

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR**

**THIAGO CÉSAR DE OLIVEIRA**

**Estabelecimento de Metodologia para Determinação de  
<sup>93</sup>Zr em Rejeitos Radioativos por Espectrometria de  
Cintilação Líquida (LSC) e Espectrometria de Massa  
com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

**Belo Horizonte-MG  
2014**

**THIAGO CÉSAR DE OLIVEIRA**

**Estabelecimento de Metodologia para Determinação de  $^{93}\text{Zr}$  em Rejeitos Radioativos por Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares

Área de Concentração: Ciências das Radiações

Orientador: Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira

Co-orientador: Dr. Roberto Pellacani Guedes Monteiro

**Belo Horizonte-MG  
2014**

Dedico este trabalho a meus pais,  
Tibério e Cida, minha família e amigos  
que sempre estiveram comigo.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho, pela oportunidade de realizar este trabalho e por ter me apresentado com uma família e amigos sempre presentes;

Aos meus pais, pelos ensinamentos, apoio, amor e amizade;

Aos meus irmãos pela força, amor e amizade;

Ao professor orientador Dr. Arno Heeren de Oliveira pela orientação, suporte e convite para realizar uma parte deste trabalho no CNRS-França;

Ao professor co-orientador Dr. Roberto Pellacani Guedes Monteiro pela orientação, suporte, ensinamentos, confiança e amizade.

A todos os professores do DEN/ UFMG pelo conhecimento transmitido nas disciplinas, em especial à Cláudia e Dôra.

Aos funcionários do DEN/UFMG: Vanderlei, Nanci e Aline pela atenção e ajuda.

A todas as pessoas do CDTN que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial à Amaral, Amenônia, Cláudia, Dovenir, Eliana, Eliane, Flavio, Helena, José Augusto, Nelson, Nilton, Nívia, Paulo, Pite, Renato, Rocha, Rubens e Virgínia pela convivência, atenção e ajuda.

À CNEN, CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo financiamento dos projetos de interesse deste trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN pelas análises, laboratórios e toda infraestrutura, que foram a base para este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Nuclear DEN/UFMG pelo suporte e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Service Cetral D'Analyse SCA/CNRS pelo treinamento e análises realizadas.

Os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e amigos que contribuíram para a execução deste trabalho e proporcionaram inúmeros momentos de descontração.

"A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita."

Mahatma Gandhi

## RESUMO

O zircônio-93 é um radionuclídeo emissor beta-puro de meia-vida longa, produzido pela fissão do  $^{235}\text{U}$  e pela ativação neutrônica do isótopo  $^{92}\text{Zr}$ , o qual é um isótopo estável, geralmente encontrado em componentes de reatores nucleares. Devido sua meia-vida longa, o  $^{93}\text{Zr}$  é um radionuclídeo de interesse para o estudo da avaliação do armazenamento ou descarte de rejeitos. A determinação do  $^{93}\text{Zr}$  é difícil devido a seu baixo nível de concentração, sua baixa atividade em rejeitos nucleares e também porque padrões certificados não estão disponíveis no mercado. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a separação radioquímica seletiva do  $^{93}\text{Zr}$  em rejeitos radioativos e analisá-lo por Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Para validar o procedimento de separação radioquímica para o zircônio, foi usada uma solução de  $^{95}\text{Zr}$  ( $E_{\gamma} = 724 \text{ keV}$ ) que foi medida por Espectrometria Gama para avaliar o comportamento e o fator de recuperação do zircônio durante a separação radioquímica. Para a técnica de LSC, uma solução de  $^{55}\text{Fe}$ , que é um dos principais interferentes nas medidas de zircônio, foi usada para verificar o fator de descontaminação durante o processo de separação. A eficiência de detecção do  $^{63}\text{Ni}$  foi usada para a determinação da atividade do  $^{93}\text{Zr}$  nas matrizes analisadas. O limite de detecção de  $0,05 \text{ Bq l}^{-1}$  foi obtido para a solução padrão de  $^{63}\text{Ni}$ , utilizando uma razão amostra:coquetel de 3:17 mL para o coquetel Optiphase Hisafe 3. Para a técnica de ICP-MS, foi usada uma solução de zircônio estável para verificar o comportamento e o fator de recuperação do zircônio durante a separação radioquímica e uma solução de Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Sr and Y para verificar o fator de descontaminação durante o processo de separação. Uma solução padrão de  $^{93}\text{Nb}$ , como isótopo de referência para a determinação do  $^{93}\text{Zr}$  por ICP-MS, foi usada para calibração e análise. O limite de detecção de  $0,039 \text{ ppb}$  foi obtido para a solução padrão de zircônio.

Este protocolo foi aplicado em rejeitos de usinas nucleares com níveis de atividade baixos (LLW) e intermediários (ILW).

## ABSTRACT

The zirconium-93 is a long-lived pure  $\beta$ -particle-emitting radionuclide produced from  $^{235}\text{U}$  fission and from neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  and thus occurring as one of the radionuclides found in nuclear reactors. Due to its long half life,  $^{93}\text{Zr}$  is one of the radionuclides of interest for the performance of assessment studies of waste storage or disposal. Measurement of  $^{93}\text{Zr}$  is difficult owing to its trace level concentration and its low activity in nuclear wastes and further because its certified standards are not frequently available. The aim of this work was to develop a selective radiochemical separation methodology for the determination of  $^{93}\text{Zr}$  in nuclear waste and analyze it by Liquid Scintillation Counting (LSC) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). To set up the radiochemical separation procedure for zirconium, a tracer solution of  $^{95}\text{Zr}$  and its 724 keV  $\gamma$ -ray measurements by  $\gamma$ -spectrometry were used in order to follow the behavior of zirconium during the radiochemical separation. For the LSC technique a  $^{55}\text{Fe}$  solution, which is one of the major interfering measures zirconium, was used to verify the decontamination factor during the separation process. The efficiency detection for  $^{63}\text{Ni}$  was used to determination of  $^{93}\text{Zr}$  activity in the matrices analyzed. The limit of detection of the  $0.05 \text{ Bq l}^{-1}$  was obtained for  $^{63}\text{Ni}$  standard solutions by using a sample:cocktail ratio of 3:17 mL for Optiphase Hisafe 3 cocktail. For the ICP-MS technique a zirconium stable solution was used to verify the zirconium behavior and recovery during radiochemical separation and a solution of Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Sr and Y was used to verify the decontamination factor during the separation process. A standard solution  $^{93}\text{Nb}$  as isotope for determining the  $^{93}\text{Zr}$  by ICP-MS was used for calibration and analysis. The detection limit of 0.039 ppb was obtained for the standard solution of zirconium. Then, the protocol was applied to low level waste (LLW) and intermediate level waste (ILW) from nuclear power plants.

