

**CNEN/SP**

---

***ipen*** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORIMETRIA POR LASER  
NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO**

**Izilda Marcia Ranieri, Maria Ines Costa Cantagallo, Martha Marques Ferreira Vieira,  
Sundaram Sankara Subba Iyer e Spero Penha Morato**

**PUBLICAÇÃO IPEN 245**

**FEVEREIRO/1989**

**SÃO PAULO**

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORIMETRIA POR LASER  
NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO**

**Izilda Marcia Ranieri, Maria Ines Costa Cantagallo, Martha Marques Ferreira Vieira,  
Sundaram Sankara Subba Iyer e Spero Penha Morato**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.20

FLUORESCENCE SPECTROSCOPY  
FLUORIMETERS  
LASER SPECTROSCOPY  
URANIUM

---

IPEN - Doc - 3238

Aprovado para publicação em 10/01/89.

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

# AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORIMETRIA POR LASER NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

Ranieri, I.M.; Cantagallo, M.I.C.; Vieira, M.M.F.; Iyer, S.S.S.;  
e Morato, S.P.

## RESUMO

Propõe-se no presente trabalho, a aplicação da fluorimetria por laser na determinação de traços de urânio em soluções aquosas. Investigaram-se diversos parâmetros experimentais que influenciam a precisão do método, e verificou-se que o método é aplicável para amostras com concentrações de 1 a 100 ppb U, com precisão de 9% no nível de 1 ppb U, e 2% para 100 ppb U.

## EVALUATION OF THE LASER FLUORIMETRIC METHOD IN THE DETERMINATION OF URANIUM

### ABSTRACT

Application of laser fluorimetry for the determination of trace levels of uranium in aqueous samples has been evaluated. The various parameters that may influence the sensitivity and accuracy of the method have been investigated. It was verified that the method is applicable to samples in the concentration range between 1 to 100 ppb U. The precision is 9% in the 1 ppb U level and 2% for 100 ppb.

## I. INTRODUÇÃO

### I.1 Luminescência do Urânio

A luminescência do urânio (VI) sob radiação ultravioleta é causada pela transição de elétrons da camada 5f e é especialmente intensa em compostos que contêm o urânio como íon uranilo. Essa propriedade luminescente proporciona os

elementos necessários para a sua utilização como método de análise qualitativa e quantitativa de urânio, apresentando-se como análise altamente específica e sensível. Utiliza-se desse método para a determinação de urânio em: minérios e rochas, águas de rios, mares ou subsuperficiais, animais e plantas, no controle de processos industriais na produção de urânio ou ainda na prospecção geológica, com sensibilidade da ordem de  $10^{-10}$  g U.

## I.2 Tipos de Técnicas

### I.2.1 Sólido (pastilhas fundidas)

A técnica de análise quantitativa baseada na intensidade luminescente do urânio em pastilhas já era empregada desde a década de 30 (1). O material a ser analisado é dissolvido num fundente apropriado como: NaF - LiF;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - NaF;  $\text{NaKCO}_3$  - NaF e outros, sendo, então a pastilha submetida à radiação ultravioleta. O espectro luminescente do urânio, nestas condições, apresenta diversas bandas entre 520 e 630 nm.

Esta técnica alcança uma sensibilidade da ordem de  $10^{-9}$  g U, mas a principal desvantagem é sua precisão pobre (em torno de 20%) além de apresentar grandes dificuldades relativas aos íons interferentes, bem como o longo tempo necessário para a preparação das amostras (7).

### I.2.2 Solução

A intensidade luminescente do íon uranilo depende, entre outros, da natureza e concentração do sal e também de algumas propriedades do solvente. Várias substâncias adicionadas à solução melhoram sensivelmente a intensidade da luminescência do urânio. Um processo de análise de urânio, utilizando a adição de ácido fosfórico para melhorar a intensidade luminescente leva a uma exatidão da ordem de 10% numa faixa de concentração de 1 a  $100\mu\text{gU/g}$  (8).

