

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA-DILUIÇÃO ISOTÓPICA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM BAIXO TEOR EM ROCHAS.*

INLS-mf-7860

Al. H. Kakazu
S. S. Iyer

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES — CIDADE UNIVERSITÁRIA — SÃO PAULO
* CONTRIBUIÇÃO No. 17, GRUPO DE ESPECTROMETRIA DE MASSA, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

ABSTRACT

Application of the mass spectrometric isotope dilution technique for the accurate determination of parts per million range of uranium in rock samples is described. The various aspects of the method like sample dissolution, ion exchange separation, mass spectrometric procedures are discussed. A single filament ionization source was employed for the isotope analysis. A carbon reduction method was used to reduce uranium oxide ions to uranium metal ions. The tracer solution for isotope dilution was prepared from National Bureau of Standards uranium isotopic Standard NBS U-970. Uranium contents ~~was~~ measured for nine rock samples and the values obtained are compared with the uranium values measured by others workers. Errors caused in the uranium determination due to sample splitting problems as well as the incomplete acid digestion of the samples are discussed.

INTRODUÇÃO

Determinações precisas de baixo nível de concentração de urânio em rochas é de fundamental importância no campo da exploração geoquímica e na datação radiométrica.

O crescente emprego do urânio e tório na indústria nuclear, tem levado a exploração geoquímica de depósitos destes radioelementos em concentrações cada vez menores, e isto tem imposto condições rigorosas ao químico analista e ao geólogo explorador.

No campo do método geocronológico pelo urânio-chumbo, a precisão da datação radiométrica depende em grande parte da precisão e exatidão das determinações dos razões isotópicos de urânio e chumbo.

Em nossos laboratórios, estamos atualmente, empenhados nas análises isotópicas de radioelementos, e já foram desenvolvidas técnicas de medidas isotópicas de chumbo em galenas (Iyer et al, 1979). Iniciaremos um programa de datação de rochas e minerais baseado no método isotópico do urânio-tório chumbo. Como uma primeira etapa nesta direção, acabamos de desenvolver uma técnica analítica para a determinação de urânio em rochas pelo método da espectrometria de massa-diluição isotópica.

As análises foram feitas com um espectrômetro de massa de ionização de superfície empregando o arranjo de filamento simples.

O traçador de urânio utilizado na diluição isotópica foi um padrão isotópico de urânio NBS U-970.

As rochas graníticas analisadas, com teores baixos e variáveis de urânio, procedentes do Granite Mountains, Wyoming, U.S.A. (Stuckless e Ferreira, 1976) foram fornecidas por Stuckless.

Compõe também o conjunto de amostras, uma rocha padrão denominada AGV-1 fornecida por Flanagan.

As amostras foram preparadas para análise através de processos de dissolução, separação e purificação do urânio por colunas de troca iônica.

Os resultados obtidos pela aplicação de técnica desenvolvida em nosso laboratório foram comparados com os resultados obtidos por Stuckless e Ferreira (1976), com os valores recomendados pela U. S. Geological Survey (Flanagan, 1969, 1973) e com os valores obtidos por Atalla (1977).

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

O método baseia-se em ter uma quantidade conhecida de traçador, que geralmente é um isótopo estável do elemento com composição isotópica diferente do elemento natural, e medir a variação da composição isotópica causada pelo elemento natural presente na amostra (Webster, 1959).

Para se obter uma boa precisão nas análises, a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura deve ser igual ou próxima de 1. Este fato é usado como um critério para estabelecer as quantidades ideais de amostra e de traçador a serem empregadas na realização da mistura. A mistura é feita com base nos pesos das alíquotas, para resultar melhor precisão em comparação com a baseada nos volumes das alíquotas.

As equações empregadas para o cálculo das concentrações do urânio nas soluções do traçador e da amostra são (Lucas, 1976):

$$C_T = C_P \frac{m_P}{m_T} \frac{M_T}{M_P} \frac{(238)_P}{(238)_T} \frac{(R_M - R_P)}{(R_T - R_M)} \quad (1)$$

$$C_A = C_T \frac{m_T'}{m_A} \frac{M_T}{M_P} \frac{(238)_T}{(238)_A} \frac{(R_T - R_M')}{(R_M' - R_A)} \quad (2)$$

onde:

