

BR 92 29115

ISSN 0101-3084



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES SIMULADAS DO PROCESSO  
THOREX POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Mitiko YAMAURA e Harko Tamura MATSUDA

IPEN-Pub-358

NOVEMBRO/1991

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES SIMULADAS DO PROCESSO THOREX  
POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

**Mitiko YAMAURA e Harko Tamura MATSUDA**

**DEPARTAMENTO DO CICLO COMBUSTÍVEL**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

THORIUM

SAMPLE PREPARATION

THOREX PROCESS

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

---

IPEN - Doc - 4086

Aprovado para publicação em 05/08/91

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES SIMULADAS DO PROCESSO  
THOREX POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X\*

Mitiko YAMAURA e Haruko Tamura MATSUDA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um estudo para a determinação de tório em soluções aquosas e orgânicas (TEP/n-dodecano) por fluorescência de raios-X, utilizando-se a técnica de preparação de amostras em camada delgada e um padrão interno. Estabeleceram-se as melhores condições para análise de tório, estudando-se os seguintes parâmetros: linha analítica de tório, padrão interno, papel de filtro, geometria do papel, volume de amostra e condições de medida. Com as condições estabelecidas obtiveram-se determinações de tório em soluções aquosas no intervalo de 1-200g Th/L com a precisão de 1% e em soluções orgânicas (2-63g Th/L) com a precisão de 1,5%. A exatidão foi de 3% tanto em soluções aquosas quanto orgânicas. O limite de detecção foi de 1,2µg e 1,4µg de tório em solução aquosa e orgânica, respectivamente. Estudaram-se como interferentes, os elementos presentes em soluções de combustível irradiado como urânio, produtos de fissão, produtos de corrosão e os componentes do reagente Thorex. Estudou-se também o efeito Matrix em soluções sintéticas simuladas do Processo Thorex. Finalmente, aplicou-se o método com bons resultados à análise de tório em solução de tório irradiado no reator IEA-R1.

---

(\*) Trabalho baseado na Dissertação de Mestrado apresentada por Mitiko Yamaura no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, maio 1982.

THORIUM DETERMINATION BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY IN  
SIMULATED THOREX PROCESS SOLUTIONS\*

Mitiko YAMAURA and Harko Tamura MATSUDA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

The X-ray fluorescence method for thorium determination in aqueous and organic (TBP/n-dodecane) solutions is described. The thin film technique for sample preparation and a suitable internal standard had been used. The best conditions for Thorium determination had been established studying some parameters as analytical line, internal standard, filter paper, paper geometry, sample volume and measurement conditions. With the established conditions, thorium was determined in aqueous solutions with 1% precision in the concentration range of 1 to 200g Th/L and in organic solutions (2-63g Th/L) with 1,5% of precision. The accuracy of the proposed method was 3% in aqueous and organic phases. The detection limit was 1,2 $\mu$ g thorium for aqueous solutions and 1,4 $\mu$ g for organic solutions. Uranium, fission products, corrosion products and Thorex reagent components were studied as interfering elements in the thorium analysis. The matrix effect was also studied using the Thorex process simulated solutions. Finally, the method was applied to thorium determination in irradiated thorium solutions with satisfactory results.

---

(\*) From a Dissertation submitted by Mitiko Yamaura to the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares in partial fulfillment of the requirements for a Master in Science degree, may 1982.

## I - INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica, atualmente, com grandes perspectivas em análises de actinídeos para o controle de processo em reprocessamento do combustível irradiado. Isto se deve não só à rapidez e simplicidade da técnica como também à possibilidade de adaptação do espectrômetro em caixa de luvas, permitindo a análise de nuclídeos emissores alfa como o plutônio. Além disso, permite análise de vários elementos sem separação química prévia, diminuindo os efluentes radioativos.

Um fator importante no desenvolvimento de método analítico no tratamento de combustível irradiado é a técnica de preparação da amostra. As operações envolvidas devem ser realizadas por controle remoto e utilizando volumes mínimos a fim de facilitar o manuseio das amostras.

Considerando-se tais aspectos, para a análise por espectrometria de fluorescência de raios-X, a preparação da amostra em camada delgada <sup>(2)</sup> é a mais adequada, pois, reúne as características citadas, além de minimizar os efeitos de absorção-intensificação <sup>(3,9,10)</sup> e reduzir a influência da radiação  $\beta$ - $\gamma$  <sup>(12)</sup>.

Os primeiros estudos realizados, com a finalidade de analisar soluções altamente ativas provenientes da dissolução de combustível irradiado por fluorescência de raios-X, referem-se à determinação de U e Pu e datam do fim da década de 1960.

BAECKMANN <sup>(1)</sup> aplicou o método de fluorescência de raios-X para a determinação de actinídeos em soluções de U irradiado e não irradiado. Obteve resultados comparáveis àqueles obtidos por espectrometria de massa pelo método da diluição isotópica, com um desvio sistemático de 0,3%.

ERTEL & WETTESTEIN <sup>(7)</sup> estudaram o método de preparação de amostras em papel de filtro para análise de U e Pu em soluções ativas por fluorescência de raios-X. Concluíram que as soluções com até 1000 Ci/L e de concentrações

maiores que 10mg U, Pu/mL podem ser analisadas com uma pre  
cisão de 1%.

DIAZ-GUERRA<sup>(6)</sup> usando também o método de pre  
paração em papel de filtro, determinou U no intervalo de con  
centração de 1 a 100g U/L. Estudou também a influência da radia  
ção  $\gamma$  na radiação de fundo, empregando uma fonte de  
Césio-137 de 250 $\mu$ Ci.

BRODDA<sup>(5)</sup> estudou a determinação de U, Th, K e  $SO_4$   
em soluções de Processo Thorex, utilizando um filtro de mem  
brana ao invés do papel de filtro. Os estudos mostraram a  
possibilidade de determinação simultânea desses elemen  
tos na presença de produtos de fissão com atividade menor que  
200mCi.

Neste trabalho, apresenta-se o método de pre  
paração de amostra em camada delgada utilizando papel de filtro e  
realizando as medidas em relação a um padrão interno para a  
determinação de tório por fluorescência de raios-X. O estu  
do visa a sua aplicação à análise de tório em soluções do  
Processo Thorex.

## II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. Equipamento

Espectrômetro de raios-X sequencial da SIEMENS, mode  
lo SRS-1, automático, com trocador de amostras com 10 posi  
ções, gerador Kristalloflex-4 e analisador de pulsos mono  
canal. O equipamento é destinado à análise de amostras  
radioativas e opera automaticamente por meio de uma unidade  
de controle onde se fixam os parâmetros de medida, um pro  
cessador modelo PDP-8/M, marca DIGITAL e um teletipo para  
saída de dados.

## II.2. Materiais e Reagentes

- papel de filtro
- adesivo de poliéster, marca Filmolux, Alemanha Ocidental
- micropipetas marca Eppendorf e ponteiros descartáveis, Alemanha Ocidental
- porta-amostras para líquido e porta-amostras de carvão (abertura de 23mm de diâmetro), marca SIEMENS, Alemanha Ocidental
- solução padrão de nitrato de tório obtida por dissolução de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nuclearmente puro com ácido nítrico
- solução padrão de nitrato de tório em TBP 42,5% / n-dodecano, obtida a partir da contactação de uma solução orgânica constituída de TBP 42,5%/n-dodecano v/v

As soluções padrão de tório foram padronizadas por titulação volumétrica com uma solução padrão de sal dissódico de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) no Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química.

- solução de nitrato de estrôncio por dissolução de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  de grau analítico
- solução de nitrato de ítrio obtida por dissolução de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2% em Dy), purificado dos elementos das terras raras no Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química, com ácido nítrico 6M
- solução de nitrato de ítrio em TBP 42,5%/n-dodecano obtida por contactação de solução aquosa de nitrato de ítrio com uma solução orgânica constituída de TBP 42,5%/n-dodecano v/v

- outros reagentes: todos de grau analítico.