### I.2.3 Solução com excitação por laser

Neste caso, a excitação do urânio é feita por um laser de nitrogênio pulsado com comprimento de onda de 337 nm, as amostras sob a forma de solução aquosa (2,3) e a consequente luminescência do mesmo coletada na região de 470 a 540 nm (Figura 1). Utiliza-se também da adição de um agente fluorescente que pode ser: "Fluran" (substância produzida e fornecida pela "Scintrex Ltd", Ontario, Canadá), mistura de alguns fosfatos ou ainda solução de hexametáfosfato de sódio, o que torna a faixa útil de análise entre 0,05 a 100 ngU/g com precisão e exatidão menores que 5% (4, 9). Esta técnica apresenta baixa influência de íons interferentes pois trabalha-se com soluções extremamente diluídas, diminuindo, portanto o efeito das interferências. É também muito rápida, possibilitando ao operador o processamento de 150 amostras por dia.

### I.3 Objetivo deste trabalho

Utilizando-se da técnica de análise de urânio por fluorimetria com excitação por laser, fez-se uma montagem experimental para medidas de alta sensibilidade (Figura 2).

Prepararam-se várias soluções padrões de urânio com concentrações entre 1 e 125 ngU/g em meio de ácido nítrico, adicionou-se um agente fluorescente e mediu-se a emissão do urânio no pico de fluorescência de 490 nm. Com os valores das intensidades medidas e as respectivas concentrações de urânio plotados, obteve-se uma curva de calibração.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 Equipamento

As amostras de águas naturais possuem, em geral, impurezas orgânicas, que são denominadas ácidos húmicos. Estas substâncias quando excitadas com luz ultravioleta, possuem uma banda larga de emissão centrada em 400 nm que se

sobrepõe à banda de emissão do urânio na região de 490 nm. Contudo o tempo de vida desta fluorescência é da ordem de 10 ns, enquanto que o tempo de vida de fluorescência do urânio na presença do agente fluorescente é da ordem de 100  $\mu$ s (5). Neste caso pode-se separar estes sinais utilizando-se um sistema de engatilhamento eletrônico, quando se tem uma fonte de luz pulsada, de tal forma que se abra uma janela de tempo após o decaimento da emissão do ácido húmico.

O sistema utilizado neste trabalho está esquematizado na Figura 2. O feixe de excitação é obtido através de um laser de nitrogênio UV-300 da Molelectron, que emite em 337 nm, operando na frequência de 10Hz e que possui 14 ns de largura à meia altura. Este é focalizado através de lentes, passa por uma lâmina de quartzo onde 4% do feixe é refletido e incide num fotodiodo, cujo sinal funciona como uma referência da intensidade do laser.

A amostra absorve a luz UV e emite na região do verde (490, 515, 540 nm), esta luz é coletada através de lentes, incide num monocromador e é amplificada com uma fotomultiplicadora (PM) modelo 9806 QB da EMI. Um boxcar modelo 160 da PAR é engatilhado pelo laser de nitrogênio e um atraso na abertura de uma janela de tempo de 70  $\mu$ s permite que sejam aceitos sinais da PM somente após a fluorescência orgânica ter cessado.

Estes sinais são amplificados e integrados pelo boxcar e enviados a um registrador. Através da altura máxima do pico em 490 nm obteve-se a curva de calibração.

## II.2 Preparação dos Padrões

Preparou-se uma solução estoque padrão de urânio. Este está na forma de óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) e é procedente do National Bureau of Standards, estando codificado como  $U_3O_8$  - NBS-950a. A partir dessa solução estoque, preparou-se diversas soluções com concentrações entre 1 e 125 ppb U em meio de ácido nítrico 0,5N. Adicionou-se a esses padrões, na razão 1:10, um agente fluorescente composto de

pirofosfato de sódio decahidratado 0,05M e fosfato dihidrogenado de sódio monohidratado 0,4M (5). Após a homogeneização estes foram levados, em cubetas de quartzo de 1cm de lado, ao equipamento. Plotou-se a altura do pico em 490 nm versus a concentração de urânio e obteve-se uma curva linear.