# SUMÁRIO

Índice de figuras .....	12
Índice de tabelas .....	13
Lista de abreviaturas e siglas.....	14

## CAPÍTULO 1

<b>1. Introdução .....</b>	<b>16</b>
1.1. Objetivo.....	19
1.1.1. Objetivo geral .....	19
1.1.2. Objetivos específicos .....	19

## CAPÍTULO 2

<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>22</b>
2.1. O elemento zircônio .....	22
2.2. Técnicas para determinação de <sup>93</sup> Zr .....	24
2.3. Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) e sua aplicação na determinação de <sup>93</sup> Zr.....	25
2.3.1. Interferentes na LSC .....	26
2.3.2. Determinação de emissores beta por LSC .....	28
2.3.3. Regiões de contagem .....	30
2.3.4. Padrões de calibração .....	30
2.3.5. Frascos de contagem.....	30
2.3.6. Coquetel de cintilação .....	31
2.3.7. Aplicações .....	31
2.4. Espectrometria Gama ( $\gamma$ ) e sua aplicação na determinação de <sup>93</sup> Zr .....	32
2.4.1. Ativação do material.....	33



2.4.2. Detecção da radiação .....	34
2.4.3. Detector de Germânio de alta pureza .....	39
2.4.4. Aplicações .....	40
2.5. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e sua aplicação na determinação de $^{93}\text{Zr}$ .....	41
2.5.1. Fontes de ionização usadas em Espectrometria de Massa.....	43
2.5.2. O plasma formado por acoplamento indutivo ICP .....	44
2.5.3. A fonte de plasma como fonte de íons .....	45
2.5.4. Interferentes na ICP-MS .....	50
2.5.5. Aplicações .....	51
2.6. A química das etapas extrativas	
2.6.1. A etapa extrativa de separação com a resina Dowex.....	51
2.6.2. A etapa extrativa de separação com TTA.....	52
2.6.3. A etapa extrativa de separação com TRU ou TEVA.....	52

## CAPÍTULO 3

<b>3. Metodologia para determinação de <math>^{93}\text{Zr}</math> .....</b>	<b>55</b>
3.1. Metodologia para determinação de $^{93}\text{Zr}$ por LSC .....	55
3.1.1. Preparo dos padrões de calibração .....	57
3.1.2. Definição das regiões de contagem para cálculo da atividade de $^{93}\text{Zr}$ .....	58
3.1.3. Amostragem.....	58
3.1.4. Separação radioquímica e deteminação do $^{93}\text{Zr}$ para amostra sintética.....	58
3.1.5. Separação radioquímica e deteminação do $^{93}\text{Zr}$ para amostras reais .....	59
3.2. Metodologia para determinação de $^{93}\text{Zr}$ por ICP-MS .....	61
3.2.1. Preparo dos padrões de calibração.....	61
3.2.2. Amostragem.....	62

3.2.3. Separações radioquímicas e deteminação do $^{92}\text{Zr}$ para amostra sintética.....	62
3.2.4. Separações radioquímicas e deteminação do $^{93}\text{Zr}$ para amostra reais .....	63
3.3. Cálculos.....	63

## CAPÍTULO 4

<b>4. Resultados e Discussões.....</b>	<b>67</b>
4.1 Resultados e Discussões - LSC .....	67
4.1.1. Eficiência de contagem: coquetel Optiphase Hisafe 3.....	67
4.1.2. Determinação da eficiência de recuperação do zircônio.....	68
4.1.3. Comparação das resinas TRU e TEVA no procedimento de separação radioquímica .....	71
4.2 Resultados e Discussões – ICP-MS.....	73
4.2.1. Curva de Calibração.....	73
4.2.2. Determinação da eficiência de recuperação do zircônio.....	74
4.2.3. Comparação das resinas TRU e TEVA no procedimento de separação radioquímica.....	76
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>78</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>80</b>

### Anexos

#### A. Artigo publicado em revista

1 - A Selective Separation Method for $^{93}\text{Zr}$ in Radiochemical Analysis of Low and Intermediate Level Wastes from Nuclear Power Plants.....	83
--	----

A.1. Artigo submetido em revista	
2 - Radiochemical methodologies applied to determination of zirconium isotopes in Low Level Wastes from nuclear power plants.....	92
B. Trabalhos apresentados em congresso	
1 - Comparison of Two Selective Separation Method for <sup>93</sup> Zr by Using TRU and TEVA Resins.....	103
2 - Radiochemical Determination of Zirconium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de decaimento do zircônio-93 .....	24
Figura 2. Diagrama de bloco simplificado de um Espectrômetro de Cintilação.....	26
Figura 3. Espectrômetro Quantulus 1220 - PerkinElmer .....	29
Figura 4. Diagrama da reação nuclear de captura radioativa .....	34
Figura 5. Comparação da estrutura de bandas de materiais em relação à condutividade.....	35
Figura 6. Configuração de um detector de germânio intrínseco.....	37
Figura 7. Configuração de um detector de germânio, Camberra modelo 7500.....	40
Figura 8. Elementos da Tabela Periódica que podem ser determinados por ICP-MS.....	43
Figura 9. Fonte de plasma com acoplamento indutivo.....	45
Figura 10. Percentagem dos íons para o primeiro $M^+$ e segundo $M^{+2}$ graus de ionização.....	47
Figura 11 – Fórmula molecular da resina TRU.....	52
Figura 12 – Fórmula molecular da resina TEVA.....	53
Figura 13. Amostras de filtro e resina .....	55
Figura 14. Espectro beta do padrão de $^{63}\text{Ni}$ .....	68
Figura 15. Espectro gama da solução de $^{95}\text{Zr}$ antes e depois da separação radioquímica .....	69
Figura 16. Espectro beta da solução de $^{55}\text{Fe}$ antes e depois da separação radioquímica .....	69
Figura 17. Espectro beta da solução padrão de $^{63}\text{Ni}$ e $^{93}\text{Zr}$ em amostras de resina e filtro.....	70
Figura 18. Solução padrão de $^{95}\text{Zr}$ na resina TRU .....	71
Figura 19. Solução padrão de $^{95}\text{Zr}$ na resina TEVA.....	72
Figura 20. Solução padrão de $^{55}\text{Fe}$ na resina TRU .....	72
Figura 21. Solução padrão de $^{55}\text{Fe}$ na resina TEVA.....	73
Figura 22 . Espectro de $^{93}\text{Zr}$ em amostra de filtro.....	76

