evitar problemas de auto-absorção.

No caso de actinídeos emissores alfa, especialmente,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , com atividade específica alta, a espectrometria alfa é muito utilizada para o seu controle analítico. Assim, existem na literatura vários trabalhos relativos à preparação de fontes desses actinídeos [1,2,3,4,5].

Na MQR do IPEN/CNEN-SP vem desenvolvendo métodos analíticos para o controle de actinídeos ao nível de traços por espectrometria alfa [6,7,8]. Dando continuidade a esse programa, apresenta-se neste trabalho um estudo comparativo entre as técnicas de eletrodeposição e de evaporação para preparação de fontes de  $^{239}\text{Pu}$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

## 1. Equipamento

- Sistema de detecção alfa constituído de detector de barreira de superfície modelo BA-025-300-100, analisador multicanal modelo 6240 (1024 canais) e demais acessórios, marca ORTEC.
- Célula eletrolítica de lucite e latão, confeccionada no IPEN [7], com catodo constituído de disco de latão com revestimento de níquel com diâmetro de 45mm e espessura de 0,8mm e um anodo de platina.
- Evaporador temporizado com temperatura de operação variável, marca TECTROL.
- Fonte de alimentação para 0 a 10V e 0 a 5A, confeccionada na Divisão de Oficina Eletrônica do IPEN/CNEN-SP.

## 2. Reagentes e Materiais

- Solução padrão de 0,59  $\mu\text{Ci}$   $^{239}\text{Pu}$ /5mL em meio nítrico 0,5M. Procedência : Amershan.
- Pratos de aço inoxidável polido, de 32mm de diâmetro externo e 25mm de diâmetro interno e 3mm de profundidade.
- Solução carregadora de nitrato de tório : 50mg Th/L.
- Reagentes p.a.

## 3. Procedimento

## 3.1. Eletrodeposição

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito por Mertzig, para deposição de  $^{235}\text{U}$  [7] e de  $^{237}\text{Np}$  [8], isto é, adiciona-se, inicialmente, a solução eletrolítica de cloreto de amônio na célula

la, seguida de solução carregadora e uma alíquota de  $^{239}\text{Pu}$ . Co<sub>2</sub> loca-se a tampa superior da célula onde está fixada, verticalmente, o fio da platina que funciona como anodo. Liga-se a fonte de alimentação, dando-se início à eletrodeposição. O  $^{239}\text{Pu}$  é depositado no catodo e é fixado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado um minuto antes de se desligar a corrente.

### 3.2. Evaporação

Esta técnica consiste em se colocar uma alíquota ( $\mu\text{L}$ ) da solução a analisar sobre o prato de aço inoxidável e evaporar, lentamente, até a secura sob uma lâmpada infravermelho. Em seguida, faz-se a calcinação a  $400 - 500^\circ\text{C}$  por 30 - 50 segundos usando um evaporador temporizado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Preparação de fontes pela técnica de eletrodeposição

As condições ótimas para a deposição de  $^{239}\text{Pu}$  foram obtidas mediante os estudos da influência de densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução eletrolítica e tempo de eletrodeposição. Pelas curvas das Figuras 1, 2, 3 e 4 observa-se que as melhores condições foram as seguintes:

- . densidade de corrente:  $1,25 \text{ A/cm}^2$
- . concentração da solução eletrolítica de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : saturada
- . pH da solução eletrolítica: 1 - 2
- . tempo de eletrodeposição : 40 min

Nestes estudos mantiveram-se sempre constantes a distância entre os eletrodos de 5mm, a quantidade de carregador de 20  $\mu\text{g}$  de Th, o volume da solução eletrolítica de 5mL e a massa de Pu de 0,019  $\mu\text{g}$ . Nessas condições obteve-se uma deposição superior a 98%, com depósito uniforme e perfeitamente aderente ao catodo. Na Figura 5 mostra-se a curva de calibração onde pode-se observar a linearidade entre a atividade e a massa depositada, num intervalo de 0,004  $\mu\text{g}$  a 0,2  $\mu\text{g}$  de plutônio.