Paralelamente, comparou-se a eficiência do agente fluorescente utilizado neste trabalho com um produzido e fornecido pela "Scintrex Ltd", Ontario, Canada (6). Este reagente, denominado "Fluran" forma um composto fluorescente com o íon uranilo. O "Fluran" foi então adicionado a alguns padrões na mesma proporção que o nosso agente fluorescente e a intensidade produzida pela excitação com o laser foi analisada.

### II.3 Contaminações

Com o objetivo de se evitar possíveis contaminações, todo material de vidro foi previamente lavado com solução de ácido nítrico 50% e água bidestilada. Todos os reagentes eram de grau analítico ou supra-pur e as soluções preparadas com água bidestilada.

### III. RESULTADOS

Na Figura 3 tem-se representados os valores de concentração de urânio e as respectivas intensidades tanto utilizando o nosso agente fluorescente como o "Fluran". Os valores de precisão foram avaliados efetuando três medidas de intensidade para cada padrão e para cada concentração de urânio foram preparadas três soluções.

### IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Quanto ao uso dos agentes fluorescentes pode-se concluir que o utilizado neste trabalho mostrou-se ser tão eficiente quanto o "Fluran", produto fornecido pela "Scintrex

Ltd". Quanto à montagem experimental verificou-se um alinhamento ótimo do feixe de laser e uma resposta excelente dos equipamentos acessórios, ou seja, boxcar, fotomultiplicadora e outros, com relação à emissão do urânio. As análises são muito rápidas, ou seja, entre a preparação e registro da emissão do urânio tem-se em torno de 20 min. para concentrações de dezenas de ngU/g, sendo que se utiliza 5ml de amostra.

Neste trabalho obteve-se um limite de detecção de 1 ppb U. Isto pode ser melhorado se as amostras forem preparadas como pastilhas fundidas. Obteve-se também um desvio padrão relativo de 9% para concentrações na faixa de 1,5 ppb U. Para concentrações intermediárias obteve-se 6% e 2% para 100 ppb U. Não foi possível determinar a exatidão do método proposto pois até o momento não se pode compará-lo com métodos já estabelecidos. Futuramente pretende-se utilizar um método comparativo como a espectrometria de massa.

A técnica de análise apresentada pode ser aplicada para processamentos rotineiros na determinação da concentração de urânio com objetivos de salvaguarda, análises biológicas, prospecção geológica e outros. Nesse caso, é importante ressaltar que alguns parâmetros devam ser estabelecidos, sendo um deles o estudo de possíveis interferentes, o qual será o objetivo de trabalhos futuros.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials, pp 119-140, Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1964.
2. KENNEY-WALLACE, G.A.; WILSON, J.P.; FARRELL, J.F.; GUPTA, B.K. Direct determination of uranyl ion by nanosecond dye-laser spectroscopy. Talanta, 28:107-113, 1981.

3. POGONIN, V.I.; ZAKHAROVA, G.V.; ROMANOVSKAYA, G.I.; CHIBISOV, A.K. Use of laser excitation to determine microamounts of uranium in solution. Zh. Anal. Khim., 34(9):1383-5, 1979.
4. ZOOK, A.C.; COLLINS, L.H. Application of a direct method for the determination of trace uranium in safeguards samples by pulsed laser fluorometry. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ., 582:147-155, 1980.
5. ZOOK, A.C.; COLLINS, L.H.; PIETRI, C.E. Determination of nanogram quantities of uranium by pulsed-laser fluorometry. Mikrochim. Acta (Wien), 1981 (II):457-68, 1981.
6. ROBBINS, J.C. Field technique for the measurements of uranium in natural waters. Can. Inst. Min. Metall. Bull., 71(793):61-67, 1978.
7. HINTON JR., E.R.; WHITE, L.E. Applications of laser-induced fluorometry to the analysis of ultratrace levels of uranium in an industrial environment. Anal. Lett., 14(A12):947-958, 1981.
8. DAVYDOV, A.V.; DOBROLYUBSKAYA, T.S.; MEMODRUK, A.A. A quantitative method for the determination of uranium on the basis of its luminescence in phosphoric acid solutions. J. Anal. Chem. of USSR, 16:68-73, 1961.
9. HARMS, T.F.; WARD, F.N.; ERDMAN, J.A. Laser fluorometric analysis of plants for uranium exploration. J. Geochem. Explor., 15:617-623, 1981.