### II.3. Condições Operacionais do Espectrômetro

Desenvolveu-se o trabalho experimental utilizando-se um tubo de raios-X de tungstênio AG-W-61 operando a 50 kV e 50 mA para excitação das amostras, cristal analisador de LiF de plano de reflexão (100) e detector de NaI(Tl).

Utilizou-se um analisador de pulsos monocanal com a seguinte discriminação: janela = 1,1V e linha de base = 0,6V.

Os tempos de contagem variaram de 40s a 100s de tal forma a se obter uma contagem superior a  $10^5$  impulsos. Todos os dados relacionados constituem a média aritmética de 5 medidas realizadas em atmosfera de ar.

### II.4. Seleção da Linha Analítica do Tório e Escolha do Padrão Interno

Para a determinação de tório por fluorescência de raios-X, selecionou-se como linha analítica a sua característica de maior intensidade  $\text{ThLa}_1 (n=1)$ . A escolha dessa linha baseou-se não somente na sua intensidade mas também por localizar-se em uma região de comprimento de onda livre de interferência da maioria dos elementos presentes nas soluções de Combustível de tório (Figura 1).

Dos possíveis elementos a serem utilizados como padrão interno relacionaram-se o U, Zr, Sr e Y. Todos eles caracterizam-se como padrão interno por possuírem linhas próximas à linha analítica e se situarem do mesmo lado das bordas de absorção como mostra a Figura 2.

Desses elementos o U seria o mais indicado uma vez que conseguem soluções estáveis aquosas e orgânicas de nitrato de urânio. Entretanto, o U é um elemento sempre pre

sente em soluções de combustível de tório. O Zircônio, ou outro elemento passível de utilização, apresenta baixa estabilidade química e tendência às reações de hidrólise. Portanto, utilizou-se o Sr como padrão interno para tório em soluções aquosas e o Y em soluções orgânicas. Os seus respectivos ângulos Bragg encontram-se na Tabela 1.

Tanto o Sr quanto o Y na forma de nitratos de Sr e Y são obtidos em soluções aquosas com boa estabilidade química e o ítrio ainda pode ser obtido em soluções orgânicas, razão pela qual foi escolhido como padrão interno de tório em soluções orgânicas. A escolha do Sr como padrão interno em soluções aquosas deve-se, fundamentalmente, ao grau de pureza e disponibilidade comercial do nitrato de estrôncio.

Tabela 1 - Valores dos ângulos de BRAGG ( $2\theta$ ) das linhas do tório e do padrão interno - LiF (100).

Linha	$2\theta^{\circ}$
ThL $\alpha_1$ (n=1)	27,46
SrK $\alpha$ (n=1)	25,12
YK $\alpha$ (n=1)	23,80

## II.5. Escolha do Papel de Filtro

Há vários tipos de materiais que podem servir como suporte: papel de filtro, filmes de Mylar, alumínio, magnésio. Dentre esses, o papel de filtro é o que apresenta maior radiação de espalhamento diminuindo, consequentemente, a sensibilidade. Por outro lado, o papel de filtro apresenta uma vantagem em relação aos demais suportes, pois as amostras são facilmente absorvidas, permitindo uma distribuição

buição uniforme e evitando uma operação de secagem ou de evaporação.

Procurou-se um papel de filtro que apresentasse uma porosidade baixa e uma distribuição uniforme da solução.

Dos vários papéis de filtro faixa azul estudados o que apresentou a distribuição mais uniforme de alíquota foi o de marca Selecta.

## II.6. Procedimento Básico

A preparação da amostra para análise de tório por fluorescência de raios-X empregando o método da camada fina, consiste das seguintes fases:

- faz-se uma diluição da solução-análise com a solução de padrão interno em uma relação volumétrica conhecida e exata,
- retira-se uma alíquota dessa diluição e deposita-se em um pequeno disco de papel de filtro fixo no adesivo de poliéster que por sua vez, está adaptado no porta-amostra para líquido,
- posteriormente, as amostras assim preparadas, são colocadas no porta-amostra de carvão e, analisadas por fluorescência de raios-X,
- para cada amostra realizam-se medidas da linha analítica  $ThI\alpha_1$ , da linha do padrão interno ( $SrK\alpha$  ou  $YK\alpha$ ) e da linha do ângulo  $2\theta$  adjacente (para a determinação da radiação de fundo) de  $24,07^\circ$ , correspondente a linha  $L\gamma_1$  de primeira ordem do chumbo,
- determina-se a relação das intensidades líquida  $\left(\frac{I_{EL}}{I_{PI}}\right)$ .

## II.7. Correção da Radiação de Fundo

Quando se analisam amostras ativas, além das radiações primárias espalhadas pela amostra, das radiações secundárias espalhadas pelo cristal e dos raios-X emitidos pelo próprio cristal, as radiações  $\beta$ - $\gamma$  também contribuem para a radiação de fundo.

Fez-se a correção da radiação de fundo para o cálculo da relação de intensidades líquida (intensidade da linha analítica/intensidade da linha do padrão interno), baseando-se na medida do ângulo  $2\theta$  adjacente e pela constante de proporcionalidade  $K$  existente entre a radiação de fundo da linha analítica e a radiação de fundo do ângulo  $2\theta$  adjacente (2,8).

$$B_{g_{\text{pico}}} = K \cdot B_{g_{\text{adj}}}$$

A relação de intensidades líquidas EL/PI de cada amostra foi determinada da seguinte maneira:

$$\left( \frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{\text{liq}} = \left( \frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{\text{medida}} - K \left( \frac{I_{\text{adj}}}{I_{PI}} \right)$$

$$K = \frac{I_{o_{EL}}}{I_{o_{\text{adj}}}}$$

onde :

$I_{EL}$  = intensidade da linha analítica da amostra

$I_{PI}$  = intensidade da linha do padrão interno da amostra

$I_{\text{adj}}$  = intensidade da radiação no ângulo  $2\theta$  adjacente da amostra

$I_{o_{EL}}$  = intensidade da linha analítica da prova em branco

$I_{o_{\text{adj}}}$  = intensidade da radiação no ângulo  $2\theta$  adjacente da prova em branco

K = constante de proporcionalidade determinada pela medida da radiação de fundo dos dois ângulos  $2\theta$ , no ângulo do pico e no ângulo adjacente, da prova em branco. A prova em branco consistiu de uma solução de padrão interno e ácido nítrico 1M ou TBP 42,5%/n-dodecano v/v, dependendo do tipo de análise de tório, se aquosa ou orgânica, respectivamente.

### III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### III.1. Geometria do Papel de Filtro e Determinação do Volume da Amostra

Os experimentos tiveram como objetivo a definição da forma e tamanho do papel de filtro em função da abertura do porta-amostra (23mm de diâmetro) a fim de se obter intensidade máxima na linha medida.

Neste estudo, fixou-se a forma circular do papel e variaram-se o seu diâmetro de 10 a 30mm e o volume da amostra de 5 a 75 $\mu$ L.

A Figura 3 mostra a influência do diâmetro do papel e do volume da alíquota depositada na linha  $ThLa_1$ . Observa-se que até o volume de 20 $\mu$ L, a intensidade da linha  $La_1$  do tório é independente do diâmetro do suporte, mantendo uma linearidade entre a intensidade e o volume depositado.

Para alíquotas superiores, somente o papel de 20mm de diâmetro suporta um volume máximo de 50 $\mu$ L, mantendo a mesma relação linear com uma distribuição uniforme da alíquota sem saturar o papel.

Definiram-se dessa forma, para o prosseguimento deste trabalho, o diâmetro de 20mm e alíquota de 20 $\mu$ L e 50 $\mu$ L dependendo do intervalo de concentração de tório.

### III.2. Influência da Rotação da Amostra

Este estudo consistiu na realização de medidas com rotação (10 rpm) e sem rotação da amostra.