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Radioisótopos do zircônio .....	23
Tabela 2. Grau da primeira ( $M^+$ ) e da segunda ( $M^{++}$ ) ionização no plasma.....	49
Tabela 3. Determinação da razão amostra:coquetel para o coquetel OPH3.....	56
Tabela 4. Atividade específica ( $Bq\ g^{-1}$ ) do $^{93}Zr$ em amostras de resina e filtro .....	70
Tabela 5. Recuperação do Zircônio .....	74
Tabela 6. Fator de Descontaminação.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNAAA. Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto  
Cpm. Contagem por minuto  
DIN. Diisopropil naftaleno  
Dpm. Desintegração por minuto  
IAEA. International Atomic Energy Agency  
ICP. Inductively Coupled Plasma  
ICP-MS. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado  
ILW. Intermediate Level Waste  
LLW. Low Level Waste  
LSC. Espectrometria de Cintilação Líquida  
MCA. Multiple multichannel analyzer  
MIP. Microwave Induced Plasma  
NIST. National Institute of Standards & Technology  
PA. Para Análise  
PSA. Pulse Shape Analyser  
PWR. Pressurized Water Reactor  
SQP(E). Standard Quenching Parameter  
TFM. Tubos fotomultiplicadores  
TTA. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona  
 $\sigma_a$ . Seção de choque de absorção  
 $\beta$ . Radiação beta  
 $\alpha$ . Radiação alfa  
 $\gamma$ . Radiação gama  
u.m.a. Unidade de massa atômica

# **CAPÍTULO 1**

# 1. Introdução

A indústria termoelétrica desempenha um importante papel no desenvolvimento econômico, social e estratégico de um país.

A energia nuclear é uma fonte de energia não renovável, de origem mineral, e de grande importância para o homem, pois além de ser uma fonte de energia elétrica é empregada, também, em diversos campos tais como: medicina, agricultura e indústrias.

Na produção de energia elétrica são utilizados reatores nucleares, os quais transformam energia nuclear em energia elétrica.

Durante o funcionamento de reatores nucleares, são produzidos radionuclídeos de meia-vida curta, meia-vida longa, e com atividades baixa e intermediária, através de fissões e reações com os próprios constituintes do reator. Entre esses radionuclídeos produzidos, dá-se importância àqueles com meia-vida longa para a avaliação do armazenamento ou descarte de rejeitos gerados (IAEA, 1995).

Neste trabalho abordaremos as análises de alguns radionuclídeos produzidos em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor).

Vários desses radionuclídeos dificilmente podem ser determinados diretamente por espectrometria gama, por apresentarem pelo menos uma das seguintes características: uma atividade muito baixa devido à presença em pequena quantidade, uma atividade baixa decorrente de meia-vida extremamente longa, uma atividade baixa decorrente de pouca interação físico-química com o meio que constitui um determinado tipo de rejeito, por apresentarem emissão de raios gama e/ou raios X com energias e/ou intensidades muito baixas ou porque não emitem raios gama ou raios X. São esses radionuclídeos identificados como RDM, ou seja, Radionuclídeos Difícil de Medir diretamente por espectrometria gama.



A literatura técnica especializada referente às metodologias analíticas a serem adotadas para a determinação desses radionuclídeos é rara e dependem do tipo central nuclear geradora do rejeito. Quase sempre são necessárias adaptações em metodologias já validadas para matrizes ambientais e geológicas, onde a publicação de trabalhos é bem mais freqüente.

Os níveis de atividades e a diversidade dos radionuclídeos presentes nesses tipos de rejeitos, muitas vezes restringem a aplicação direta de uma determinada metodologia desenvolvida para matrizes comuns.

É importante destacar que são poucos os países que apresentam um programa bem estabelecido para inventário isotópico, dentre eles podem ser citados a França, Japão, Alemanha e Estados Unidos.

O investimento do Brasil em tal ação de pesquisa abre perspectivas de interação tecnológica com esses países e outros ainda emergentes no tema para a solução de problemas de interesse comum na área nuclear. Além do mais, o estabelecimento de um protocolo de análises específico para a caracterização radioquímica de rejeitos, é uma importante contribuição para o programa do governo de deposição final de rejeitos radioativos de atividades baixa e intermediária.

Os rejeitos gerados nas centrais nucleares são geralmente divididos em três categorias, de acordo com o nível de atividade e suas origens, e são classificadas como:

- Low Level Waste (LLW) – rejeito de nível baixo;
- Intermediate Level Waste (ILW) – rejeito de nível intermediário;
- High Level Waste (HLW) – rejeito de nível alto.

LLW – Sua origem na central nuclear deve-se a ferramentas, peças, sucatas, vestimentas contaminadas, etc. São identificados como rejeitos compactáveis e não compactáveis.

ILW – Sua origem deve-se aos sistemas de descontaminação dos circuitos primário e secundário da central nuclear. São identificados como concentrado de evaporador (CE), resinas e filtros.