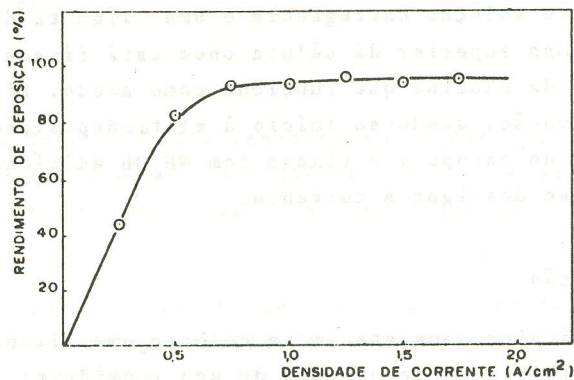


FIGURA 1 - ESTUDO DA DENSIDADE DE CORRENTE

Massa de Pu = 0,019  $\mu$ g

Tempo de Eletrodeposição = 30 min

Solução Eletrolítica  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Saturada

pH = 1,0

Distância entre os Eletrodos = 0,5cm

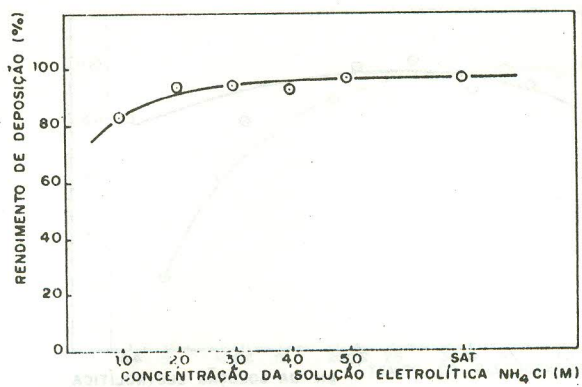


FIGURA 2 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

Tempo de Eletrodeposição = 35 min

pH = 1,5

Distância entre os Eletrodos = 0,5cm

Densidade de Corrente = 1,25 A/cm<sup>2</sup>

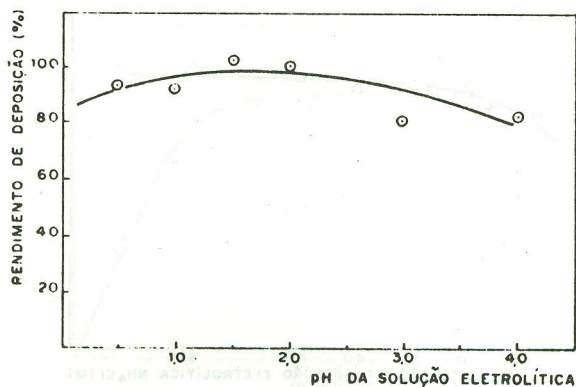


FIGURA 3 - ESTUDO DO pH DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

Tempo de Eletrodeposição = 35 min

Solução Eletrolítica  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Saturada

Distância entre os Eletrodos = 0,5cm

Densidade de Corrente =  $1,25 \text{ A/cm}^2$



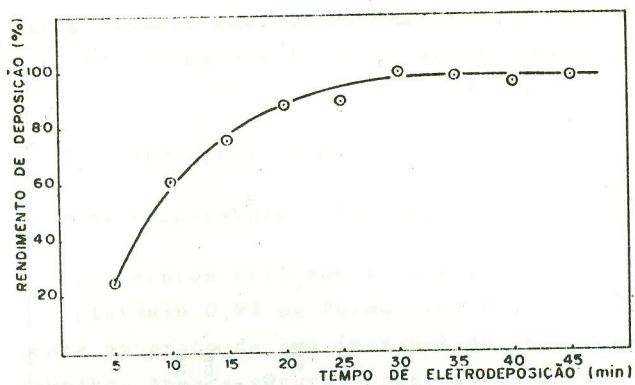


FIGURA 4 - ESTUDO DO TEMPO DE ELETRODEPOSIÇÃO  
Solução Eletrolítica  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Saturada  
 $\text{pH} = 1,0$   
Distância entre os Eletrodos =  $0,5\text{cm}$   
Densidade de corrente =  $1,25 \text{ A/cm}^2$