C_T, C_P, C_A	— concentrações do urânio nas soluções do traçador, do padrão de referência e da amostra, respectivamente (gramas de urânio por grama de solução),
m_P, m_T	— massas das alíquotas da solução do padrão e do traçador, respectivamente (gramas),
M_T, M_P, M_A	— pesos atômicos do urânio total nas soluções do traçador, do padrão e da amostra, respectivamente,
$(238)_P, (238)_T, (238)_A$	— porcentagens de abundâncias atômicas do isótopo de urânio 238 nas soluções do padrão, do traçador e da amostra, respectivamente,
R_T, R_P, R_M	— razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas soluções do traçador, do padrão, e da sua mistura, respectivamente,
m_T', m_A	— massa das alíquotas da solução do traçador e da amostra, respectivamente (gramas),
R_A, R_M'	— razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas soluções da amostra e da sua mistura com o traçador, respectivamente,

PARTE EXPERIMENTAL

Para as análises isotópicas do urânio foi empregado um espectrômetro de massa de ionização de superfície da Varian Mat modelo TH-5, equipado com tubo espectrométrico de 21,4 cm de raio de curvatura e deflexão iônica de 90°, coletor copo Faraday e Multiplicador de elétrons.

A) PREPARAÇÃO E CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR

A calibração do traçador é realizada através da própria diluição isotópica, usando-se um padrão de referência.

O padrão isotópico de urânio, NBS U-970, fornecido pela National Bureau of Standards, usado na preparação da solução do traçador consiste de urânio altamente enriquecido no isótopo 235, com composição isotópica bem diferente do urânio natural. A composição isotópica e o peso atômico do padrão NBS U-970 são apresentados na tabela 1.

A calibração do traçador foi feita com um padrão de urânio, NBS U-950a, fornecido pela National Bureau of Standards. Este padrão de urânio é constituído de urânio natural altamente purificado. Sua composição isotópica e o seu peso atômico são apresentados na tabela 1.

A calibração do traçador é feita preparando-se uma mistura de quantidades pesadas das alíquotas das soluções, do traçador e do padrão de referência, e a composição isotópica da mistura é medida pelo espectrômetro de massa. Os detalhes do procedimento de análise com o espectrômetro de massa são descritos posteriormente.

A solução estoque do traçador é guardada em um lugar frio e escuro, além de serem tomadas outras precauções para evitar a evaporação, que é um dos fatores determinantes na variação da concentração da solução. Entretanto, a solução tem sido calibrada periodicamente. Foram realizadas duas calibrações no intervalo de seis meses. Os resultados são apresentados na tabela 2.

B) PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A preparação da amostra envolve duas etapas:

B.1) Dissolução das amostras de rochas

Dependendo da concentração do urânio nas rochas, foram usadas quantidades ideais de cada alíquota de amostra e de alíquota de solução do traçador, baseado na obtenção de razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a um na sua mistura.

A dissolução das amostras de rocha foram feitas usando uma bomba de pressão (o desenho da bomba foi fornecido pelo Dr. A. Choudhry). Para a digestão das rochas foram usadas 15 ml de ácido fluorídrico concentrado e 0,5 ml de ácido perclórico concentrado. A dissolução completa das rochas foi conseguida em cerca de duas horas a uma temperatura de 120°C.

B.2) Separação química do urânio

O urânio foi separado dos outros constituintes da rocha através da técnica de coluna de troca aniônica, usando resina aniônica Dowex 1-X8. Para se conseguir uma completa separação do urânio foram usadas duas colunas de troca aniônica, uma na forma cloreto e outra na forma ascorbato.

Foi feita uma prova em branco a fim de determinar a contaminação de urânio nos reagentes utilizados durante todo o procedimento. Esta determinação foi realizada através da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa. O valor obtido (20 nanogramas) foi usado para a correção dos resultados do urânio nas análises.

C) PROCEDIMENTO DE ESPECTROMETRIA DE MASSA

A análise por espectrometria de massa inclui duas etapas:

C.1) Deposição da amostra no filamento

Para as análises isotópicas de urânio foi escolhido o método de filamento simples.

De acordo com o trabalho de Studier et al (1962) e pelas nossas próprias investigações (Kakazu, 1980), o filamento simples de rênio tipo plano, não produz para amostras de urânio sem tratamento com agente redutor, ionização de superfície como íons metálicos (U^+) — a forma mais conveniente para as análises isotópicas de urânio — mas quase que exclusivamente como íons óxidos (UO_2^+ e UO^+).

A fim de melhorar as análises isotópicas de urânio com o uso de filamento simples do rênio tipo plano, foi desenvolvido um método de análise como íons metálicos de urânio baseado na técnica descrita por Arden e Gale (1974).

