

# DETERMINAÇÃO DE SM POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS: DE ARRISCADA A TRABALHOSA

*Iberê S. Ribeiro Jr., Frederico A. Genezini e Guilherme S. Zahn*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo – SP  
ibereviolao@hotmail.com

## RESUMO

Nesse trabalho foi desenvolvido um método alternativo para determinação do fator de interferência do  $^{153}\text{Sm}$  como uma função do tempo de decaimento em virtude de interferência espectral de raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ . Para realizar esse estudo foram irradiados dezoito padrões sintéticos de Sm e U no reator IEA-R1. Os fatores de interferência foram determinados experimentalmente para diferentes tempos de decaimento a fim de ajustar uma função/curva teórica para os dados experimentais. Ao final será introduzido uma nova possibilidade de determinação do fator de interferência para o  $^{153}\text{Sm}$  utilizando medidas em coincidência gama-gama que apresenta a possibilidade de eliminar as interferências dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ .

# 1. INTRODUÇÃO

A Análise por ativação Neutrônica (NAA) é uma técnica analítica empregada na determinação de diversos elementos em diferentes tipos de matrizes e constitui uma das mais importantes aplicações do reator nuclear IEA-R1. No entanto, em amostras de origem geológica, que geralmente possuem U em sua composição, a determinação de alguns elementos pode ser afetada quando o radioisótopo utilizado nas análises é também formado pelo pela fissão do  $^{235}\text{U}$ . A magnitude dessa interferência depende da razão de fluxo de nêutrons epitérmicos e térmicos, que é um parâmetro que característico de cada reator (e que também sofre variações função da posição de irradiação).

A determinação do Sm por NAA é realizada utilizando o radioisótopo  $^{153}\text{Sm}$  que também é um produto de fissão do  $^{235}\text{U}$ , e, portanto, deve ser determinado um fator de interferência para esse elemento para obtenção de melhores resultados analíticos.

A determinação do Sm torna-se um caso mais complexo, porque o radioisótopo  $^{153}\text{Sm}$  também sofre interferência de raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ , produzido pela captura neutrônica do  $^{238}\text{U}$ . Além do mais, essa interferência de raios-X varia com o tempo de decaimento, pois as meias-vidas envolvidas na produção e decaimento do  $^{239}\text{Pu}$  é diferente da meia-vida do  $^{153}\text{Sm}$ .

A determinação de fatores de interferência para o  $^{153}\text{Sm}$  tem sido amplamente estudada na literatura [1-5], no entanto não foi encontrado nenhum estudo que considere a interferência dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ .

Nesse trabalho será apresentado um método alternativo para a determinação de um *fator de interferência dependente do tempo* de decaimento que considera a interferência dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  para ser aplicado na determinação de Sm por NAA em amostras com altos teores de U.

## 1.1 Fator de Interferência de Produtos de Fissão do U

O fator de interferência de produtos de fissão do U ( $F$ ) é definido como a razão entre a atividade específica do radionuclídeo formado pela fissão do  $^{235}\text{U}$  e a atividade específica do radionuclídeo utilizado na NAA:

$$F_x = \frac{A_U^x / m_U}{A_x / m_x} \quad (1)$$

Onde,  $m_X$  e  $m_U$  são as massas do elemento de interesse e do U, respectivamente;  $A_U^X$  e  $A_X$  são as atividades induzidas pela fissão do U e pela reação  $n,\gamma$  do elemento que será determinado.

O fator de interferência determinado por meio da Equação 1 é denominado na literatura como “fator de interferência experimental” [6-7], e pode ser obtido preparando padrões de U e do elemento de interesse com massas conhecidas, irradiando junto estes padrões e utilizando um sistema de aquisição apropriado para a medida de atividade induzida nestes padrões.