Os dados da Tabela 2 mostram que as medidas feitas com rotação da amostra são mais precisas dada a excitação mais uniforme da mesma. Observa-se, ainda, que a precisão é maior quando se considera a relação de intensidades.

**Tabela 2** - Estudo de influência da rotação da amostra na precisão das medidas (Diluição = 1:1 v/v ;  $V_{alíq.} = 20\mu\text{L}$ ;  $Sr = 20\text{g/L}$ )

Th g/L	Desvio Padrão $\sigma$ %			
	sem rotação		com rotação	
	$I_{Th\alpha_1}$	$(I_{Th\alpha_1}/I_{SrK\alpha})_{líq}$	$I_{Th\alpha_1}$	$(I_{Th\alpha_1}/I_{SrK\alpha})_{líq}$
12	1,72	1,12	0,99	0,70
55	1,54	0,75	0,89	0,55
75	2,07	1,09	1,46	0,51
100	2,99	0,98	1,13	0,50
120	1,45	1,01	1,07	0,66

### III.3. Estudo da Concentração do Padrão Interno e sua Influência nas Linhas $Th\alpha_1$ e $Pb\gamma_1$

As linhas  $SrK\alpha$  e  $YK\alpha$  não interferem na linha analítica do tório. Entretanto, dependendo da concentração do padrão interno pode ocorrer efeito da matriz de absorção-intensificação na linha analítica. Realizou-se o estudo desse efeito, variando-se as concentrações do padrão interno para

uma mesma concentração do tório, conforme os dados da Tabela 3.

Tabela 3 - Influência de concentração de padrão interno na linha  $\text{Th}\alpha_1$  e na linha  $\text{Pb}\gamma_1$ . (Diluição 1:1 v/v ,  $V_{\text{alíq.}} = 20\mu\text{L}$ )

Th g/L	Padrão Interno (PI)	[PI] / [Th] m/m	$I_{\text{Th}\alpha_1}$ liq. (ctg/s) . $10^{-3}$	$I_{\text{Pb}\gamma_1}$ (ctg/s) . $10^{-3}$
8,7	Sr	0	1,37	2,48
		1,15	1,37	2,50
		5,75	1,36	2,52
		11,49	1,36	2,52
22,8	Sr	0	3,65	2,48
		0,44	3,62	2,50
		2,19	3,65	2,52
		4,39	3,50	2,58
42,5	Sr	0	6,60	2,55
		0,24	6,68	2,52
		1,18	6,55	2,55
		2,35	6,62	2,55
11,5	Y	0	1,81	2,40
		0,17	1,86	2,45
		0,34	1,86	2,48
		0,69	1,81	2,55
		1,37	1,84	2,65
		2,74	1,88	3,05
		5,48	1,83	3,58

Verifica-se que tanto o estrôncio quanto o ítrio até as concentrações estudadas (100g Sr/L e 63g Y/L, respectivamente) não interferem na linha do tório. Por outro lado, para concentrações elevadas de ítrio observa-se uma ligeira influência na linha do  $PbL\gamma_1$ .

Na escolha da concentração do padrão interno considerou-se a relação de intensidades,  $I_{Th} / I_{PI}$ , que não se afastasse muito da unidade, a fim de se obter maior precisão de medida <sup>(11)</sup>.

Para análises de tório (com relação de diluição 1:1 v/v) em soluções aquosas escolheu-se a concentração de 25g Sr/L. Para soluções orgânicas, escolheu-se a concentração de ítrio de 11,1g Y/L. A concentração máxima de tório estudada na fase orgânica foi de 60g Th/L.

#### III.4. Análise de Tório em Solução Aquosa de Nitrato de Tório

Com os parâmetros definidos (diâmetro do papel de filtro em 20mm, padrão interno, medida com rotação, volume de alíquota em 20 $\mu$ L) prosseguiram-se os estudos a fim de determinar os limites de análise, variando-se a concentração de tório no intervalo de 1 a 300g Th/L.

Na curva da Figura 4 observa-se que há uma relação linear entre a relação de intensidades com a concentração de tório, até 200g Th/L. A partir dessa concentração, nota-se um ligeiro declínio da relação de intensidades de tório, dado ao efeito de absorção e saturação do detector. Assim, estabeleceu-se o limite superior de análise em 200g Th/L, isto é, uma alíquota contendo no máximo 2mg Th.

A curva da Figura 5 mostra que no intervalo de 10-200g Th/L, as análises são realizadas com a precisão da ordem de 1%. Para concentrações inferiores a 10g Th/L, a precisão diminui, chegando-se a 10% nas medidas realizadas com soluções de 1g Th/L.

Portanto, traçou-se a curva de calibração no intervalo de 1-200g Th/L como mostra a Figura 6.

A sensibilidade encontrada foi de  $16 \text{ ctg.s}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{ Th}$  e o limite de detecção de  $1,2 \mu\text{g Th}$  (calculado segundo Birks<sup>(4)</sup>) para tempo de contagem de 40s.

Com o objetivo de aumentar a precisão das medidas nas soluções com concentrações inferiores a 10g Th/L, realizaram-se estudos variando-se a relação de diluição e o volume de alíquota. Para cada diluição, usou-se uma concentração adequada de padrão interno de tal forma a se obter valores das relações de intensidades que não se afastam muito da unidade.

Assim, estudaram-se as seguintes diluições:

- 1:1 e 2:1, usando uma solução de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,45g Sr/L e
- 4:1, com solução de 2,5g Sr/L.

Observa-se pelas curvas das Figuras 7 e 8 que com o volume de alíquota de  $50 \mu\text{L}$  e uma relação de diluição de 4:1 obtêm-se medidas com maior precisão.

Nessas condições, verifica-se que até a concentração de 1g Th/L, conseguem-se medidas com precisão de 1%. O limite inferior foi fixado em 0,25g Th/L, correspondente a  $10 \mu\text{g}$  de Th na amostra, com uma precisão de 10%.

Na Figura 9 tem-se a curva de calibração no intervalo de 0,25 a 10g Th/L.

### III.5. Análise de Tório em Soluções Orgânicas Constituídas por TBP 42,5%/n-dodecano

Com a concentração de padrão interno de 11,1g Y/L e considerando-se os parâmetros definidos para fase aquosa, determinaram-se os limites de análise de tório na fase orgânica no intervalo de 1 a 60g Th/L.

A curva da Figura 10 mostra que as análises são menos precisas para a fase orgânica do que para a fase aquosa.

sa. A precisão encontrada é da ordem de 1,5 - 2% para concentrações superiores a 10g Th/L.

A sensibilidade encontrada foi de  $15 \text{ ctg.s}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}$  Th e o limite de detecção de 1,4 $\mu\text{g}$  Th.

Assim, traçou-se a curva de calibração no intervalo de 1-60g Th/L como mostra a Figura 11.

Como para o caso das soluções aquosas, em soluções orgânicas de concentrações menores que 10g Th/L efetuaram-se medidas fixando-se o volume da alíquota em 50 $\mu\text{L}$  e relação de diluição 4:1. Utilizou-se a solução de padrão interno de 4,2g Y/L.

Nessas condições, o limite inferior de análise foi estabelecido em 0,25g Th/L com uma precisão de 11% como mostra a Figura 12.

Traçou-se uma curva de calibração no intervalo de 0,25-10g Th/L como mostra a Figura 13.

### III.6. Estudo dos Interferentes

Como o estudo visa a aplicação do método ao controle de tório em soluções do processo Thorex, estudaram-se como interferentes os elementos, geralmente, presentes em soluções dessa natureza. Prepararam-se soluções aquosas contendo o urânio, os produtos de fissão, os produtos de corrosão e os componentes de reagente Thorex.