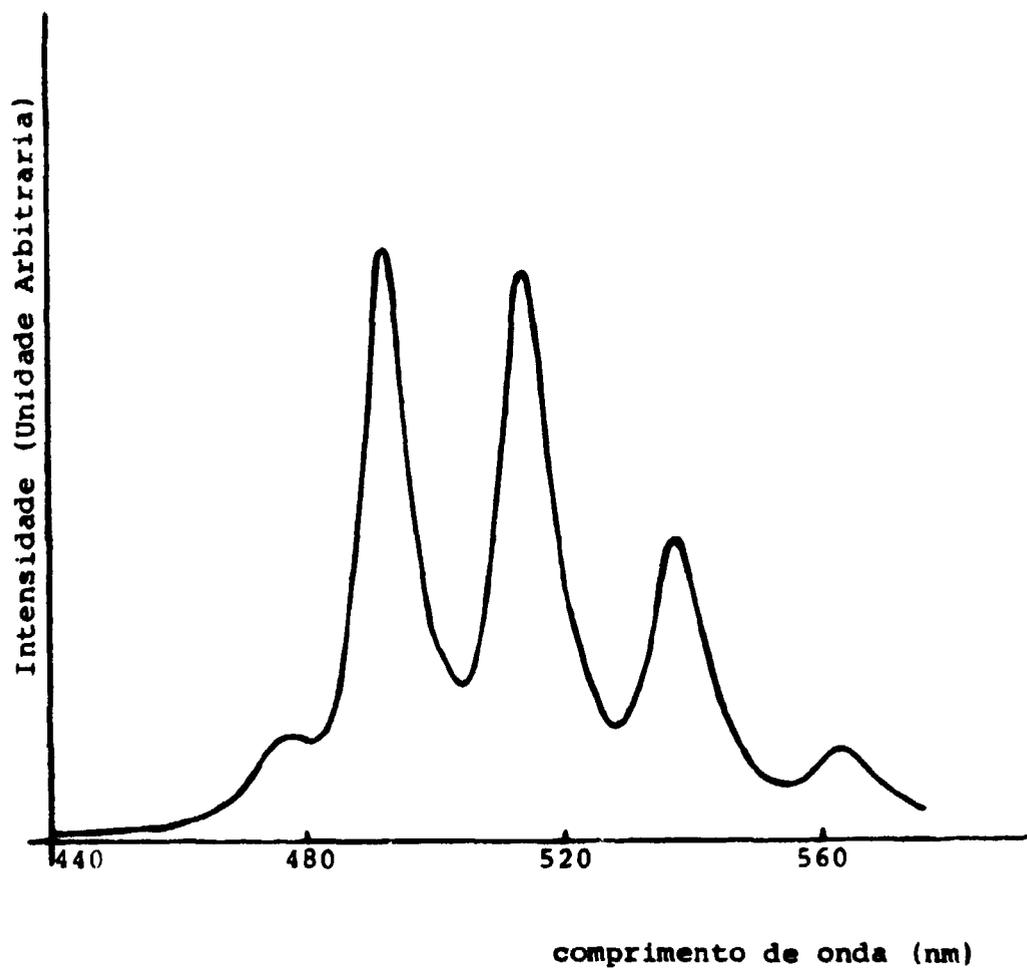


FIGURA 1. ESPECTRO DE EMISSÃO DE UMA SOLUÇÃO DE URÂNIO.