HLW – Sua origem deve-se principalmente aos elementos combustíveis queimados.

Para este trabalho, foi escolhido o radionuclídeo  $^{93}\text{Zr}$ , um emissor beta puro ( $E_{\beta\text{max}} = 56$  keV) de meia-vida longa ( $1,53 \times 10^6$  anos), produzido por fissão do  $^{235}\text{U}$  ou ativação neutrônica do isótopo estável  $^{92}\text{Zr}$ . O  $^{92}\text{Zr}$  está presente em diferentes quantidades nos componentes estruturais dos vasos de reatores nucleares podendo produzir o  $^{93}\text{Zr}$  em pequenas quantidades (ESPARTERO *et al.*, 2002). Após 1000 anos, o  $^{93}\text{Zr}$  é o segundo contribuinte, depois do  $^{99}\text{Tc}$ , para a atividade de produtos de fissão.

O  $^{93}\text{Zr}$  é também caracterizado como um radionuclídeo difícil de medir (RDM), pois sua atividade é difícil de ser medida diretamente por uma técnica não destrutiva, por emitir radiação com energias e/ou intensidades absolutas muito baixas, por apresentar uma atividade baixa decorrente da produção em pequena quantidade, por possuir uma meia-vida extremamente longa, por apresentar um comportamento químico bem diverso quando em solução, podendo hidrolisar e polimerizar facilmente, formar compostos de coordenação e sistemas coloidais, fortemente dependentes do pH e concentração, e devido à inexistência de padrões certificados (CONNICK; MCVEY, 1949).

Devido às dificuldades apresentadas para sua determinação, é imprescindível o uso de técnicas extremamente sensíveis, tais como: espectrometria de cintilação líquida (LSC) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e o desenvolvimento de uma metodologia para separação seletiva do zircônio (ESPARTERO *et al.*, 2002; OSWÁTH, 2010; WARWICK, 2007).

Essa metodologia radioquímica é utilizada para diferentes espécies de amostras radioativas com o propósito de separar o zircônio de outros emissores  $\beta$ -puro e  $\beta$ - $\gamma$  presentes no sistema, tais como  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  e  $^{241}\text{Pu}$  (ESPARTERO *et al.*, 2002).

Outra técnica que pode ser utilizada para auxiliar no estudo do comportamento do zircônio durante as etapas de extração, devido à falta de um padrão de  $^{93}\text{Zr}$ , é a espectrometria gama.

As análises do zircônio foram realizadas utilizando amostras sintéticas e amostras de rejeitos de atividade baixa e intermediária, fornecidas pela Eletrobrás Termonuclear, localizada na cidade de Angra dos Reis.

## **1.1. Objetivo**

### **1.1.1. Objetivo geral**

O objetivo do trabalho é desenvolver uma metodologia de separação radioquímica seletiva para o zircônio baseada em extração por troca iônica, utilizando a resina de troca aniônica DOWEX (estireno-divinilbenzeno), em extração por solvente líquido-líquido utilizando 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona (TTA) em xileno e em extração seletiva, utilizando a resina de extração cromatográfica TRU (óxido de octilfenil-N, N-di-isobutil carbamoilfosfina - CMPO) ou TEVA (nitrato ou cloreto de trioctil-metilamônio), e a sua determinação em rejeitos radioativos provenientes das usinas termoeletricas Angra I e II por espectrometria de cintilação líquida (LSC) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- Determinar o procedimento de extração seletiva para o zircônio;
- Comparar o desempenho duas resinas de extração seletiva: TRU e TEVA;
- Verificar a eficiência de descontaminação e recuperação do zircônio após o procedimento de separação;

- Definir os parâmetros de análise para LSC e ICP-MS;
- Comparar o desempenho das duas técnicas: LSC e ICP-MS;

## **CAPÍTULO 2**

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. O elemento zircônio

O zircônio (Zr), descoberto em 1789 pelo alemão Martin Heinrich Klaproth, é um elemento químico de número atômico 40 e massa atômica igual a 91,224 u.m.a, pertencente ao grupo dos metais de transição da Tabela Periódica (grupo IV B). À temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido, sendo um metal duro e resistente a corrosão (RUSSEL, 1981; HURLBUT, 1970).

O zircônio não é encontrado na natureza como metal livre, porém formando numerosos minerais. A principal fonte de zircônio é proveniente do zircão (silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$ ), que se encontra em depósitos na Austrália, Brasil, Índia, Rússia e Estados Unidos. O zircão é obtido como subproduto de mineração e processado de metais pesados de titânio, a ilmenita ( $FeTiO_3$ ) e o rutilio ( $TiO_2$ ), e também do estanho. No zircão, é encontrado o zircônio juntamente com o háfnio na proporção de 50:1 e é muito difícil separá-los.

Sua principal aplicação, em torno de 90% do consumo, é como revestimento do elemento combustível de reatores nucleares, devido à sua baixa seção de choque de captura de nêutrons (HURLBUT, 1970; HANCHAR *et al.*, 2003).

O zircônio apresenta, na natureza, 4 isótopos estáveis e dois radioisótopos com meia-vida longa,  $^{93}Zr$  ( $1,53 \times 10^6$  anos) e  $^{96}Zr$  ( $2,0 \times 10^{19}$  anos), e os demais radioisótopos, a maioria tem vida média de menos de um dia, exceto o  $^{95}Zr$  (64,03 dias),  $^{88}Zr$  (63,40 dias) e  $^{89}Zr$  (78,41 horas). O principal modo de decaimento é a captura eletrônica para isótopos com massa atômica inferior a 92, e por desintegração beta para massa atômica superior a 92 (NuDat).