Os estudos feitos com cada um dos elementos, separadamente ou conjuntamente simulando uma solução proveniente da dissolução do combustível de tório, não mostraram qualquer efeito na análise de tório, já que o erro encontrado está dentro da precisão do método. Os valores encontrados estão ilustrados nas Tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

**Tabela 4** - Influência do urânio na determinação de tório

Th g/L	[U] / [Th] m/m	erro relativo $\epsilon$ (%)
28,41	0	-
28,30	0,44	+ 0,39
28,38	0,88	+ 0,11
28,45	1,76	- 0,14
53,41	0	-
45,84	0,47	- 0,81
53,33	0,94	+ 0,15
53,39	1,87	+ 0,04
90,02	0	-
90,77	0,55	- 0,83
89,93	1,11	+ 0,10
89,08	2,22	+ 1,05

### III.7. Exatidão e Eficiência<sup>(13)</sup> do Método

Avaliou-se a exatidão do método comparando-se os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação volumétrica com EDTA.

Pelos erros relativos e totais ilustrados nas Tabelas 11 e 12, conclui-se que a determinação de tório por fluorescência de raios-X pelo método de papel de filtro e utilizando um padrão interno é eficiente, podendo ser utilizado em análises de rotina.

**Tabela 5 - Estudo da interferência do Rb e do Ce na determinação de tório**

Interferente	Th g/L	[Interferente] / [Th] m/m	erro relativo ε (%)
Rb	28,02	0	-
	28,21	0,01	- 0,68
	28,36	0,02	- 1,21
	28,02	0,03	0
	28,37	0,05	- 1,25
	6,71	0	-
	6,77	0,03	- 0,89
	6,79	0,06	- 1,19
	6,61	0,11	+ 1,49
	6,67	0,21	+ 0,60
Ce	5,66	0	-
	5,65	0,22	0,18
	5,59	0,44	+ 1,24
	5,64	0,88	+ 0,35

### III.8. Aplicação do Método à Análise de Tório em Solução de Tório Irrradiado

Irradiou-se uma amostra de 1,05g de oxicarbonato de tório (59,5% em Th) nuclearmente puro, durante 8,0 horas no reator IEA-R1 a um fluxo de  $2 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s.

Após um período de desativação de 22 horas, realizaram-se a dissolução da amostra e em seguida, a análise de tório na solução resultante (dose = 50 mrem a distância de 20cm).

Com a finalidade de se verificar a influência da atividade na análise, preparou-se uma solução com a mesma quan

tidade de oxicarbonato de tório não irradiado, segundo o mesmo procedimento da amostra irradiada.

Os resultados das análises ilustrados na Tabela 13 mostram um desvio da ordem de 1% ou seja dentro da precisão e exatidão do método.

**Tabela 6** - Efeito dos elementos das terras raras, Ru e Zr na determinação de tório

Th g/L	[La,Pr,Nd,Gd,Eu,Ru,Zr] / [Th] m/m	erro relativo ε (%)
102,75	0	-
102,49	0,001	+ 0,25
101,81	0,002	+ 0,91
101,78	0,004	+ 0,94
27,21	0	-
26,98	0,01	+ 0,84
27,20	0,02	+ 0,04

**Tabela 7** - Efeito do Al na determinação de tório

Th g/L	[Al] / [Th] m/m	erro relativo ε (%)
105,48	0	-
105,35	0,18	+ 0,12
105,88	0,36	- 0,38
106,89	0,72	- 1,34
27,21	0	-
27,50	1,39	- 1,06
27,21	2,78	0

Tabela 8 - Efeito do F e P na determinação de tório

Th g/L	[F] / [Th] m/m	[P] / [Th] m/m	erro relativo $\epsilon$ (%)
102,76	0	0	-
102,85	0,006	0,002	- 0,09
102,06	0,01	0,003	+ 0,68
103,04	0,02	0,01	- 0,27
27,21	0	0	-
27,35	0,04	0,02	- 0,51
27,33	0,08	0,03	- 0,44

Tabela 9 - Efeito do Fe na determinação de tório

Th g/L	[Fe] / [Th] m/m	erro relativo $\epsilon$ (%)
98,19	0	-
98,59	0,03	- 0,41
98,76	0,06	- 0,58
99,46	0,12	- 1,29
49,20	0	-
49,10	0,06	+ 0,20
49,80	0,12	- 1,22
49,56	0,25	- 0,73

**Tabela 10** - Verificação do efeito matriz na determinação de tório

solução	Th g/L	(U)/(Th)	(PF)/(Th)	(Al)/(Th)	(F,P,Fe)/(Th)	erro rel. $\epsilon$ (%)
		m/m	m/m	m/m	m/m	
1	6,60	0	0	0	0	-
2	6,67	0,24	0,04	0,22	0,08	- 1,06
3	6,52	0,49	0,06	0,45	0,15	+ 1,21

**Tabela 11** - Estudo da exatidão e eficiência do método em soluções aquosas de nitrato de tório

Amostra nº	Concentração de Th (g/L)		$\epsilon$ (%)	$\sigma$	$\epsilon$ total (%)
	tit.volum. com EDTA	FRX			
1	0,25	0,23	+ 8,00	0,02	24,00
2	1,00	1,02	- 2,00	0,01	4,00
3	10,52	10,61	- 0,86	0,10	2,76
4	20,47	20,16	+ 1,51	0,01	1,61
5	36,93	36,90	+ 0,08	0,26	1,49
6	57,37	55,88	+ 2,60	0,01	2,63
7	98,45	97,27	+ 1,20	0,42	2,05
8	104,96	106,15	- 1,13	0,13	1,38
9	112,27	112,19	+ 0,07	0,98	1,82
10	140,03	142,92	- 2,06	0,90	3,35
11	340,34	334,70	+ 1,66	0,67	2,05
12	355,19	365,06	- 2,78	0,77	3,21
13	358,57	363,63	- 1,41	1,02	1,98

**Tabela 12** - Estudos de exatidão e eficiência do método em soluções orgânicas de nitrato de tório

Amostra nº	Concentração de Th (g/L)		ε (%)	σ	ε <sub>total</sub> (%)
	tit.volum. com EDTA	FRX			
1	32,54	31,92	+ 1,90	0,48	4,86
2	35,68	36,32	- 1,79	0,24	3,14
3	44,36	43,95	+ 0,92	0,72	4,17
4	44,36	43,66	+ 1,58	0,54	4,01
5	44,60	43,25	+ 3,03	0,33	4,51
6	48,33	49,31	- 2,03	0,43	3,81

**Tabela 13** - Determinação de tório em oxicarbonato de tório irradiado e não irradiado

solução	Th (g/L)		ε (%)
	não irradiado	irradiado	
1	6,26	6,21	+ 0,80
2	6,26	6,19	+ 1,12

#### IV - CONCLUSÃO

Pelos resultados expostos, o método proposto mostrou ser eficiente para a determinação de tório tanto em soluções aquosas e orgânicas quanto em soluções de tório irradiado. É um método simples e rápido, sem necessidade de uma

separação química prévia, diminuindo os resíduos radioativos. Além disso, as amostras podem ser preparadas em operações por controle remoto, condição favorável para análises de soluções ativas. O uso de pequenas alíquotas reduz o nível de radioatividade possibilitando em muitos casos, a aplicação do método em soluções ativas mesmo sem proteção biológica.