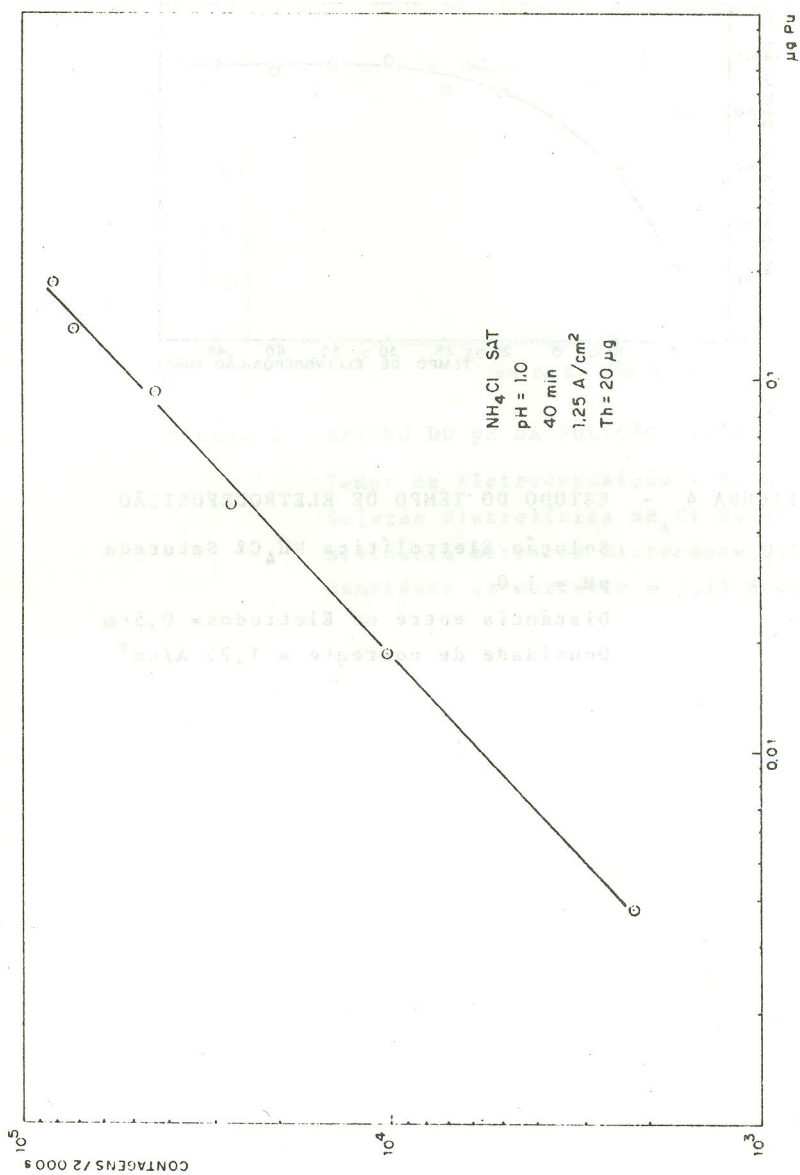


FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE <sup>239</sup>Pu POR ESPECTROMETRIA ALFA  
 (Fontes preparadas por técnica de eletrodeposição)

Obtém-se por essa técnica, medidas com um erro e uma precisão da ordem de 4%, e uma resolução de aproximadamente 53 KeV.

## 2. Preparação de fontes pela técnica de evaporação

### 2.1. Influência da temperatura e do tempo de calcinação

Nesses experimentos utilizou-se uma alíquota de 20  $\mu\text{L}$  de uma solução de plutônio 0,93  $\mu\text{g Pu/mL}$ . Fez-se, inicialmente, uma evaporação lenta em prato de aço inox polido, usando-se uma lâmpada infravermelho. Após a secura, procedeu-se ao estudo da influência da temperatura de calcinação, variando-se de 300 a 800 $^{\circ}\text{C}$  e mantendo-se constante, o tempo em 10 minutos. A qualidade de cada fonte obtida foi avaliada mediante a determinação da resolução do seu espectro  $\alpha$ . Pelos dados da Tabela 1, nota-se que à temperatura de 300 - 400 $^{\circ}\text{C}$  obtêm-se fontes de características melhores, com uma resolução de 64 KeV.

