

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUA DO MAR POR MEIO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA E HR-ICPMS

Márcio Henrique da Costa Pereira^{ab*}, Jorge Eduardo de Souza Sarkis^{a**}, Marcos Antonio Hortellani^a, Marcos R. L. Nascimento^c.

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP,
Caixa postal 11049 - 05508-900, São Paulo, Brasil.

^b Bolsista do CNPq Brasil.

^c Laboratório de Poços de Caldas - CNEN

*E-mail: mhcper@yahoo.com.br

**E-mail: jesarkis@ipen.br

RESUMO

O Urânio é o elemento mais pesado com ocorrência natural e desempenha um papel importante na vida diária, porque ele é usado em usinas nucleares, em reatores para fabricação de radioisótopos, entre outros. É um elemento comum na água do mar estando presente em níveis da ordem de $3,4 \text{ ng.ml}^{-1}$. O conhecimento preciso da sua concentração e composição isotópica tem sido um requisito importante no controle ambiental em regiões próximas as instalações nucleares, servindo de indicadores de possíveis vazamentos ou mesmo atividades não declaradas. Nesse caso observam-se mudanças na razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e a presença do isótopo ^{236}U .

Neste trabalho o U total e sua composição isotópica em águas marinhas foram determinados por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massas. O traçador utilizado foi uma solução enriquecida no nuclídeo ^{233}U . Cerca de 99 % dos sais presentes na matriz foram separados por evaporação até o ponto de saturação. O urânio, presente na fase aquosa, foi separado da matriz por meio da técnica de cromatografia por troca iônica utilizando resina aniônica forte Dowex 1 x 8 200-400 mesh em meio clorídrico 12 M. As análises foram realizadas num espectrômetro de massas de alta de alta resolução com fonte de plasma indutivamente ativado. A validação do método foi feita utilizando o padrão de água do mar CASS-4 (Nearshore Seawater Reference Material for Trace metals) produzido pela NRCC. O procedimento permitiu a obtenção de frações isenta de sais tendo como consequência uma maior estabilidade no sinal analítico e um aumento no rendimento instrumental para um grande número de amostras. O urânio encontrado nas amostras estava presente em níveis considerados naturais e foram obtidos com uma precisão de cerca de 2%

1 INTRODUÇÃO

O urânio (U) é o elemento mais pesado com ocorrência natural utilizado em combustíveis de reatores nucleares, na propulsão de submarinos, navios guerra, sondas espaciais e projéteis usados na perfuração de veículos blindados^[1]. Na natureza o U possui três isótopos: ^{238}U (99,28%), ^{235}U (0,71%) e ^{234}U (0,0055%)^[1].

É um elemento comum na água do mar estando presente em níveis da ordem de $3,4 \text{ ng.g}^{-1}$ ^[2]. Sua presença na água do mar pode ser de origem natural ou antropogênica.^[3,4] Quando natural o U tem sua origem dos efeitos da erosão de solos e rochas uma vez que se encontram vestígios de urânio em quase todas as rochas sedimentares da crosta terrestre. O U ocorre também em numerosos minerais tais como pechblenda, autunita, carnotita e em rochas fosfáticas e areia monazíticas^[5]. As principais fontes antropogênicas de urânio estão relacionadas a atividades nucleares tais como: vazamentos em instalações, testes nucleares, armazenamento ou descarte impróprio de lixo radioativo, usa de artefatos nucleares e descarte impróprio do lixo radioativo. Dessa forma o controle ambiental em regiões próximas

as instalações nucleares é uma atividade importante e rotineira no ciclo do combustível nuclear. Nesse sentido indício da origem do metal pode ocorrer não somente da quantidade presente como também por meio de alterações na sua composição isotópica em relação ao isótopo ^{235}U (indicador de enriquecimento isotópico) ou ^{236}U (isótopo artificial produzido em reatores nucleares).