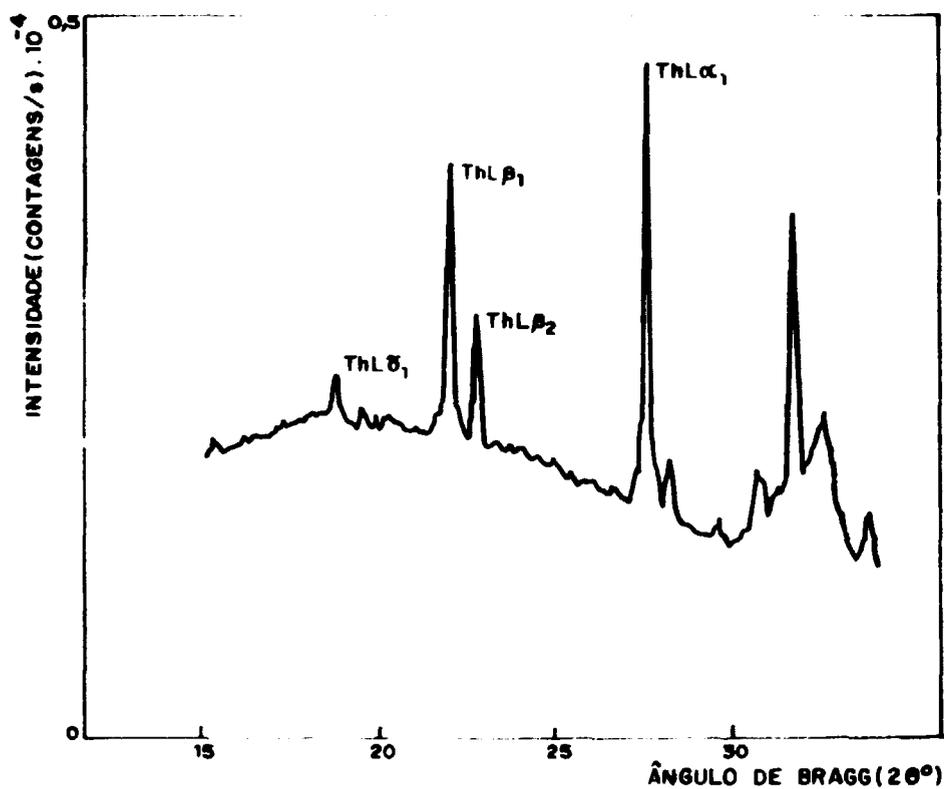


FIGURA 1 - ESPECTRO DE RAIOS-X FLUORESCENTES DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO LOCALIZANDO A LINHA ANALÍTICA  $ThL\alpha_1$  ( $n=1$ ).  
[CRISTAL ANALISADOR: LiF(100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50 KV E 50 mA]

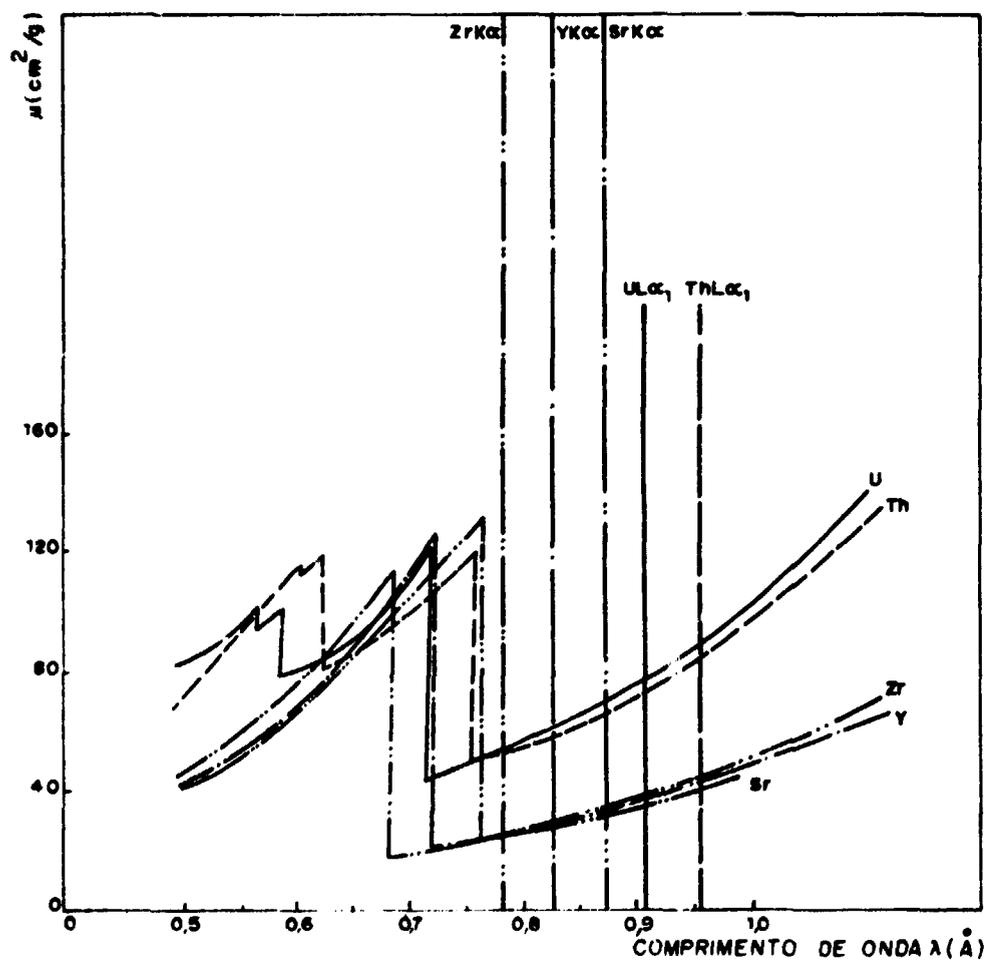


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA E DA LINHA ESPECTRAL CARACTERÍSTICA DOS ELEMENTOS TÓRIO, URÂNIO, ZIRCÔNIO, ESTRÔNCIO E ÍTRIO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA.

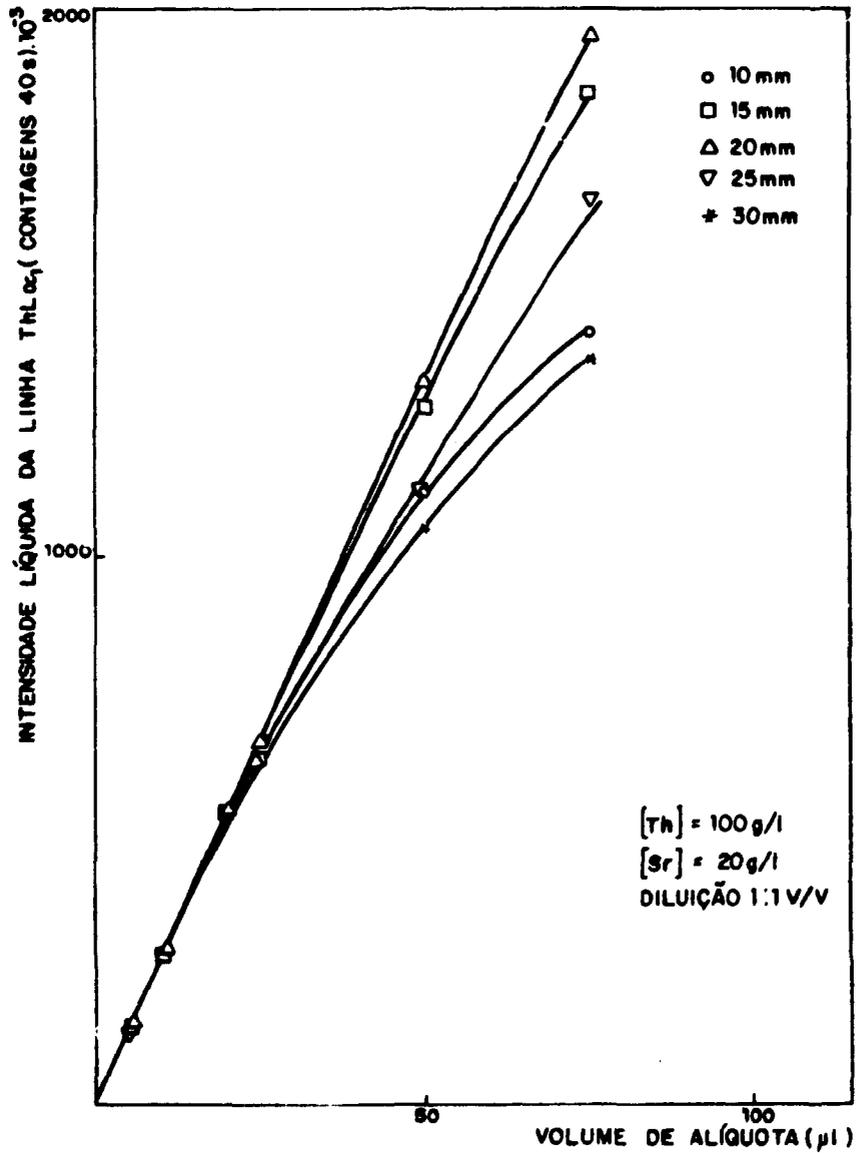


FIGURA 3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA LINHA  $Th\alpha_1$  ( $n=1$ ) COM O DIÂMETRO DO PAPEL DE FILTRO E COM O VOLUME DE ALÍQUOTA DEPOSITADA.