Tabela 1. Influência da temperatura de calcinação no preparo da fonte de  $^{239}\text{Pu}$  (tempo de calcinação = 10 minutos).

Té $\text{m}$ peratura de Calcinação $^{\circ}\text{C}$	Resolução (FWHM) KeV
300	64
400	64
500	73
600	82
700	87
800	96

Em seguida, mantendo-se constante a temperatura de calcinação em  $400^{\circ}\text{C}$ , variou-se o tempo de 30s a 22 minutos (Tabela 2).

Tabela 2. Influência do tempo de calcinação (temperatura de calcinação =  $400^{\circ}\text{C}$ )

Tempo de Calcinação (minutos)	Resolução KeV
0,5	64
1,0	64
4,0	64
8,0	64
10,0	64
16,0	64
22,0	66

Pelos dados da Tabela 2 observa-se que não há variação na resolução do espectro, com o aumento do tempo de calcinação.

Os experimentos realizados com o tempo de calcinação curto (30 a 60s), mostraram que mesmo variando a temperatura de  $400$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , a fonte apresenta características requeridas, mantendo-se a resolução em 64 KeV. Os testes de aderência feitos nessas amostras, mediante esfregaços com algodão umedecido em álcool etílico, indicaram uma perda da ordem de 3%.

## 2.2. Variação do volume de alíquota e massa de plutônio depositado

Nesses experimentos variou-se o volume da alíquota de  $25\mu\text{L}$  a  $400\mu\text{L}$  de uma solução  $0,865\mu\text{g Pu/mL}$  evaporadas e calcinadas a temperatura de  $400 - 500^{\circ}\text{C}$  durante 40s. Na Tabela 3 tem-se os volumes e as respectivas massas de plutônio.

Tabela 3. Relação das massas de Pu com o volume da alíquota

Volume da alíquota ( $\mu\text{L}$ )	Massa de Pu ( $\mu\text{g}$ )
25	0,022
50	0,043
100	0,087
200	0,173
250	0,216
300	0,260
400	0,346

Pela curva da Figura 6 verifica-se que até 100  $\mu\text{L}$  de amostra, correspondente a uma massa de 0,087  $\mu\text{g}$  de  $^{239}\text{Pu}$ , há uma relação linear entre a concentração radioativa (contagens/s) e a massa de plutônio. Observou-se também que para volumes a partir de 200  $\mu\text{L}$ , não há uma distribuição uniforme da amostra durante a evaporação, prejudicando a qualidade da fonte obtida. A fim de verificar, se a falta de linearidade é devida ao aspecto físico da fonte ou também devido à autoabsorção causada pela massa de Pu depositada, repetiram-se os experimentos usando uma solução mais diluída de plutônio ( $< 0,1 \mu\text{g Pu/mL}$ ).

Na Tabela 4 têm-se os volumes das alíquotas e as respectivas massas de Pu.

A curva da Figura 7 mostra que, realmente, a partir de 200  $\mu\text{L}$ , não há uma relação linear entre o volume da alíquota com a concentração radioativa.

Desses experimentos pode-se concluir, que por técnica de evaporação, o volume da alíquota não deve exceder 100  $\mu\text{L}$ , para que se obtenha uma distribuição homogênea, conferindo à fonte características necessárias exigidas para determinação quantitativa por espectrometria alfa.