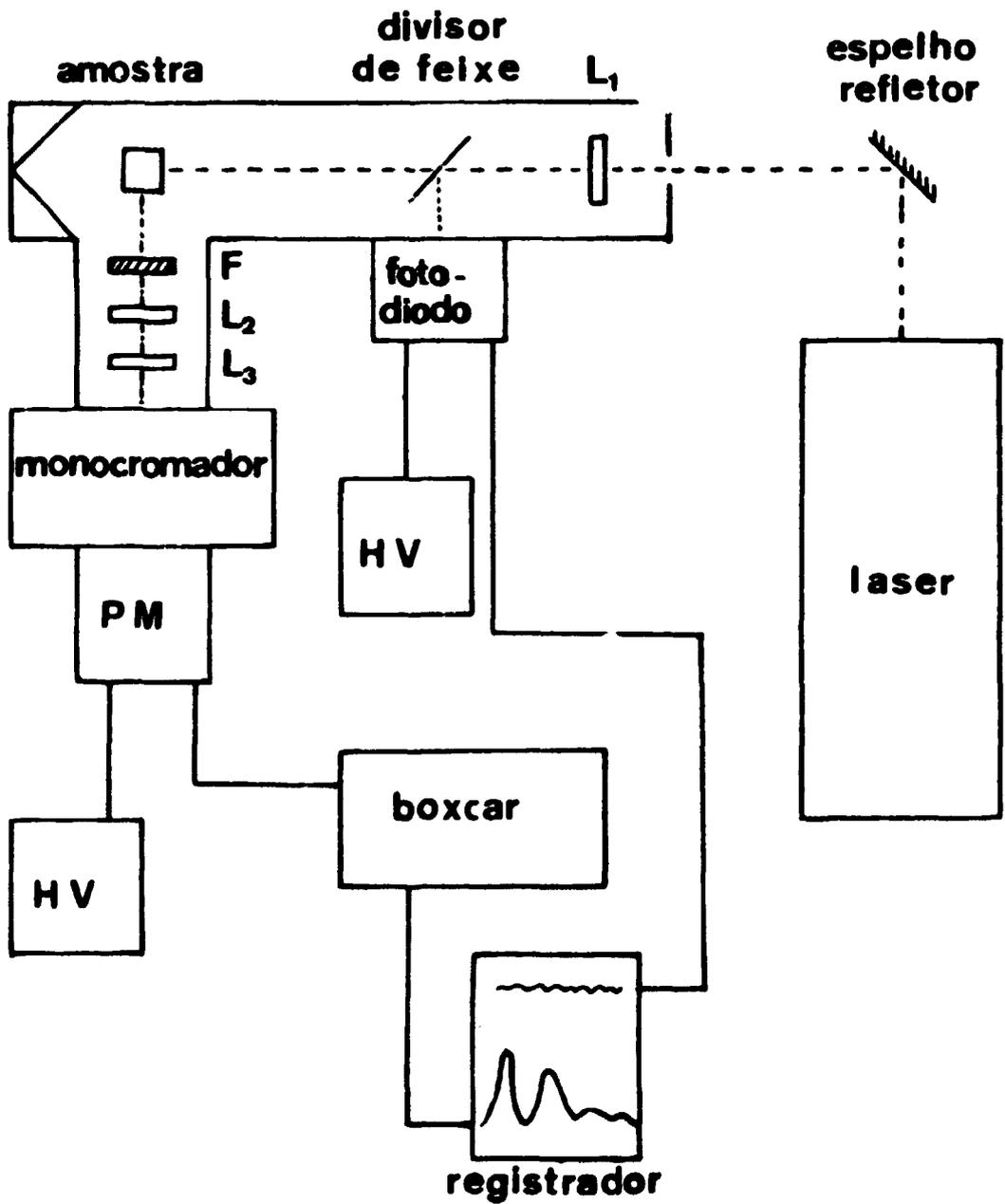


FIGURA 2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL.