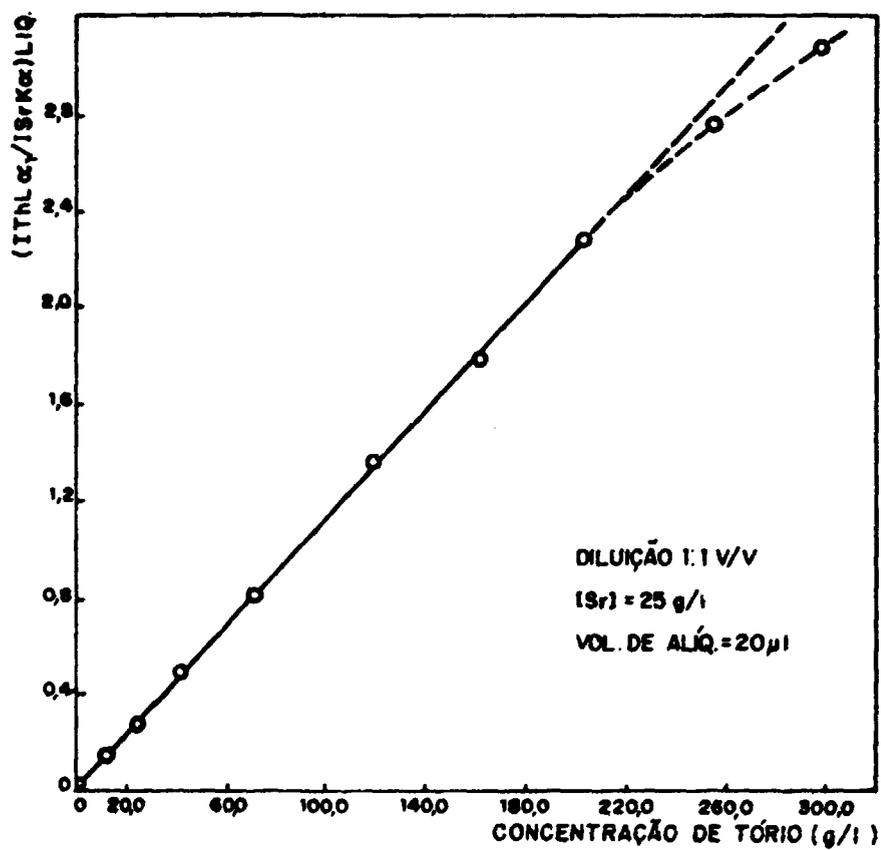


FIGURA 4 - VERIFICAÇÃO DO NÍVEL DE PROPORCIONALIDADE ENTRE A RELAÇÃO DE INTENSIDADES (I<sub>Th</sub>/I<sub>Sr</sub>) E A CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO.

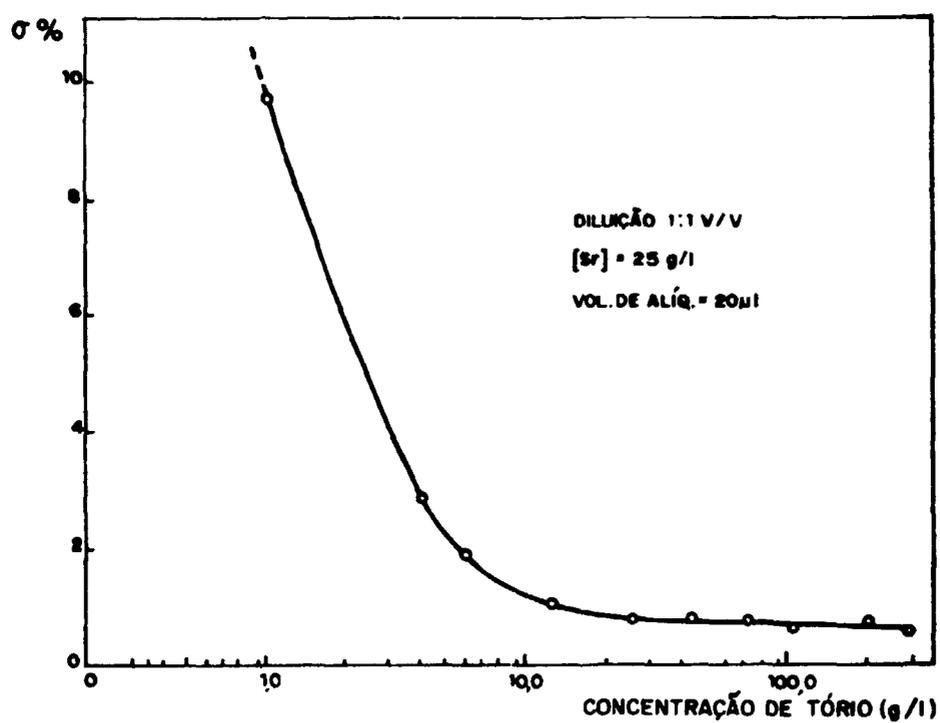


FIGURA 5 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO DE TÓRIO.

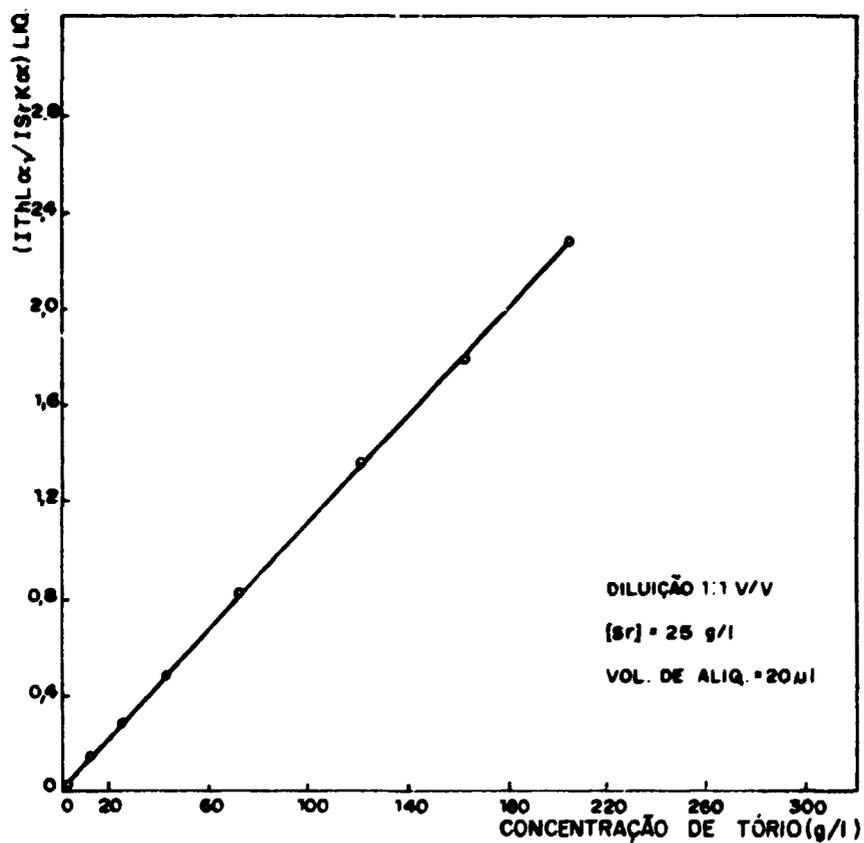


FIGURA 6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS NO INTERVALO DE 1 A 200 g/l .