Nos últimos anos algumas técnicas têm sido utilizadas para mensurar o urânio em água do mar tais como: análise por ativação neutrônica ^[6], espectrometria gama natural ^[6], fluorescência de RX por dispersão de energia ^[7,8], espectrometria alfa ^[9]. Todas essas técnicas têm suas vantagens e desvantagens, mas todas têm em comum, a dificuldade de determinar metais em matrizes salinas. Ultimamente a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ^[2,3,4] tem sido muito usada para medir concentrações totais de urânio e suas razões isotópicas em amostras ambientais com limite de detecção geralmente menor que 1ng/L . Os procedimentos analíticos mais comuns para minimizar o efeito da matriz nesta análise consistem na diluição da amostra ^[10,11] ou a utilização de um procedimento de separação do urânio ^[12,13].

Neste trabalho será descrito um novo procedimento para a determinação de urânio, e seus isótopos, em amostras de água do mar utilizando-se a técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado (HR-ICPMS). Por meio da técnica de diluição isotópica a determinação da concentração de um elemento ocorre por meio da medida da variação da composição isotópica deste elemento antes e depois da adição de quantidade conhecida de um traçador isotópico com composição isotópica bem definida.

Esta variação pode ser relacionada concentração do elemento de interesse por meio da equação 1. ^[14]

$$C_{AE} = \frac{C_{T233}}{F_{A238}} \times \frac{M_t}{M_a} \times \left[\frac{M_{238/233} - T_{238/233}}{1 - \left(\frac{M_{238/233}}{A_{238/233}} \right)} \right]$$

Equação 1: Equação da diluição isotópica

Onde:

C_{AE} – Concentração do Elemento de interesse na amostra.

C_{T233} – Número de átomos do isótopo K na solução traçadora.

M_a, M_t – Massa das alíquotas da solução amostras e solução traçadora, respectivamente.

$M_{238/233}, T_{238/233}, A_{238/233}$ – Razão entre as abundâncias isotópicas dos isótopos 238 e 233 medidos na solução mistura, solução traçadora e solução amostras respectivamente.

F_{a238} – Fração atômica do isótopo 238 na amostra, dada pela seguinte equação 2. ^[14]

$$F_{a238} = \frac{A_{238/238}}{A_{233/238} + A_{234/238} + A_{235/238} + A_{236/238} + A_{238/238}}$$

Equação 2: Equação da fração atômica

Onde:

$A_{233/238}$, $A_{234/238}$, $A_{235/238}$, $A_{236/238}$, $A_{238/238}$ – Razão entre as abundâncias isotópicas de cada isótopo e o isótopo 238 do U.

Um procedimento usual para utilização desta técnica envolve as seguintes etapas:

- A. Obtenção e preparação de uma solução representativa da amostra a ser analisada.
- B. Adição à amostra, com base na massa, de quantidade exatamente conhecida de uma solução traçadora com concentração e composição isotópica bem definida.
- C. Tratamento químico adequado das soluções amostra, traçadora e mistura de modo a obter-se identidade química entre todos os elementos presentes.
- D. Separação química dos elementos de interesse.
- E. Análise isotópica por espectrometria de massa dos elementos de interesse nas soluções amostra, traçadora e mistura.
- F. Determinação das razões isotópicas.
- G. Cálculo das concentrações.

Uma grande vantagem da utilização dessa técnica consiste em ser desnecessária a obtenção de separações químicas quantitativas dos elementos de interesse, o que simplifica e agiliza os procedimentos de preparação da amostra.

O procedimento desenvolvido difere dos protocolos comuns encontrados na literatura pelo artifício, de se eliminar os sais presentes na matriz por simples evaporação da água até atingir o ponto de solubilidade dos mesmos. Nesse momento separa-se fase sólida (sais) da líquida a qual é submetida a mais um etapa de purificação utilizando-se a técnica de troca iônica com resina aniônica forte em meio HCl 12M

2 AMOSTRAS

2.1 Locais De Coleta Das Amostras

Foram coletadas duas amostras com cerca de 250 mL na região de Angra dos Reis – Rio de Janeiro com dados da posição exata através de um GPS segundo a tabela 1.