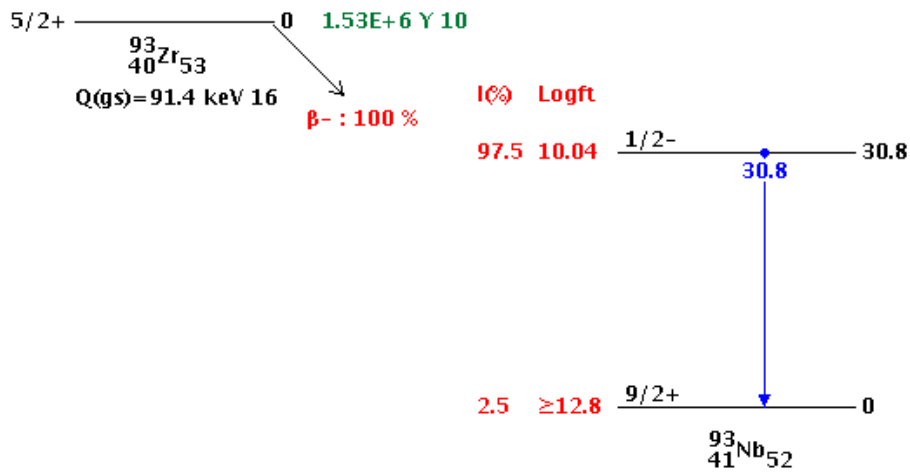
Entre seus isótopos instáveis, o  $^{93}Zr$  é o mais importante, devido a sua meia-vida longa e por estar presente em rejeitos radioativos. Suas propriedades estão resumidas na Tabela 1 e seu esquema de decaimento na Figura 1.

Tabela 1: Radioisótopos do zircônio

<b>Isótopo</b>	<b>Abundância Natural (%)</b>	<b>Modo de decaimento</b>	<b>Energia (keV)</b>	<b>Meia-vida</b>
$^{90}\text{Zr}$	51,45			estável
$^{91}\text{Zr}$	11,22			estável
$^{92}\text{Zr}$	17,51			estável
$^{93}\text{Zr}$	Traços	$\beta^-$	56	$1,53 \times 10^6$ a
$^{94}\text{Zr}$	17,38			estável
$^{95}\text{Zr}$		$\Gamma$	724/756	64,03 d
$^{96}\text{Zr}$	2,8	$2\beta^-$	3348	$2,0 \times 10^{19}$ a

Fonte: NuDat2 - Decay Radiation Database. Fonte: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>  
 Acesso em 14/11/2013.

Figura 1: Esquema de decaimento do zircônio-93



Fonte: NuDat2 - Decay Radiation Database. Fonte: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>  
 Acesso em 14/11/2013.

## 2.2. Técnicas para determinação do $^{93}\text{Zr}$

Devido à sua meia-vida longa, sua presença em rejeitos provenientes das centrais nucleares, e por ser o  $^{93}\text{Zr}$  uma importante fonte de exposição à radiação ionizante, a determinação deste vem sendo realizada por diferentes técnicas, destacando-se:

1. Espectrometria de cintilação líquida – LSC (WARWICK, 2007)
2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS (OSWÁTH, 2010)
3. Espectrometria gama ( $\gamma$ ) - Indiretamente por espectrometria gama, utilizando-se  $^{95}\text{Zr}$  como traçador.



### **2.3. Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) e sua aplicação na determinação isotópica de zircônio**

A espectrometria de cintilação líquida (LSC) é um dos métodos mais sensíveis, amplamente utilizado para detecção e quantificação dos tipos mais comuns de decaimento nuclear (alfa, beta ou gama). Inicialmente empregado na determinação de emissores  $\beta$  de baixa energia como  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  e  $^{35}\text{S}$  e, posteriormente, com a implementação da separação  $\alpha/\beta$  por análise de pulsos nos espectrômetros comerciais dos anos 80, esta técnica passou a ser bastante empregada na análise de emissores  $\alpha$  (SALONEN, 1993a).

O uso LSC permite realizar medidas precisas, com boa reprodutibilidade, em grande número de amostras (SALONEN; HUKKANEN, 1997; FORTE *et al.*, 2003).

A análise por LSC baseia-se na conversão de parte da energia cinética de uma partícula ionizante em fótons. A intensidade do fóton detectado é função da energia e do tipo de decaimento nuclear enquanto o número de fótons é proporcional ao número de decaimentos nucleares.

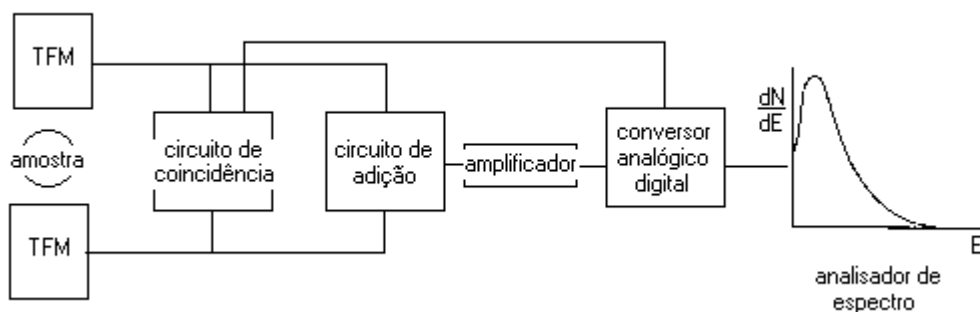
Nessa técnica a amostra e o cintilador são misturados homoganeamente (cintilador miscível) ou heterogeneamente (cintilador imiscível). A energia das radiações pode ser absorvida pelo meio de três formas: térmica, iônica e excitação de moléculas da solução. Esta última excita os elétrons das camadas eletrônicas das moléculas do cintilador e estes posteriormente perdem a energia em excesso, emitindo fótons com intensidade proporcional à energia da radiação absorvida.

Esses fótons incidem em uma fotocélula extraindo elétrons que são multiplicados em um fotomultiplicador produzindo um pulso elétrico, que por sua vez, migra para um amplificador capaz de fornecer pulsos elétricos a um sistema eletrônico de contagem, onde os pulsos são analisados e separados, em função de sua altura e contados por um sistema multicanal (L'ANNUNZIATA, 1998<sup>a</sup>).