O método consiste em evaporar a secura sobre a superfície de um filamento preparado de rênio, uma pequena amostra de urânio, cerca de 10^{-6} g, em solução de ácido nítrico diluído. Sobre a amostra depositada é feita uma segunda evaporação até a secura de uma pequena quantidade de grafita, cerca de 10^{-5} g, em suspensão em água bidestilada, preparada a partir de um produto comercial denominado [®]Aquadag. Com este tipo de artifício consegue-se obter íons U^+ para este tipo de filamento.

C.2) Análise isotópica por espectrometria de massa

O filamento preparado contendo a amostra é introduzido na região da fonte iônica do espectrômetro e a análise é iniciada com aumento lento e gradual da temperatura do filamento.

Em torno de 960 a 1050°C começam a aparecer pequenas emissões de íons UO_2^+ e UO^+ , que desaparecem por volta de 1090°C e a essa mesma temperatura inicia a emissão de íons U^+ . A temperatura é aumentada mais lentamente até se obter, por volta de 1220 a 1250°C uma emissão de íons U^+ com boa estabilidade e intensidade, cerca de 10^{-14} . A durante aproximadamente 30 minutos.

É ajustada a focalização máxima para os íons U^+ e o espectro de massas é registrado através do controle automático de varredura de massa.

Através do método da interpolação alternada, medem-se as razões $^{235}U/^{238}U$ para o espectro de massas obtido.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 2 dá os resultados obtidos para a calibração do traçador. O cálculo da concentração do urânio no traçador é baseado na equação (1).

A partir dos resultados da tabela pode se observar que a concentração do urânio no traçador não variou significativamente, indicando que o período entre as calibrações não precisa ser muito curto (menor que 6 meses). A precisão da análise em geral, foi de cerca de 0,2%. O erro na análise foi calculado pela aplicação da propagação do erro (Atalla, 1978).

Na tabela 3, são apresentados os dados analíticos para as amostras de rocha, e os seus conteúdos em urânio foram calculados usando a equação (2).

A partir dos resultados é observado que a precisão (1 σ) é da ordem de 1%.

Na tabela 4, são comparados os valores obtidos pelos presentes autores com os obtidos por Stuckless e Ferreira (1976) e os valores recomendados para a amostra padrão da U. S. Geological Survey, AGV-1 (Flanagan, 1969, 1973).

A partir da tabela é visto que os valores são próximos aos obtidos por Stuckless e Ferreira. Para a amostra padrão AGV-1 obteve-se um valor dentro do intervalo obtido por outros autores (Atalla, 1977 e Flanagan, 1969), o que indica que o método da diluição isotópica por espectrometria de massa está em concordância com as outras técnicas empregadas.

Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a técnica de diluição isotópica é muito conveniente para a análise de amostras com baixas concentrações de urânio. (Stuckless et al, 1977).

As amostras fornecidas por Stuckless procederam de uma fração grossa da rocha, e a diferença nos valores da concentração de urânio para a mesma rocha pode ser atribuída a um erro de amostragem. O urânio não está uniformemente distribuído na amostra de rocha. Os estudos por "fission track" nas amostras de rocha mostraram que o urânio está localizado em minerais acessórios como zircão, apatita, monazita, biotita, magnetita, etc. (Stuckless et al, 1977), e os valores obtidos para o urânio para uma amostragem, depende da quantidade de minerais acessórios na amostra.

A fim de testar a completa dissolução das amostras de rocha e seu efeito na sua determinação, foram analisadas duas frações da amostra GM-1 (50,11), com alto conteúdo em urânio. Foram analisadas uma fração grossa (tamanho de grão, maior que 100 mesh) e uma fração fina (tamanho de grão entre 150 e 200 mesh) para a mesma rocha, pela técnica de diluição isotópica, e os valores obtidos (veja tabela 3) mostraram uma variação da ordem de 20%.