As atividade induzidas  $A_U^X$  e  $A_X$  (na Equação 1) podem ser calculadas usando valores experimentais dos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos ( $\phi_{te}$  e  $\phi_{ep}$ , respectivamente), utilizando as Equações 2 e 3:

$$A_U^X = \frac{m_U \cdot a_{235U} \cdot N_A \cdot f_X \cdot I' \cdot \varepsilon}{M_U} \cdot \left( \sigma_{th}^{U235(n,f)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{U235(n,f)} \cdot \phi_{ep} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\lambda X \cdot t_i} \right) \quad (2)$$

$$A_X = \frac{m_X \cdot a_X \cdot N_A \cdot f_X \cdot I' \cdot \varepsilon}{M_X} \cdot \left( \sigma_{th}^{X(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{X(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\lambda X \cdot t_i} \right) \quad (3)$$

Onde os índices X e U referem-se ao elemento de interesse e U, respectivamente;  $M$  é o peso atômico;  $a$  é a abundância isotópica;  $N_A$  é a constante de Avogadro;  $f$  é o rendimento de fissão cumulativo;  $I'$  é a intensidade da transição gama;  $\varepsilon$  é a eficiência de detecção;  $\sigma_{th}^{U235(n,f)}$  e  $\sigma_{ep}^{U235(n,f)}$  são as seções de choque térmica e epitérmica, respectivamente;  $\lambda$  é a constante de decaimento do radioisótopo;  $\sigma_{te}^{X(n,\gamma)}$  e  $\sigma_{ep}^{X(n,\gamma)}$  são as seções de choque para captura de nêutrons térmicos e epitérmicos, respectivamente e  $t_i$  é o tempo de irradiação.

A determinação do fator de interferência pode ser realizada *teoricamente* substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 1, obtendo-se a seguinte expressão:

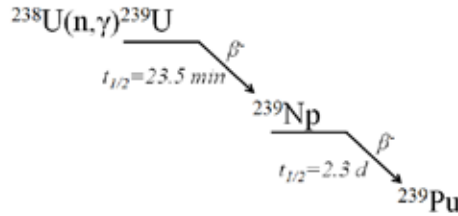
$$F = \frac{M_X \cdot a_{235U} \cdot f_X \cdot \left[ \sigma_{th}^{U235(n,f)} + \left( \frac{\phi_{ep}}{\phi_{th}} \right) \cdot \sigma_{ep}^{U235(n,f)} \right]}{M_U \cdot a_X \cdot \left[ \sigma_{th}^{X(n,\gamma)} + \left( \frac{\phi_{ep}}{\phi_{th}} \right) \cdot \sigma_{ep}^{X(n,\gamma)} \right]} \quad (4)$$

## 1.2 Fator de Interferência para o $^{153}\text{Sm}$ .

A determinação da presença de Sm por NAA normalmente é realizada utilizando a transição gama de 103 keV do radioisótopo  $^{153}\text{Sm}$  ( $t_{1/2} = 46,75\text{h}$ ) que é formado pela reação  $n,\gamma$  do isótopo  $^{152}\text{Sm}$ . No entanto, esse radioisótopo também é formado pela fissão do  $^{235}\text{U}$ . A determinação de um fator de interferência para o Sm torna-se mais complexa, pois a transição gama de 103 keV também sofre

interferência espectral de raios-X de 103 keV emitido pela conversão interna da camada  $K_{\alpha 1}$  do  $^{239}\text{Pu}$ , que é produzido na irradiação do U, conforme mostrado na Figura 1.

**Figura 1** – Produção de  $^{239}\text{Pu}$  durante a irradiação do U por um fluxo de nêutrons.



Devido à essa interferência adicional de raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  a Equação 1 precisa ser reescrita para o Sm da seguinte maneira:

$$F_{^{153}\text{Sm}} = \frac{A_U^{^{153}\text{Sm}} + A_{^{239}\text{Np}}^{X\text{Ray}}}{A_{^{153}\text{Sm}}} \cdot \frac{m_{\text{Sm}}}{m_U} = \frac{A_{103\text{keV}}^{\text{total}}}{A_{^{153}\text{Sm}}} \cdot \frac{m_{\text{Sm}}}{m_U} \quad (5)$$