A Figura 2 apresenta um diagrama simplificado de um espectrômetro de cintilação líquida mostrando os principais componentes:

- Tubos fotomultiplicadores (TFM) - detecta a luz e amplifica seu sinal elétrico;
- Câmara de contagem - a amostra é colocada entre os TFM;
- circuito de coincidência - somente acusam uma contagem quando detectam sinais simultâneos nos dois TFM;
- Circuito de adição e amplificação - soma, conforma e amplia as amplitudes dos sinais gerados;
- Analisador multicanal do espectro de energia - analisa o espectro total de energia (análise de pulso).

Figura 2: Diagrama de bloco simplificado de um Espectrômetro de Cintilação



Fonte: L'ANNUNZIATA, 1998<sup>a</sup>.

### 2.3.1. Interferentes na LSC

Existem alguns fatores que podem causar interferências nas contagens. As principais interferências na contagem devem-se à radiação de "background", "quençh" (químico e óptico), presença de radionuclídeos na mesma amostra e luminescência.

1. "Background": É devido à radiação externa à amostra, tais como radiação cósmica e ambiental, ruído do instrumento, emissão espontânea de elétrons dos

TFM e radioatividade dos materiais do próprio tubo. A taxa de contagem do "background" é determinada pela contagem de um branco. Dessa forma, é contado um frasco contendo o coquetel e todos os demais constituintes químicos usados na separação da amostra misturados com água destilada, com exceção do radionuclídeo de interesse. A contagem relativa ao "background" é sempre subtraída da contagem da amostra para se obter a contagem real da amostra.

2. "Quench": Neste fenômeno, a solução da amostra pode absorver a energia do decaimento nuclear ou fótons produzidos pela cintilação, reduzindo assim a taxa de contagem da amostra. A relação entre a taxa de contagens (cpm, contagem por minuto) e a taxa de desintegrações (dpm, desintegrações por minuto) varia de acordo com a energia de decaimento radioativo. Assim, quanto menor a energia de decaimento, maior é o efeito do "quench" na eficiência de contagem. O "quench" tem duas causas comuns (L'ANNUNZIATA, 1998a):

- "Quench" químico: causado pela presença de uma substância química que absorve energia do processo de contagem.
- "Quench" óptico: causado pela natureza física da amostra (coloração), absorvendo os fótons no frasco de cintilação antes de serem detectados e quantificados pelos TFM.

Portanto, para emissores  $\alpha$ , o fenômeno de "quench" não afeta muito a eficiência de contagem; o pico monoenergético  $\alpha$  é simplesmente deslocado para uma intensidade menor, mas a área total sobre o espectro não muda significativamente.

3. Radionuclídeos: Outros radionuclídeos, emissores  $\beta$  de baixa energia, podem estar presentes e interferir quando os espectros de energia de dois deles se sobrepõem.

4. Luminescência: A luminescência se refere à emissão de fótons como consequência da cintilação originada por outros meios além do decaimento nuclear.

Há dois tipos principais de luminescência: fotoluminescência e quimioluminescência.

- A fotoluminescência é o resultado da exposição da mistura amostra/coquetel à luz ultravioleta. É normalmente um fóton unitário e decai em poucos minutos. Portanto para eliminar esse efeito, basta deixar a amostra na ausência de luz por um período de aproximadamente 15 minutos.
- A quimioluminescência é a produção de luz dentro do coquetel devido a uma reação química.

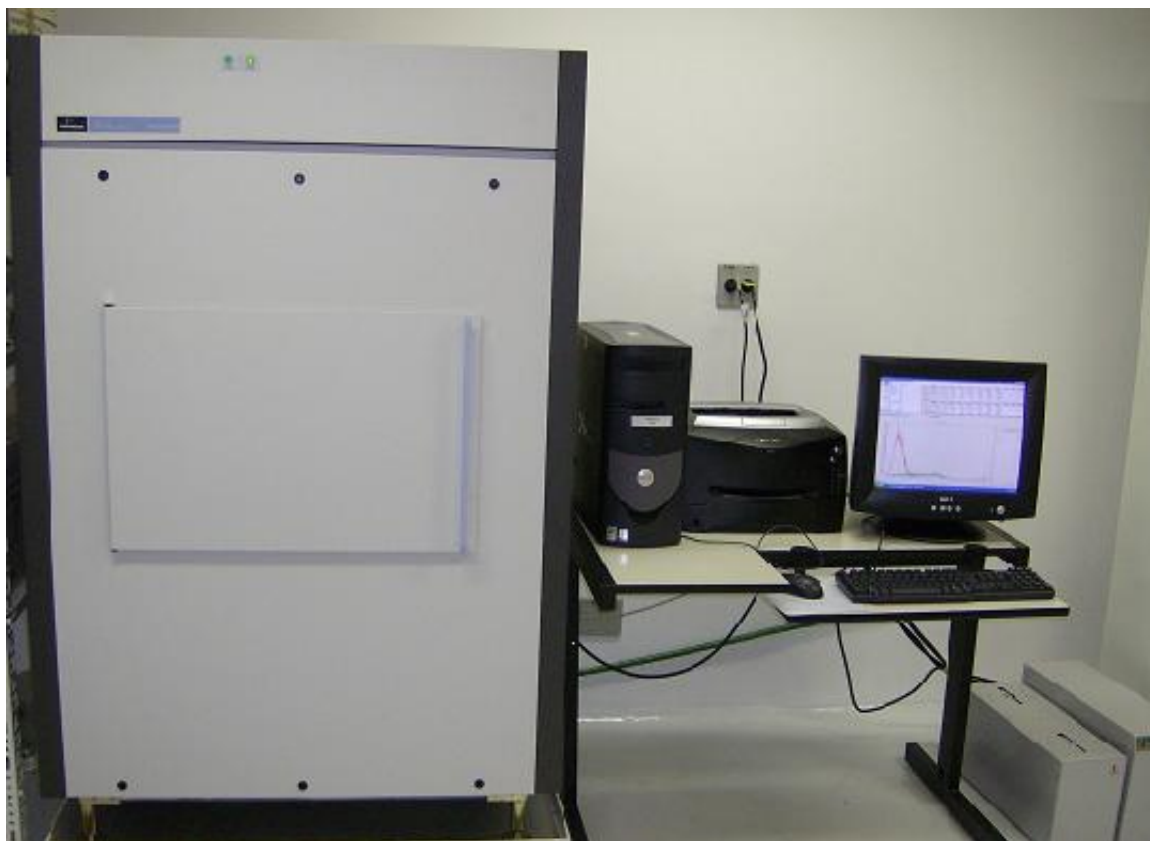
Um método indicador de "quench", denominado SQP(E), utiliza uma fonte externa de radiação  $\gamma$ . A amostra é contada na ausência e na presença desta fonte. O espectro Compton gerado é analisado obtendo-se um parâmetro indicador de "quench". Para o espectrômetro Quantulus 1220 (FIG. 3), é utilizada uma fonte de  $^{152}\text{Eu}$  e determinado o parâmetro SQP(E). O valor do SQP(E) é definido como o número do canal correspondente a 99,75 % do espectro Compton (PERKIN ELMER, 2004). Quanto maior o valor obtido, menor o nível de "quench" da amostra. Uma variação nesse valor indicará a existência de interferentes na amostra (L'ANNUNZIATA, 1998a).