Tabela 1: Lugares e posição geográfica das amostras

Locais de Coletas	GPS	
Ilha do Brandão	23°01,475' S	044°24,055' W
Praia Itaorna	23°00,296' S	044°26,207' W

De modo a estabelecer-se um branco ambiental foram analisadas amostras coletadas na praia de Sueste em Fernando de Noronha – PE e na região de Bertioiga .

A validação do foi feita analisando-se padrão de água do mar CASS-4 (Nearshore Seawater Reference Material for Tracemetals) certificada em seu teor de urânio total fornecido pela National Research Council Canadá (NRCC). Uma solução de ^{233}U , CRM-111-A (Uranium-233 in Nitrate Form Uranium Spike Assay and Isotopic Solution Standard) certificado pela New Brunswick Laboratory, foi utilizada como traçador.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparo Da Amostra

Cerca de 30mL de água do mar foi acondicionada em um béquer de teflon, em seguida adicionou-se 4,5 mL da solução do traçador, ^{233}U . Deu-se início a evaporação da matriz aquecendo-se o conjunto à 110°C. Nesse processo cerca de 97% de toda a solução inicial é evaporada restando uma pequena quantidade da matriz e um precipitado contendo os sais. A fração aquosa remanescente, cerca de 1 mL, é transferida para um segundo béquer, resfriada a temperatura ambiente. Em seguida adiciona-se 9 mL de HCl 12M.

3.2 Preparo Da Coluna

Em uma coluna de vidro com o diâmetro interno de 0,4 cm foi preenchida com resina aniônica forte Dowex 1 x 8 200-400 mesh, até completar uma altura de 3cm na coluna. Acondicionou-se a resina com 10 ml de HCl 12 M subboiling

3.3 Separação Química Do Urânio

Percolou-se os 10 mL da amostra na coluna lavando-se a mesma com 5 mL HCl 12M subboiling, para eliminação dos sais remanescentes. Em seguida o urânio foi eluído com 5 mL de HCl 0,1 M. Por fim a resina foi regenerada com sucessivas lavagens com água Milli Q e HNO_3 14M subboiling.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A água do Mar é composta por 3,44g de sal ^[15]. Uma vez evaporada a fase aquosa remanescente foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica. Os resultados revelaram uma eliminação de cerca de 96 % de todos os metais inicialmente presentes.

4.1 Eliminação Dos Sais

A quantidade de sais remanescentes foi eliminada na coluna de separação. Na Figura 1, observa-se a eliminação do sal durante a lavagem com HCl 12 M na resina. O primeiro tubo é o branco e o segundo tubo é o primeiro ml de solução de lavagem após a percolação da amostra. Os resultados demonstraram que com apenas cerca de 3 mL de lavagem todo o sal foi eliminado.