Como a meia-vida do  $^{239}\text{Np}$  é maior do que a meia-vida do  $^{153}\text{Sm}$  o fator de interferência para o  $^{153}\text{Sm}$  aumenta com o tempo de decaimento. Considerando as interferências devido a formação de  $^{153}\text{Sm}$  pela fissão do U e os raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  pode ser determinado *um fator de interferência teórico efetivo* como uma função do tempo de decaimento utilizando a Equação 6:

$$F_{^{153}\text{Sm}}(t_d) = \frac{\overbrace{M_{\text{Sm}} \cdot a_{^{235}\text{U}} \cdot f_{^{153}\text{Sm}}}}_{A = (2,52 \pm 0,12) \times 10^{-5}} \cdot \frac{k_{^{235}\text{U}}^f}{k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)}} + \frac{\overbrace{I^{X\text{Ray}} \cdot \lambda_{^{239}\text{Np}} \cdot M_{\text{Sm}}}}_{B = (2,33 \pm 0,07) \times 10^{-27}}}{I^\gamma \cdot a_{^{152}\text{Sm}} \cdot N_0} \cdot \frac{N_0^{^{239}\text{Np}} \cdot e^{-td \cdot (\lambda_{^{239}\text{Np}} - \lambda_{^{153}\text{Sm}})}}}{k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{^{153}\text{Sm}} \cdot td})} \quad (6)$$

Onde para simplificação alguns termos relacionados com a fissão do  $^{235}\text{U}$  e a ativação do  $^{152}\text{Sm}$  foram agrupados:

$$k_{^{235}\text{U}}^f = \sigma_{th}^{U^{235}(n,f)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{U^{235}(n,f)} \cdot \phi_{ep};$$

$$k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)} = \sigma_{th}^{^{152}\text{Sm}(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{^{152}\text{Sm}(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep};$$

Onde  $t_d$  é o tempo de decaimento;  $I^{X\text{-ray}}$  é a intensidade absoluta do raio-X emitido pelo  $^{239}\text{Pu}$  e  $N_0^{239\text{Np}}$  é o número de átomos de  $^{239}\text{Np}$  formados após a irradiação. O parâmetro  $N_0^{239\text{Np}}$  é uma função do tempo de irradiação e pode ser calculado pela Equação 7.

$$N_0^{239\text{Np}}(t_i) = \frac{C = (-1,513 \pm 0,002) \times 10^{25}}{m_U \cdot a_{238U} \cdot N_A} \cdot k_{238U}^{(n,\gamma)} \cdot \left[ \lambda_{239\text{Np}} \cdot \left( 1 - e^{-\lambda_{239U} \cdot t_i} \right) \cdot \lambda_{239U} \cdot \left( 1 - e^{-\lambda_{239\text{Np}} \cdot t_i} \right) \right] \quad (7)$$

Onde:

$$k_{238U}^{(n,\gamma)} = \sigma_{th}^{238U(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{238U(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep}$$

Utilizando os parâmetros nucleares presentes na Tabela 1 e conhecendo-se a razão entre fluxo de nêutron epitérmicos e térmicos é possível determinar um fator de *interferência teórico efetivo* (que considera também a interferência de raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ ) dependente do tempo por meio da Equação 6.

**Tabela 1** – Parâmetros nucleares utilizados no cálculo do fator de interferência do Sm

Reação nuclear	Abundância Isotópica [8]	Massa Atômica	Seção de choque para captura de nêutrons térmicos (bar) [9]	Seção de choque para captura de nêutrons epitérmicos (bar) [9]	Rendimento de fissão cumulativo [10]	Meia-Vida [11]
$^{152}\text{Sm}(n,\gamma)^{153}\text{Sm}$	0,267	150,36	206 (6)	2970 (100)	0,001477	1,92855(5)
$^{239}\text{Np}(n,\gamma)^{240}\text{Np}$	-	-	68 (10)*	455*	-	2,356 (3)
$^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$	0,992745	238,029	2,680 (19)	277 (3)	-	0,01629(3)
$^{235}\text{U}(n,f)$	0,0072	238,029	582	275	-	

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação de Padrões Sintéticos

Padrões sintéticos oriundos da empresa Spex Certiprep foram diluídos em água purificada, em seguida, foram pipetados 50  $\mu\text{L}$  dessas soluções em papel filtro Whatman N° 40, que foram posteriormente secados em temperatura ambiente em um dissecador por um período de 24 h. As massas de Sm e U foram (em nano gramas) de  $10010 \pm 20$  e  $10030 \pm 203$ .