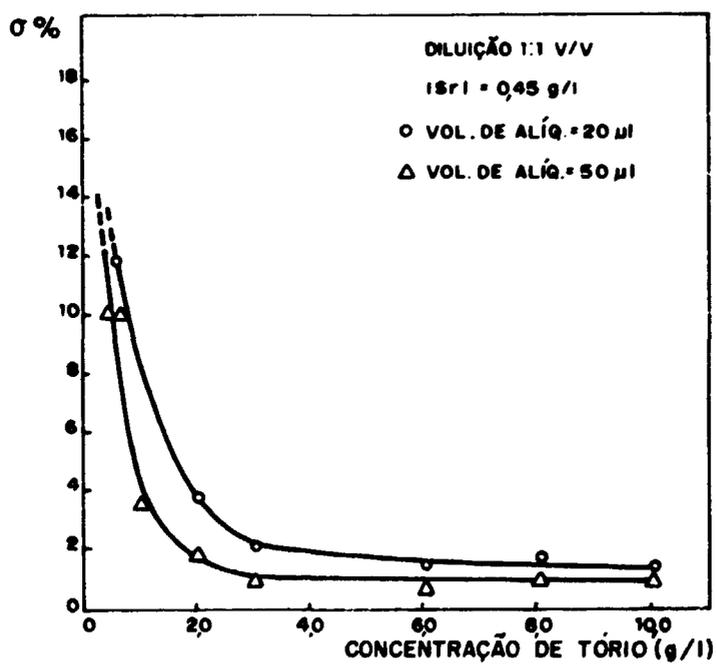


FIGURA 7 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO COM ALÍQUOTAS DE 20 A 50 µl.

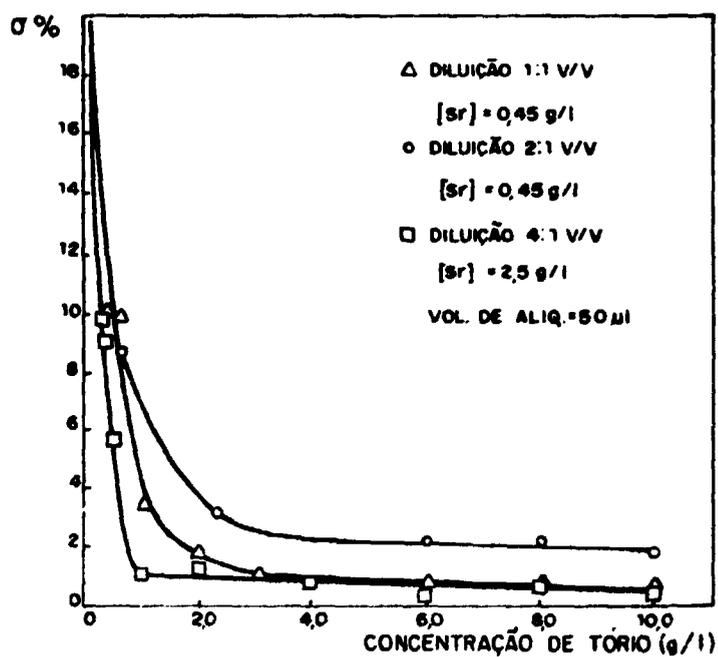


FIGURA 8 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE EM RELAÇÃO AO FATOR DE DILUIÇÃO ( $v_{th}/v_{sr}$ ) PARA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO NO INTERVALO DE 0,1 A 10,0 g/l - FASE AQUOSA .

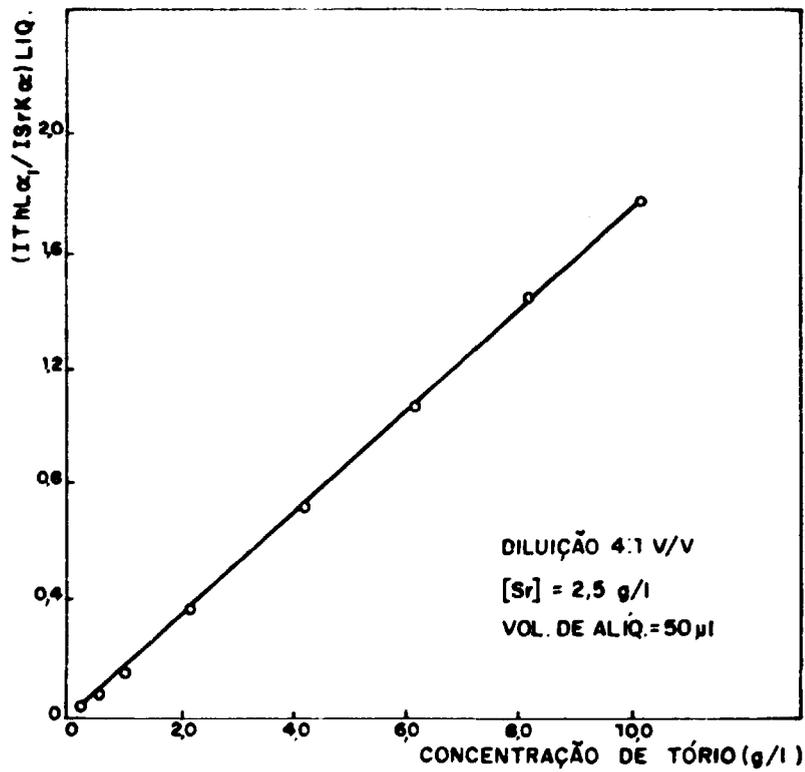


FIGURA 9 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 0,25 A 10,0 g/l .

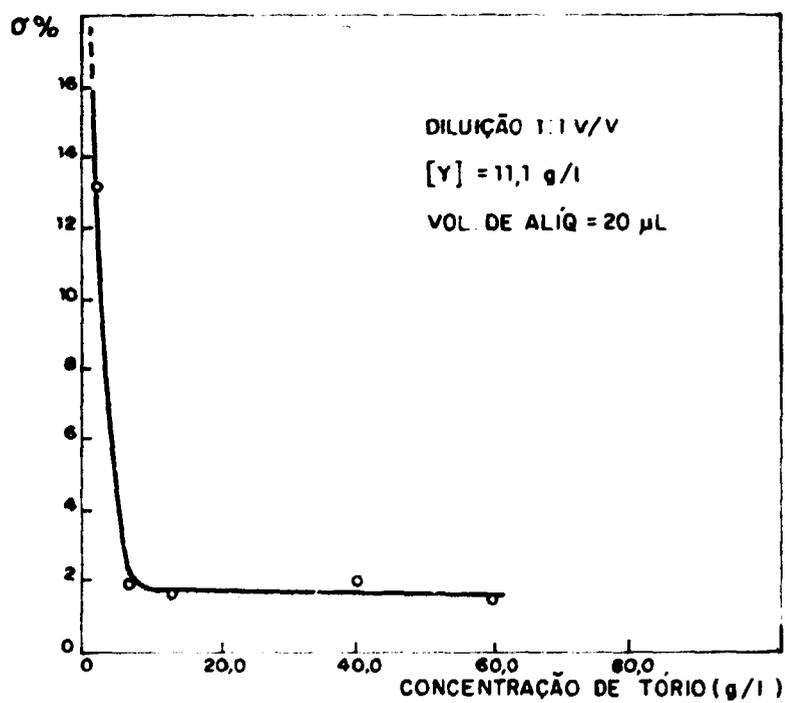


FIGURA 10 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 1,0 A 60 g/l .