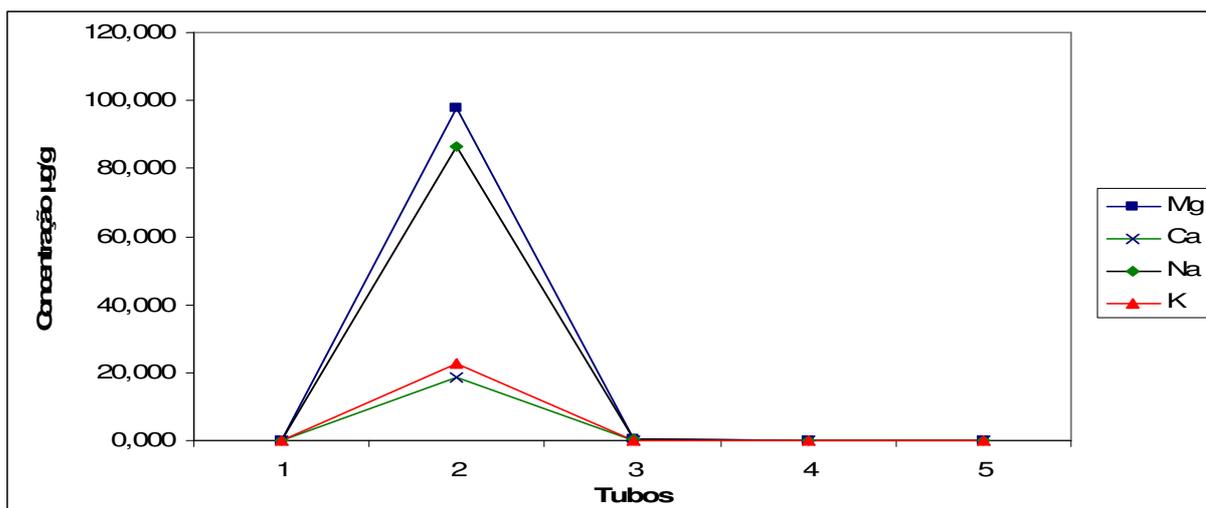


Figura 1: Eluição dos sais através da lavagem com HCl 12M.

4.2 Eluição Do U

O urânio foi eluído, após a eliminação da parte salina da amostra, com cerca de 3 mL de uma solução de HCl 0,1 M, Figura 2.

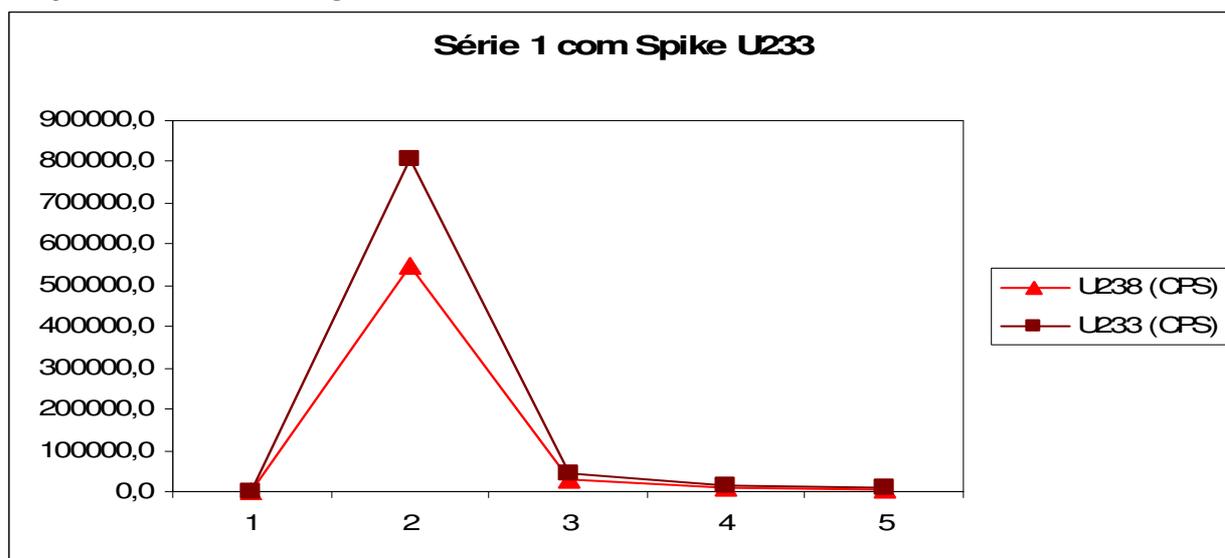


Figura 2: Eluição do U com HCl 0,1M

Observou-se que cerca de 90% do urânio foi eluído no segundo mL. Portanto, usamos essa fração para a análise do urânio por meio da técnica de HR-ICPMS.

4.3 Medidas Da Concentração De U Em Águas

Um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado (HR-ICPMS), (Element 1, Finnigan MAT/ Alemanha) foi empregado na determinação das concentrações de U. Todas as amostras de água foram processadas e medidas em uma única seqüência de análise. As principais condições operacionais são apresentadas na tabela 2.

Após separação química da fração contendo urânio, cerca de 1 grama de amostra foi pesada e o volume final elevado a uma massa de 10 g com solução de HNO₃ 2% . Os limites de

detecção de U foram determinados medindo-se 6 brancos consecutivos em uma única seqüência de análise.