## 2.2. Preparação dos Monitores de Fluxo

Foi utilizada a técnica da razão de Cádmiu para determinação do fluxo de nêutrons epitérmicos e térmicos. Irradiou-se uma liga de Al-Au certificada (IRMM-530R) com 0,1% de Au. Essas ligas tinham massas de aproximadamente 3,5 mg e foram previamente higienizadas utilizando álcool isopropílico.

## 2.3. Irradiações

Foram realizadas um total de dezoito irradiações dos padrões de Sm e U para a determinação dos fatores experimentais por um período de oito horas na posição 14b prateleira 3 do reator IEA-R1. Os padrões sintéticos foram irradiados dentro de um mesmo dispositivo de irradiação e as medidas se iniciaram com aproximadamente quatro dias de decaimento após a irradiação.

Foram realizadas oito irradiações dos monitores de fluxo por um período de quatro horas mantendo-se a mesma posição de irradiação dos padrões sintéticos.

## 2.4. Medição das Atividades

A espectroscopia gama dos padrões sintéticos foi realizada utilizando um detector de germânio hiperpuro (HPGe) acoplados à um processador digital de espectro DSA1000, ambos da Canberra. Os valores de incertezas e taxas de contagens (cps) utilizados nas determinações dos fatores de interferência foram fornecidos pelo software Gennie 2000 versão 3.1.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

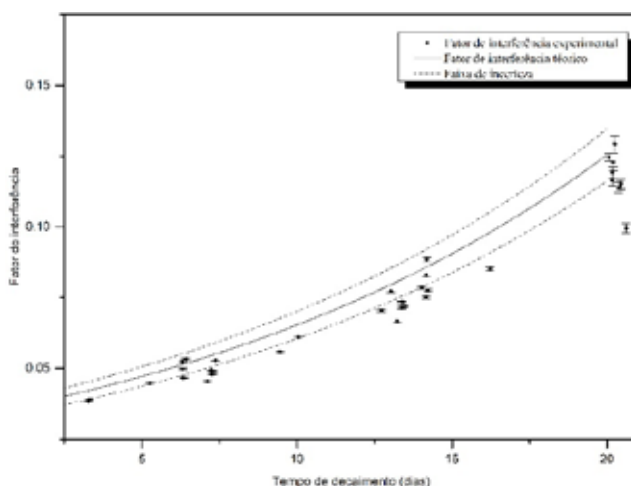
Os valores obtidos para o fator de interferência experimental sofreram variação de  $0,0384 \pm 0,003$  (com três dias de decaimento) até  $0,123 \pm 0,003$  (para vinte dias de tempo de decaimento), esse fato mostra a magnitude da interferência dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ .

Foram obtidos os valores de  $(5,37 \pm 0,39) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  para o fluxo de nêutrons térmicos e  $(6,93 \pm 0,58) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  para nêutrons epitérmicos. Com esses valores foi calculado o fator de *interferência efetivo dependente do tempo de decaimento* utilizando a Equação 6.

Na Figura 2 são apresentados os *fatores de interferência experimentais* determinados para diferentes tempos de decaimento (pontos) e a curva dos valores calculados teoricamente utilizando a Equação 6.

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam que os valores obtidos pelas duas metodologias apresentam concordância entre si considerando os erros envolvidos nas medidas. A faixa de incerteza obtida para o fator de *interferência teórico efetivo* foi maior do que as incertezas dos fatores determinados experimentalmente em virtude do número de variáveis utilizados nos cálculos e também em virtude dos elevados valores de desvio padrão relativo obtidos para os fluxos de nêutrons epitérmicos e térmicos.

**Figura 2** – Fatores de interferência obtidos para o  $^{153}Sm$  em função do tempo de decaimento.



É importante ressaltar que o fator de interferência teórico obtido com a Equação 4 (método tradicional) não considera a interferência de raios-X do  $^{239}Pu$ , e portanto, não sofre variação com o tempo de decaimento e o valor obtido por essa metodologia foi de  $(6,03 \pm 0,66) \times 10^{-5}$ , enquanto o valor obtido experimentalmente para três dias decaimento foi de  $0,0384 \pm 0,003$ , ou seja, o fator de interferência experimental para esse tempo de decaimento é aproximadamente seiscentas vezes maior do que o calculado teoricamente pelo método tradicional, mostrando que a maior parte da interferência é proveniente dos raios-X do  $^{239}Pu$ .