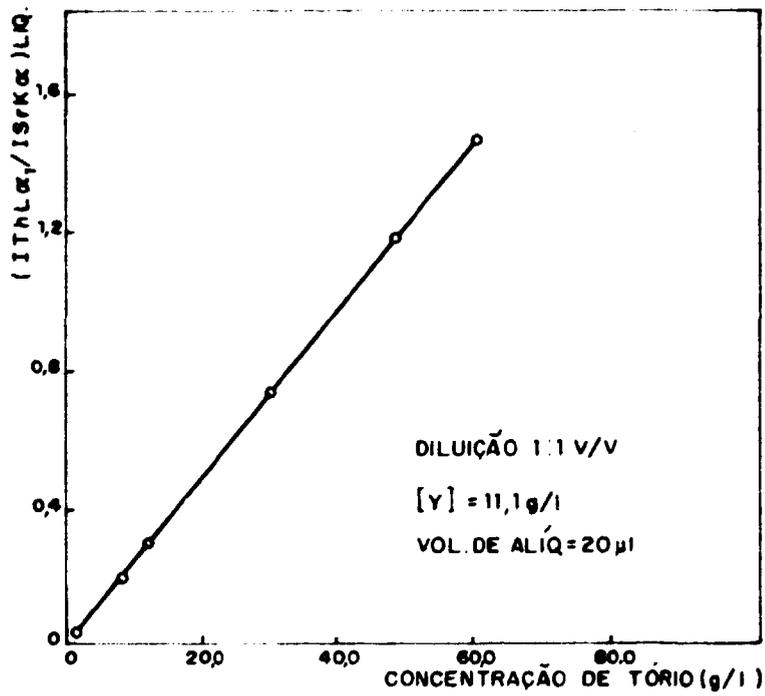


FIGURA 11 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 10 A 60,0 g/l.

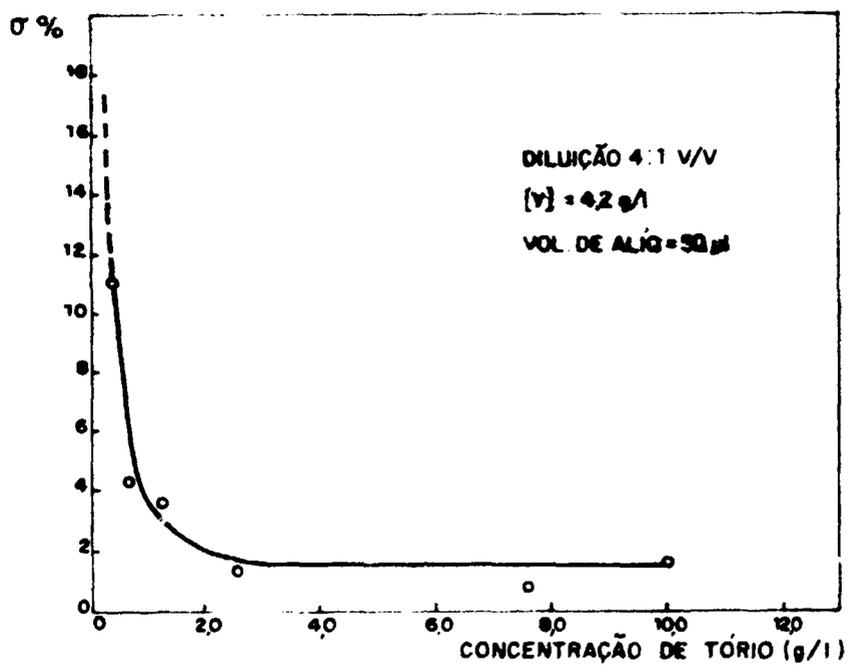


FIGURA 12 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 0,25 A 10,0 g/l.

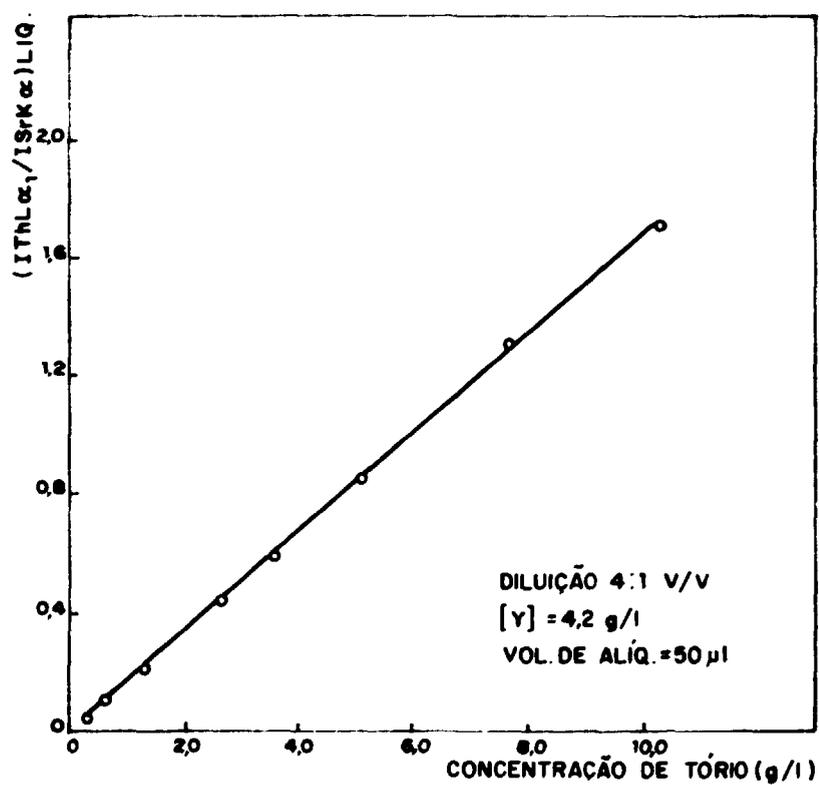


FIGURA 13 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 0,25 A 100 g/l.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BAECKMANN, A.V. Determination of actinide elements by x-ray analysis. In: *International Atomic Energy Agency. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels: proceedings of a panel on ...*, held in Vienna, 13-17 July 1970. Vienna, 1972. p.33-44.
- 2 - BERTIN, E.P. *Principles and practice of x-ray spectrometric analysis*. New York, N.Y., Plenum, 1970.
- 3 - BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Multielement thin film standards for XRF analysis. *X-ray spectrometry*, 9(4):206-11, 1980.
- 4 - BIRKS, L. *X-ray spectrochemical analysis*. New York, N.Y. Interscience, 1959. p.54.
- 5 - BRODDA, B.G. Simultaneous determination of uranium, thorium, potassium and sulphate in spent reactor fuel by x-ray fluorescence analysis. *Siemens Review*, 39 (Sixth Special Issue "X-ray and Electron Microscopy News"):27-31, 1972.
- 6 - DIAZ - GUERRA, J.P. *Estudio de un método de fluorescencia de rayos x en capa delgada para a determinacion del uranio en soluciones de baja actividade*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1980. (J.E.N. 466).
- 7 - ERTEL, D. & WETTESTEIN, W. Simultaneous determination of uranium and plutonium in solutions of irradiated fast breeder fuel by x-ray spectrometry. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab. 1978. (ORNL-tr-4606).

- 8 - ERTEL, D. & WETTESTEIN, W. Röntgenfluoreszenz anal  
ytische bestimmung von uran und plutonium in  
Kernbrennstofflösungen. Karlsruhe, Institut für  
Heiße Chemie, März 1968. (KFK-747).
- 9 - 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.  
*Soviet Radiochemistry*, 21(2):175-9, Nov. 1979.
- 10 - GUNN, E.L. X-ray fluorescent intensity of elements  
evaporated from solution onto thin film. Anal.  
*Chem.*, 33:921-7, Jun. 1961.
- 11 - KAEUBLE, E.F. *Handbook of x-rays*, New York, N.Y.,  
McGraw-Hill, 1967.
- 12 - KOFOED JR., R.J. Radioactive materials, analysis by  
x-rays fluorescence spectrometry. In: CLARK, G.L.  
*The encyclopedia of x-rays and gamma rays*. New York,  
N.Y. Reinhold., 1963. p.889-91.
- 13 - MCFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion  
for judging acceptability of analytical methods.  
*Anal. Chem.*, 42(3):358-65, Mar. 1970.