Tabela 2. Parâmetros de medidas e condições de operação do HR-ICPMS.

Potência do RF (W)	2350
Fluxo de tomada da amostra (ml. min ⁻¹).	1,0
Fluxo de gás argônio de refrigeração (l.min ⁻¹)	16,0
Fluxo de gás argônio auxiliar (l.min ⁻¹)	0,9
Fluxo de gás argônio nebulizador (l.min ⁻¹)	1,0
Tocha	Fassel 1,5 mm diâmetro interno
Nebulizador	Cônico AR40-FC1
Câmara de nebulização	Cinnabar ciclônico 20 mL
Cone de amostragem	Ni 1,1 mm diâmetro de orifício.
Cone skimmer	Ni, 0,8 mm de diâmetro de orifício.
Modo de resolução	Baixa
Modo de aquisição	E-scan
Janela de aquisição (%)	10
Janela de procura de pico (%)	100
Janela de integração (%)	80
Tempo de residência de medida por isótopo (ns)	10
No. de medidas no pico	150

4.4 Diluição Isotópica

Conforme descrito anteriormente o método foi validado por meio da análise do padrão de água do mar certificada pela NRCC, CASS-4 (Nearshore Seawater Reference Material for Tracemetals). Nas tabelas 3,4 e 5 são apresentados os resultados em todas as etapas deste procedimento

Tabela 3: Análise isotópica da fração de urânio no padrão CASS-4

Análise isotópica da fração de urânio no padrão CASS-4			
	Porcentagem atômica		
Solução	233U	235U	238U
Traçadora	99,47%	0,08%	0,24%
Padrão CASS-4	--	0,73%	99,27%
Mistura	47,09%	0,43%	52,47%

Tabela 4: Valores para calcular a diluição isotópica

Mt (g)	Mp(g)	F238	M _{238/233*}	T238/233*	A238/233 *	C _{T233}
3,756	31,189	0,9999	1,467322	0,0023679	-1422,788	5,58E+13

Tabela 5: Dados com os valores certificados e encontrados do Padrão de Água do mar certificada pela NRCC, CASS-4.

Valor certificado de U em ppb	Valor encontrado com a IDA em $\eta\text{g.g-1}$	Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	Porcentagem de Recuperação
3,00	2,78	0,0075	92,73%

Os resultados apresentaram uma recuperação acima de 90% atendendo plenamente aos objetivos deste trabalho.

Em seguida foram analisadas as amostras das regiões em estudo. Os resultados são apresentados nas tabelas 6 e representam a média de 3 replicatas para cada amostra. Os valores de concentração apresentaram um desvio padrão percentual relativo na ordem de 2% .

Tabela 6: Resultados de análise das amostras das regiões de Bertioiga, Angra dos Reis e Fernando de Noronha.

REGIÃO	Média ($\eta\text{g.g-1}$)	Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e RSD%
Bertioiga	2,98	0,0072 \pm 0,0002
Ilha do Brandão	3,05	0,0073 \pm 0,0001
Praia de Itaorna	3,35	0,0073 \pm 0,0001
Praia do Sueste	3,74	0,0072 \pm 0,0002
Dados de Literatura ^[2]	3,40	0,0072 \pm 0,00002 ⁴

RSD% - Desvio Padrão Percentual Relativo.

O isótopo ^{234}U não foi analisado porque sua quantidade natural é muito pequena não sendo possível detectá-lo. O isótopo ^{236}U não foi detectado.

As razões fornecida pelo ICP-MS foram calibradas com dois padrões, NSB SRM 950a , e NBS SRM 500.