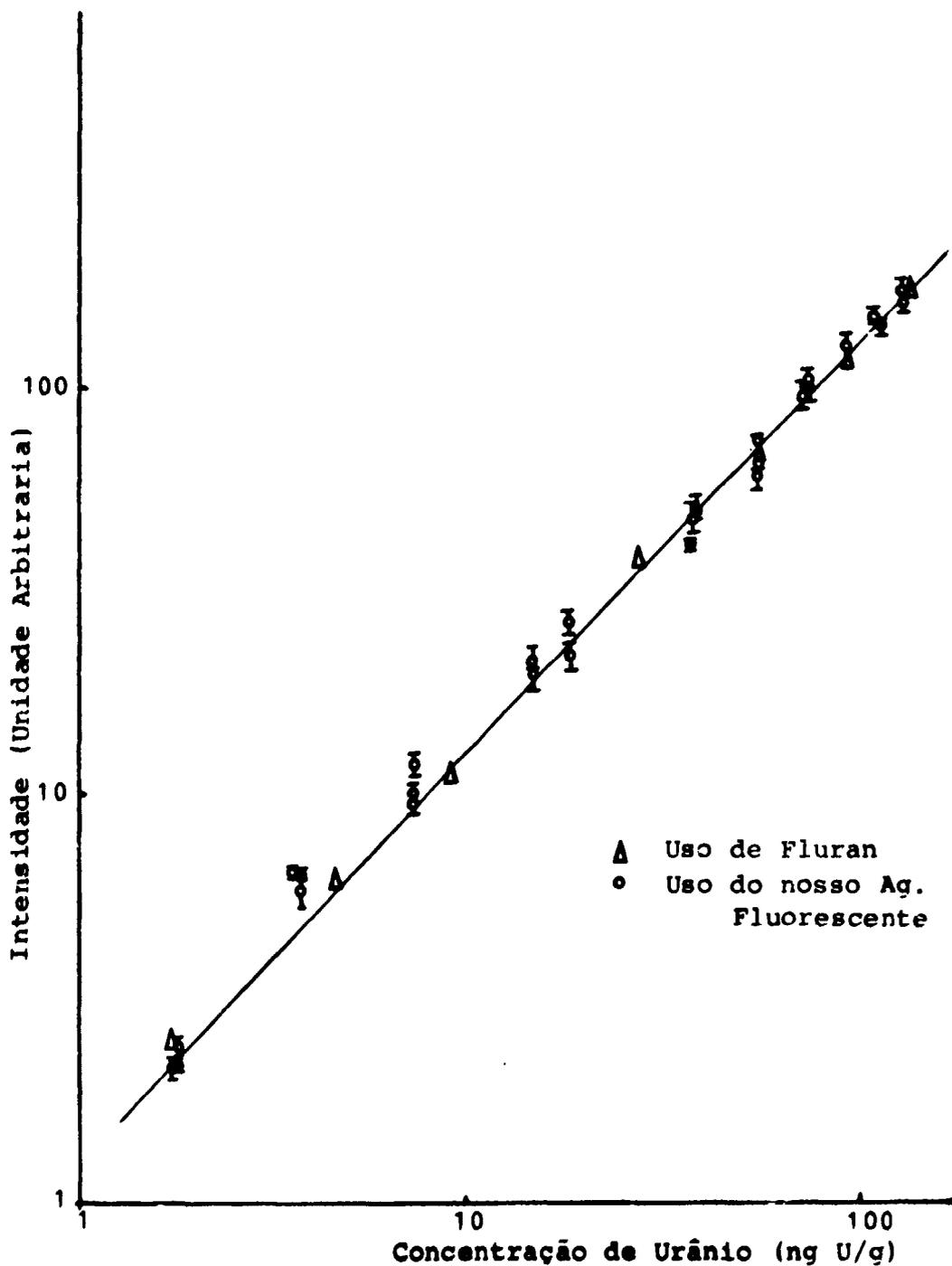


FIGURA 3. VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO VERSUS RESPECTIVAS INTENSIDADES DE EMISSÃO.