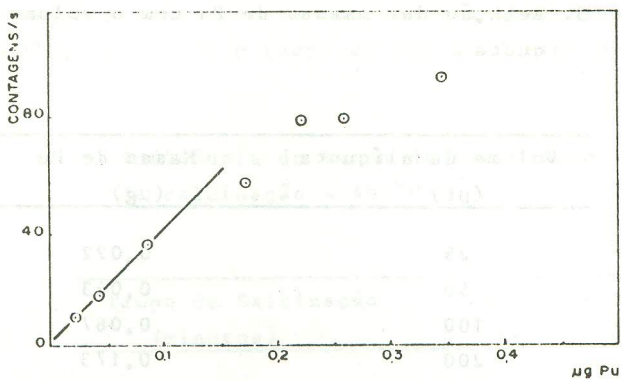


FIGURA 6 - INFLUÊNCIA DA MASSA DEPOSITADA  
NA MEDIDA DO  $^{239}\text{Pu}$

259

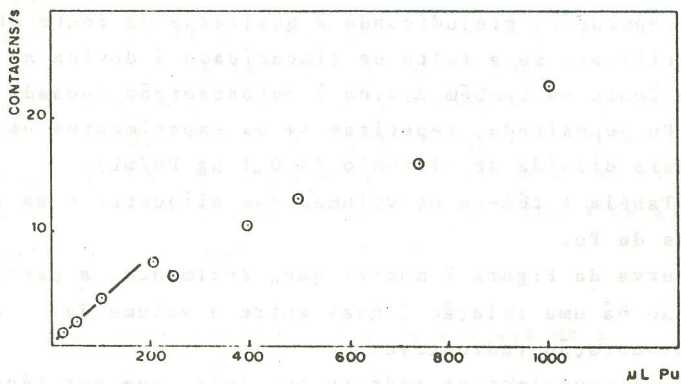


FIGURA 7 - INFLUÊNCIA DO VOLUME DA ALÍQUOTA  
EVAPORADA NA MEDIDA DE  $^{239}\text{Pu}$

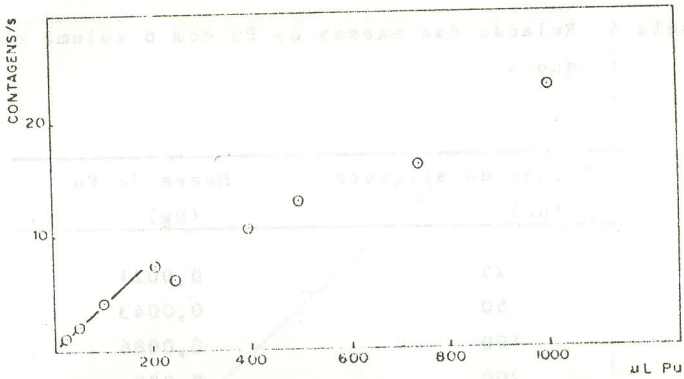


FIGURA 7 - INFLUÊNCIA DO VOLUME DA ALÍQUOTA EVAPORADA NA MEDIDA DE  $^{239}\text{Pu}$

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, observa-se que a contagem por unidade de volume da alíquota evaporada é praticamente constante, variando entre 0,021 e 0,023 contagens/s por unidade de volume. Este fato indica que a eficiência de detecção é praticamente constante para volumes de alíquota evaporada entre 100 e 1000 μL. Portanto, a contagem por unidade de volume da alíquota evaporada é uma grandeza constante, independente do volume da alíquota evaporada.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a contagem por unidade de volume da alíquota evaporada é praticamente constante, independente do volume da alíquota evaporada. Este fato indica que a eficiência de detecção é praticamente constante para volumes de alíquota evaporada entre 100 e 1000 μL. Portanto, a contagem por unidade de volume da alíquota evaporada é uma grandeza constante, independente do volume da alíquota evaporada.

Tabela 4. Relação das massas de Pu com o volume da alíquota

Volume da alíquota ( $\mu\text{L}$ )	Massa de Pu ( $\mu\text{g}$ )
25	0,0021
50	0,0043
100	0,0086
200	0,022
400	0,034
500	0,043
750	0,064
1000	0,086

### 2.3. Curva de calibração

Definidas as condições de preparação da fonte (tempo de calcinação, temperatura de calcinação e volume da alíquota) prepararam-se as fontes de plutônio no intervalo de 0,002  $\mu\text{g}$  a 0,08  $\mu\text{g}$ . O volume da alíquota utilizada variou de 5  $\mu\text{L}$  a 100 $\mu\text{L}$ .