5 CONCLUSÃO

Metais alcalinos e alcalinos terrosos são grandes doadores de elétrons. Esses elétrons, dentro do plasma, provocam uma recombinação não somente dos íons de interesse como também do próprio meio (no caso argônio) o que leva a uma diminuição de íons que são detectados. Além disso, matrizes com grande quantidade de sólidos dissolvidos provocam entupimentos nos sistemas de introdução de amostras e formação de depósitos nos cones de amostragem do aparelho. Todos esses efeitos, além de elevar o limite de detecção instrumental provocam paradas constantes para limpeza do sistema o que diminui consideravelmente o rendimento analítico e o número de amostras analisadas por batelada. Dessa forma a eliminação da matriz torna-se uma etapa extremamente importante não somente para a qualidade dos resultados obtidos, mas também para a quantidade de amostras possíveis de serem analisadas por batelada.

Neste trabalho o procedimento adotado mostrou-se extremamente simples e eficiente eliminando quase que totalmente os sais presentes na matriz. Entretanto, cabe registrar, que essa estratégia só foi possível em função do uso da técnica de diluição isotópica. O fato de não exigir a separação completa do analito de interesse eliminou a necessidade do estudo de

recuperação permitindo eliminar um dos principais fatores causadores de erros nestas análises e responsável pelo aumento do valor da incerteza analítica.

Os resultados encontrados demonstraram que o urânio presente nas amostras é de origem natural e estão, de acordo com a literatura ², em níveis considerados ambientais.

6 AGRADECIMENTOS

Agradeço ao IPEN pela oportunidade de fazer a iniciação científica, ao CNPQ, pela confiança e pelo financiamento da experiência, ao Prof Dr Jorge Sarkis, pela orientação, aos amigos e colaboradores do LCQ, pela paciência de ensinar e contribuir com o trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Site *Wikipédia* <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ur%C3%A2nio> (20/06/2009)
2. Armid, Ohde, “Determination of uranium in pore water from coastal sediment by Standard addition ICP-MS analysis”, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, v **275** pp 233-237 (2007)
3. Boulyga e Heumann, “Determination of extremely low ²³⁶U/²³⁸U isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction”, *Journal of environmental radioactivity* v**1** pp 1-10(2006)
4. Zheng e Yamada, “Determination of U isotope ratio in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography”, *Talanta* v**1** pp 932-939 (2006)
5. Ulrich, J C. tese de mestrado, “Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de HRICP-MS”, instituto de pesquisa energética e nuclear, Universidade de São Paulo (2001)
6. Bonotto M. D., “Utilização de modelo isotópico de urânio no estudo de aquíferos do morro do ferro”, Poços de caldas (MG). (2000)
7. Misra e Dhara, “Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta* v**2** pp 1166-1169(2006)
8. Matsumoto.E “Estudo da contaminação atmosférica e de águas superficiais empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)”. *Tese (Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo*, (Co-orientador) Virgilio Franco do Nascimento Filho. (2000)
9. Andersen e Stirling, “The tracing of riverine U in arctic seawater with very precise ²³⁴U/²³⁸U measurements”, *Earth and Planetary Sciences Letters* v**1** pp 171-185 (2007)
10. Richter e Alonso et al, “Isotopic “fingerprint” for natural Uranium ore samples”, *International Journal. of Mass Spectrometry* v**1** pp 9-14 (1999)
11. Mancini, L.H. “Migração ²²⁶Ra e ²²⁸Ra nas águas superficiais e subterrâneas no complexo alcalino do Barreiro de Araxá (MG)”. Tese (Dourado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.(2002)
12. Lee e Povinec, “Ultra-low-level determination of ²³⁶U in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS”, *Applied Radiation And Isotopes* v**1** pg 823-828 (2008)

13. K. Tagami e S Uchida, "Rapid uranium preconcentration and separation method from fresh water sample for total U and U^{235}/U^{234} isotope ratio measurements by ICP-MS". *Applied Radiation And Isotopes* v1 pp 101-105 (2007)
14. Sarkis, J E S, tese de mestrado, "Determinação da queima em combustíveis nucleares irradiados pelo método do produto estável de fissão ^{148}Nd " instituto de pesquisa energética e nuclear, Universidade de São Paulo. (1982)
15. Hatje, V apresentação sobre a "Composição da água do mar", encontrada no *site Google* (12/03/2009).