A grande variação é devido ao fato de que minerais acessórios, principalmente o zircão são altamente refratários, e requer uma melhor pulverização das amostras de rocha para uma dissolução completa, especialmente para as análises de urânio.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a J. S. Stuckless e a F. J. Flanagan que nos forneceram as amostras. Agradecemos também ao Cláudio Rodrigues e a Noemia M. P. Moraes pelas discussões, e a Helena Shiguematsu pela ajuda técnica. Este trabalho é uma parte da dissertação de tese de mestrado de M. H. Kakazu bolsista do PRO-NUCLEAR — CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARDEN, J. N. e GALE, N. H. — Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass spectrometric isotope dilution — *Analyt. Chem.*, 46 — p. 687-691, 1974.
- ATALLA, L. T. — Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos — Dissertação e tese IEA 036, 1977 — Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brasil.
- ATALLA, L. T. — Interpretação quantitativa de resultados experimentais — Informação IEA 60, 1978 — Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brasil.
- FLANAGAN, F. J. — U. S. Geological Survey Standards — II. — first compilation of data for the new U.S.G.S. rocks — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 — p. 81-120, 1969.
- FLANAGAN, F. J. — 1972 values for international geochemical reference samples — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37 — p. 1189-1200, 1973.
- IYER, S. S. S., MORAES, N. M. P., KAKAZU, M. H. e RODRIGUES, C. Lead isotope analyses of galenas using solid source single and double, filament assemblies — Proc. VIII Inter. Mass. Spectr. Conf., Oslo, August, 1979 (a ser publicado).
- KAKAZU, M. H. — Dissertação de mestrado — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares — São Paulo, 1973 — em preparação.
- LUCAS, M. — Dosage de l'uranium par dilution isotopique — Commissariat à L'Énergie Atomique — CONF — 3352 — p. 1-8, 1976.
- STUCKLESS, J. S. e FERREIRA, C. P. — Labile uranium in granitic rocks — In: Exploration for uranium ore deposits — Inter. Atomic Ener. Agency, Vienna — p. 717-729, 1976.
- STUCKLESS, J. S. et al — A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium, and potassium in granitic rocks — *Jour. Research U. S. Geol. Survey*, 5 — p. 83-91, 1977.
- STUDIER, M. H., SLOTH, E. N. e MOORE, L. P. — The chemistry of uranium in surface ionization sources — *J. Phys. Chem.*, 66 — p. 133-134, 1962.
- WEBSTER, R. K. — Isotope dilution analysis — In: Advances in mass spectrometry — ed. Waldron, J. D. — The Macmillan Company, New York — p. 103-119, 1959.

TABELA 1

VALORES PARA OS PADRÕES FORNECIDOS PELA NATIONAL BUREAU OF STANDARDS

Padrão	Peso atômico	Abundância isotópica em % atômica			
		^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
NBS U-950a	238,0289	0,0055	0,7203	—	99,2742
NBS U-970	238,045	1,6653	97,663	0,1491	0,5229

TABELA 2

CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR

Data	M_T (g)	M_P (g)	R_M	C_T (g U/g solução)
07/79	1,01471	0,98344	$0,818 \pm 0,004$	$(1,036 \pm 0,006) \times 10^{-5}$
02/80	1,83918	2,31656	$0,668 \pm 0,004$	$(1,037 \pm 0,013) \times 10^{-5}$

TABELA 3

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NAS AMOSTRAS DE ROCHAS

Amostra	M _T (g)	M _p (g)	R _M	C _A (ppm de U)
AGV-1	0,39242	1,05665	1,717 ± 0,008	1,95
MS-1	1,78680	0,53587	1,972 ± 0,008	16,7 ± 0,02
DDH-7	1,88259	0,51904	8,533 ± 0,064	3,62 ± 0,04
GM-1 (20,43)	1,70830	0,54284	2,065 ± 0,012	15,1 ± 0,3
*GM-1 (50,11)	2,34005	0,02295	0,809 ± 0,008	1299 ± 12
GM-1 (50,11)	1,74972	0,07033	0,1676 ± 0,0014	1581 ± 30
GM-1 (78,58)	1,88250	0,30006	2,204 ± 0,012	28,0 ± 0,3
GM-1 (87,17)	1,80907	0,14763	1,821 ± 0,009	59,0 ± 0,7
GM-1 (23095)	1,77676	0,54985	2,762 ± 0,016	11,3 ± 0,1

*Fração grossa.

TABELA 4

COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS OBTIDOS POR OUTROS AUTORES

Amostra	U (ppm)	Stuckless e Ferreira (1976) (ppm)	U.S. Geological Survey (Flanagan, 1969) (ppm)	U.S. Geological Survey (Flanagan, 1973) (ppm)	Atal'a (1977) (ppm)
AGV-1	1,95 ± 0,02	—	1,94	1,85	1,96 ± 0,04
MS-1	16,7 ± 0,2	15,4			
DDH-7	3,62 ± 0,04	3,62			
GM-1 (20,43)	15,1 ± 0,3	12,9			
*GM-1 (50,11)	1299 ± 12	1380			
GM-1 (50,11)	1581 ± 30				
GM-1 (78,58)	28,0 ± 0,3	26,3			
GM-1 (87,17)	59,0 ± 0,7	56,4			
GM-1 (230,95)	11,3 ± 0,1	11,2			

*Fração grossa.