A Figura 8 mostra a curva de calibração nos intervalos de 0,005 a 0,08  $\mu\text{g}$  de Pu. O erro e a precisão do método é de aproximadamente 10%.

### CONCLUSÃO

Os estudos comparativos mostraram que por técnica de eletrodeposição obtêm-se fontes com características mais adequadas para uma determinação quantitativa por espectrometria alfa. Obtiveram-se uma resolução de aproximadamente 53 KeV para fontes preparadas por eletrodeposição e de 64 KeV para fontes preparadas por evaporação (Figura 9). Entretanto, a eletrodeposição



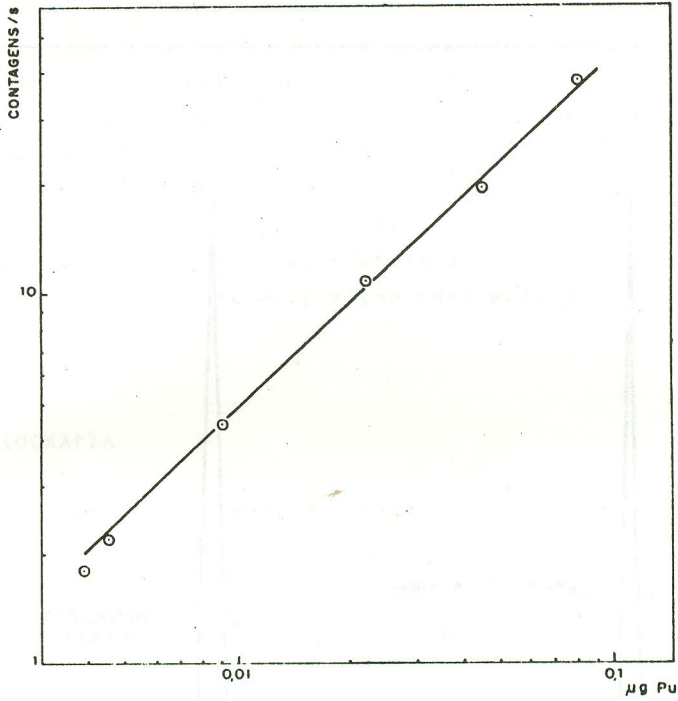


FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE  $^{239}\text{Pu}$  POR ESPECTROMETRIA ALFA

( Fontes preparadas por técnica de evaporação )