### **2.3.2. Determinação de emissores beta por LSC**

A técnica de espectrometria de cintilação líquida (LSC) na determinação de emissores beta, é reconhecidamente a mais adequada, tendo em vista a sua boa sensibilidade e reprodutibilidade associadas a seus resultados analíticos.

O Quantulus 1220 é um espectrômetro de cintilação líquida que mede níveis muito baixos de radioatividade, próximos ao do "background". Possui dois analisadores multicanaís duplos (MCAs), que possibilita a medida de 4 espectros simultâneos, cada um com 1024 canais.

Figura 3: Espectrômetro Quantulus 1220 – PerkinElmer



Fonte: CDTN-SERTA.

Para configuração dos MCAs, há dois modos padrões no software do Quantulus:

- 1- Configuração do carbono: Modo de contagem do carbono-14, o qual pode ser usado para qualquer outro emissor beta de alta energia.
- 2- Configuração do trítio: Modo de contagem do trítio, o qual pode ser usado para qualquer emissor beta de baixa energia.

### 2.3.3. Regiões de contagem

É definida a região de contagem correspondendo a:

- Região do espectro referente ao padrão do radionuclídeo de interesse -  $\beta$  total:  $^{93}\text{Zr}$ ;
- Na falta do padrão do radionuclídeo de interesse, utiliza-se a região do espectro referente ao padrão do radionuclídeo com energia próxima à do radionuclídeo de interesse -  $\beta$  total:  $^{63}\text{Ni}$ .

### 2.3.4. Padrões de Calibração

A utilização de um padrão certificado do radionuclídeo de interesse é o indicado, mas na falta deste, utiliza-se comumente um padrão de outro radionuclídeo com  $E_{\beta\text{max}}$  próxima ao do radionuclídeo de interesse. Neste caso foi escolhido o  $^{63}\text{Ni}$  ( $E_{\beta\text{max}} = 66 \text{ KeV}$ ) para o  $^{93}\text{Zr}$  ( $E_{\beta\text{max}} = 56 \text{ keV}$ ) (WARWICK, 2007).

### 2.3.5. Frasco de contagem

Para uso na LSC, hoje se encontra no mercado uma variedade de frascos confeccionados com diferentes materiais. No entanto, para a escolha do frasco a ser utilizado, é levado em consideração à razão custo/benefício para cada tipo de material. Entre os frascos de borossilicato, polietileno revestido com teflon e polietileno, este último foi escolhido por alcançar boa resolução (LÓPEZ; SÁNCHEZ; ESCOBAR, 2004), e menor custo quando comparado ao frasco de borossilicato.

Os frascos utilizados no Quantulus 1220 apresentam um volume de aproximadamente 20 mL, não impedindo que a amostra seja obtida de uma porção maior, sendo necessária a realização de extração e/ou enriquecimento da amostra, obtendo-se desta maneira o volume suportado. No Quantulus 1220 são acondicionados 60 frascos divididos em três bases independentes.

### 2.3.6. Coquetel de cintilação

Existem coquetéis de cintilação à base de solventes tais como: di-isopropil-naftaleno (DIN), tolueno e xileno. Entre estes os coquetéis a base de DIN, apresentam baixa permeabilidade através dos frascos de polietileno, menor volatilidade, alto ponto de fulgor, menor toxicidade e maior biodegradabilidade quando comparados aos coquetéis à base de tolueno (NOAKES *et al.*, 1991; PATES *et al.*, 1998; FORTE *et al.*, 2003).

### 2.3.7. Aplicações

Inicialmente, o processo de cintilação líquida foi utilizado somente como um meio para detectar e quantificar a quantidade de radionuclídeo presente em uma amostra. Entretanto, com a evolução da técnica, ela foi utilizada em aplicações, não somente voltadas para detecção e quantificação, mas também para medir a distribuição das amplitudes dos pulsos produzidos pela interação da radiação com os cintiladores líquidos. Desde que a amplitude do pulso pôde ser calibrada com a energia das radiações, possibilitou a medida de mais de um radionuclídeo presente na amostra pela seleção das amplitudes dos pulsos gerados pelos diferentes radionuclídeos (HORROCKS, 1976).

Esta técnica, como dito anteriormente, pode ser utilizada na determinação de emissores  $\beta$  e emissores  $\alpha$ .

No presente trabalho foi aplicada na determinação do  $^{93}\text{Zr}$ , que é um radionuclídeo emissor beta de baixa energia, difícil de medir devido à baixa concentração em que é encontrado em reatores nucleares e possíveis interferências causadas principalmente por emissores  $\beta$  de baixa.

## 2.4. Espectrometria Gama ( $\gamma$ ) e sua aplicação na determinação isotópica de zircônio

O uso da espectrometria gama ( $\gamma$ ) para auxiliar na determinação do  $^{93}\text{Zr}$ , permite mostrar seu comportamento químico diante das etapas de separação, acompanhando o radioisótopo  $^{95}\text{Zr}$ .