### 3.1. Perspectivas de Trabalhos Futuros

Durante o período de 2014 até 2018 foi desenvolvido no laboratório de Física Nuclear Aplicada localizado no prédio do reator IEA-R1 um sistema de aquisição em coincidência gama-gama digital composto por dois detectores HPGe e um digitalizador v1724 da marca CAEN. Medidas em coincidência gama-gama apresentam a capacidade de eliminar o problema de interferência dos raios-X do

$^{239}\text{Pu}$  porque são apenas registrados eventos que cheguem em ambos os detectores em um intervalo de tempo muito curto.

O  $^{153}\text{Sm}$  apresenta um decaimento em cascata gama cujas energias envolvidas são de 69 e 103 keV e probabilidade de 1,44%, apesar da baixa probabilidade foi possível detectar essa cascata em medidas preliminares com o sistema desenvolvido. Essas medidas preliminares apontam para a possibilidade de determinação de um fator de interferência experimental para o  $^{153}\text{Sm}$  sem interferência dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  utilizando espectroscopia em coincidência gama-gama.

## 4. CONCLUSÕES

Verificou-se nesse trabalho que o fator de interferência para o  $^{153}\text{Sm}$  aumenta com o tempo de decaimento devido aos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$ , portanto o fator de interferência teórico obtido pela Equação 4 não pode ser aplicado no caso do  $^{153}\text{Sm}$ . Além do mais, a interferência oriunda dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  é maior do que interferência produzida pelo  $^{153}\text{Sm}$  formado pela fissão do U, portanto, um *fator de interferência efetivo* para o  $^{153}\text{Sm}$  deve considerar essa questão.

O *fator de interferência teórico dependente do tempo de decaimento* proposto nesse estudo forneceu valores similares aqueles obtidos pelas medidas experimentais, indicando que essa metodologia (utilizando a Equação 6) pode ser aplicada para determinação de um fator de *interferência efetivo* e correção na concentração de Sm por NAA em amostras com altos teores de U.

As medidas preliminares em coincidência gama-gama encorajam um estudo mais detalhado para eliminação de interferência dos raios-X do  $^{239}\text{Pu}$  na determinação de um fator de interferência para o  $^{153}\text{Sm}$ .

## REFERÊNCIAS

1. LANDSBERGER, S. Spectral interference from uranium fission in neutron activation analysis. *Chemical Geology*, v. 57, p. 415-421, 1986.
2. LANDSBERGER, S.; SIMMONS, A. Quantification of uranium, thorium and gadolinium spectral interferences in instrumental neutron activation analysis of samarium. *Chemical Geology*, v. 62, p. 223-226, 1987.
3. AL-JOBORI, I.S. M.; AL-ATIA, M. J.; HUSSIEN, A.K. INAA of Zr, La, Ce and Nd in geological samples in the presence of different uranium concentrations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 139, p. 31-36, 1990.



4. TSHIASHALA, M. D. Instrumental neutron activation analysis in geochemistry: emphasis on spectral and uranium fission products interferences. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 265, p. 511-514, 2005.
5. PARK, K. S. *et al.* Interference in neutron activation analysis of rocks by uranium fission. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 168, p. 153-161, 1993.
6. LASCOCK, M. D. *et al.* Correcting for uranium fission in instrumental neutron activation analysis of high-uranium rocks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 99, p. 121-131, 1986.
7. AL-JOBORI, S. M.; AL-ATIA, M. J.; HUSSIEN, A. K. INAA of Zr, La, Ce and Nd in geological samples in the presence of different uranium concentrations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 139, p. 31-36, 1990.
8. FIRESTONE, R. B. *Table of isotopes*. New York: Wiley-Interscience, 1996.
9. MUGHABGHAB, S. F. *Thermal neutron capture cross sections resonance integrals and g-factors*. Upton, New York: International Nuclear Data Committee, 2003.
10. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. International Nuclear Data Committee. Fission yields data table. Cumulative fission yields. *In: Handbook of nuclear data for safeguards: database extensions, August 2008*. 124 p. Disponível em: <http://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm>. Acesso em: 8 nov. 2019.
11. LABORATOIRE NATIONAL HENRI BECQUEREL. Recommended data. Disponível em: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/chartNuc.jsp> . Acesso em: 8 nov. 2019.