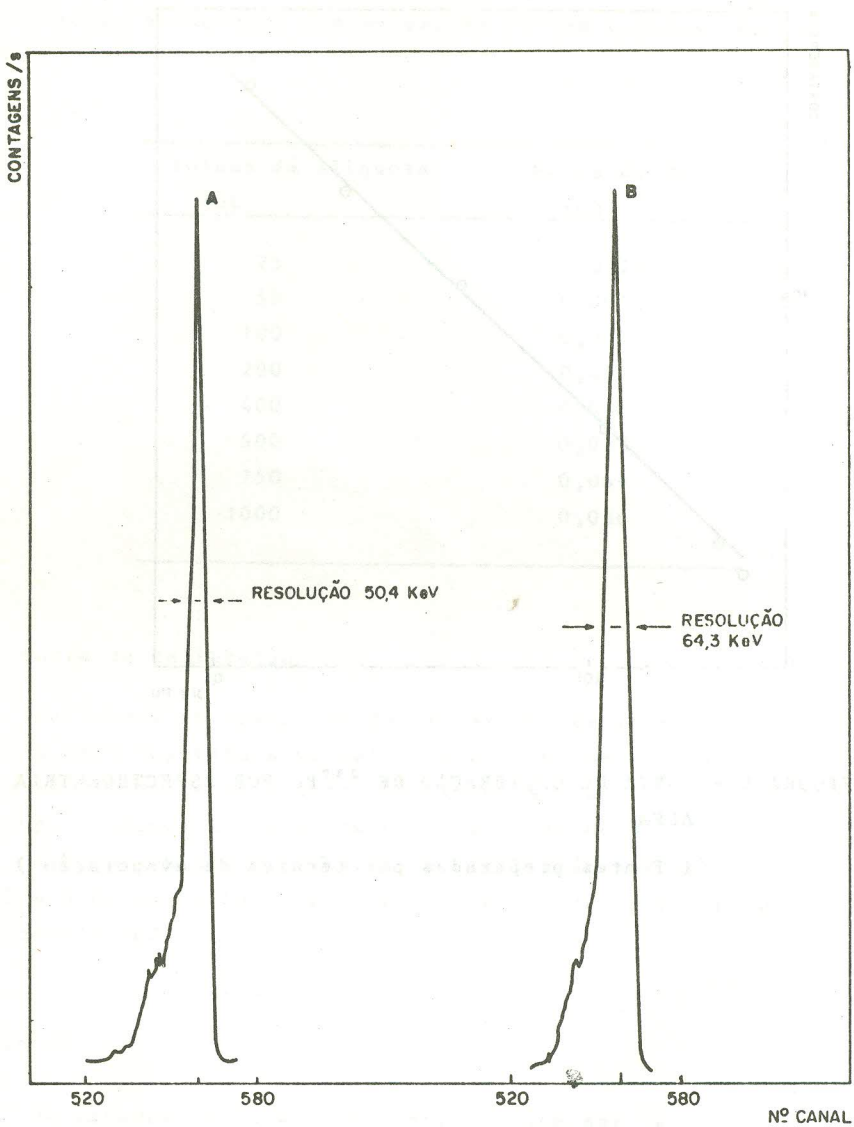


FIGURA 9 - ESPECTROS ALFA DAS FONTES PREPARADAS POR TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO E EVAPORAÇÃO

A - Técnica de Eletrodeposição

B - Técnica de Evaporação

além de ser uma técnica mais demorada, requer um controle mais rígido, como a da densidade de corrente, para que se obtenha, uma boa reprodutibilidade das medidas.

Por outro lado, por técnica de evaporação seguida de calcinação, pode-se obter fonte com resolução próxima a da eletrodeposição. Assim sendo, devido à rapidez do método associado à vantagem de preparação de várias amostras simultaneamente, recomenda-se a aplicação dessa técnica ao controle de processo, reservando-se o da eletrodeposição para medidas que necessitam de maior precisão.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R.F. Mitchell, Electrodeposition of Actinide Elements at Tracer Concentrations, Anal. Chem. 32(3), 326(1960).
2. G. Kuc, J. Parus and J. Kierzek, Determination of plutonium in the presence of uranium by alpha-spectrometry, J. Radional. Chem. 31, 105(1976).
3. N.Y. Donnan and E.K. Dukes, Carrier technique for quantitative electrodeposition of actinides, Anal. Chem. 36, 392(1964).
4. D.L. Hufford and B.F. Scott, Techniques for the preparation of thin films of radioactive materials, In G.T. Seaborg, J. Katz and V.M. Manning, The transuranium elements. New York. N.Y., McGraw Hill, 1149(1949).
5. W. Habicht, P. Dressler and D. Ertel, Einfluß von temperatur und Massenbelegung auf die Alpha-Spektrengröße von Eindampf-Meßpräparaten, KfK 2780(1979).
6. J.A. Araujo and A. Abrão, Recovery of plutonium traces from nitric acid-fluorhydric acid solutions by sorption onto alumina, Anais do Congresso Internacional da American Chemical Society e Chemical Society of Japan, Honolulu, 1979.
7. W. Mertzig, Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de  $^{233}\text{U}$  por espectrometria

alfa, Dissertação e Tese. IPEN-DT-1(1979).

8. W. Mertzig, H.T. Matsuda, J.F. Araujo and J.A. Araujo, Uso da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras de  $^{237}\text{Np}$  e sua determinação por espectrometria alfa, IPEN-Pub-25(1981).