Quando uma amostra é submetida a um fluxo de nêutrons, há uma probabilidade de alguns dos núcleos presentes absorverem esses nêutrons tornando-se radioativos, pela reação de captura radioativa. A probabilidade de isto acontecer é definida como seção de choque microscópico de absorção ( $\sigma_a$ ), que é uma propriedade característica tanto do núcleo que absorve, quanto da energia dos nêutrons incidentes. Com a ativação desses materiais, é possível identificar radionuclídeos presentes numa amostra, utilizando a espectrometria gama.

A espectrometria gama consiste no processo de se determinar, por um detector, qual radionuclídeo compõe a amostra, através do número de contagens de pulsos elétricos para cada valor energético. Nesse processo, os detectores utilizados são os semicondutores, ou detectores de estado sólido, constituídos de materiais semicondutores cristalinos, como silício e germânio. A operação de um detector semicondutor é análoga aos detectores de ionização. Ao invés de gás, no entanto, o material é agora um material sólido semicondutor. A passagem da radiação ionizante cria pares elétron-buraco (ao invés de pares elétron-íon) que são acelerados por um campo elétrico. A vantagem de um semicondutor está na energia média necessária para criar um par elétron-buraco que é da ordem de 3,0 eV. Isto é aproximadamente 10 vezes menos do que a energia necessária para criar um par elétron-íon nos detectores a gás. Devido a sua grande densidade, eles possuem um poder de frenagem (Stopping Power) maior do que o detector a gás. Eles são compactos e possuem um tempo de resposta relativamente rápido. A exceção do silício, no entanto, semicondutores geralmente precisam ser resfriados a temperaturas baixas, antes de ser operados e isto implica em um sistema criogênico adicional.

O espectrômetro gama é constituído por um detector semicondutor e sua eletrônica associada (tipo: HPGe, Ge(Li), Si(Li)) montado no interior de uma blindagem de chumbo.



Esta blindagem é necessária para minimizar a influência da radiação de fundo. Um suporte circular, centralizado sobre a face do detector, sustenta a fonte a uma distância que atenua efeitos secundários de detecção como soma e empilhamento, causados pelas transições gama mais intensas. Entre a fonte e o detector não há nenhum tipo de absorvedor (ORTEGA ARAMBURU, 1996; KNOLL, 2000).

### 2.4.1. A técnica de ativação por nêutrons

Na técnica de ativação por nêutrons, a amostra é submetida a um fluxo de nêutrons, geralmente num reator nuclear de pesquisa, ocorrendo então reações de captura radioativa (FIG. 4).

Nessas reações, o nêutron interage com o núcleo alvo através de uma colisão inelástica, sendo absorvido pela amostra, gerando um núcleo composto, que perde a sua energia numa reação  $X(n,\gamma)X^{A+1}$ , onde  $X^{A+1}$  é um isótopo de X com número de massa maior em uma unidade. Assim, se obtém uma radioatividade artificial na amostra, e o princípio da análise baseia-se na medição dessa radioatividade artificial. O núcleo composto rearranja sua estrutura interna através da emissão de um ou mais raios gama característicos (gama imediato), cuja meia vida é da ordem de  $10^{-15}$  s.

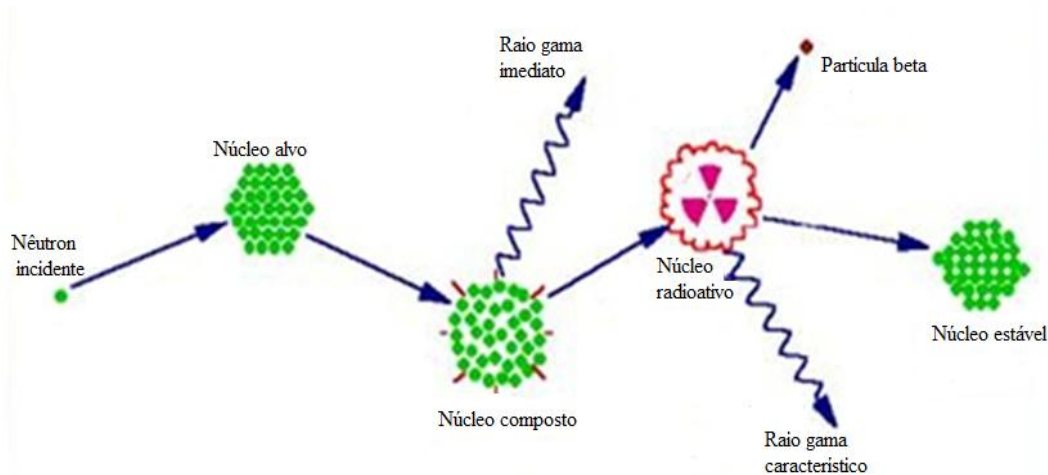
A nova configuração tem uma razão próton/nêutrons diferente do núcleo alvo. Na maior parte dos casos, o núcleo resultante tende a estabilizar por decaimento  $\beta^-$ . Dependendo do radionuclídeo, a meia vida pode variar de segundos a anos e os decaimentos são acompanhados ou seguidos por emissões de raios gamas característicos.

A atividade produzida por uma irradiação pode ser calculada por:

$$A_0 \equiv \left( \sigma_{\gamma} \phi_1 + I_{\gamma} \phi_e \right) \left( 1 - e^{-\lambda t} \right) N \quad (1)$$

onde  $A_o$  é a taxa de ativação,  $\sigma_y$  é a seção de choque,  $\Phi_I$  é o fluxo de nêutrons térmicos,  $I_y$  é a integral de ressonância,  $\Phi_e$  é o fluxo de nêutrons epitérmicos,  $\lambda$  é a constante de decaimento,  $t$  é o tempo de irradiação e  $N$  é o número de núcleos alvo (BECKURTS, 1964).

Figura 4: Diagrama da reação nuclear



Fonte: [http://www.archaeometry.missouri.edu/naa\\_overview.html](http://www.archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html).

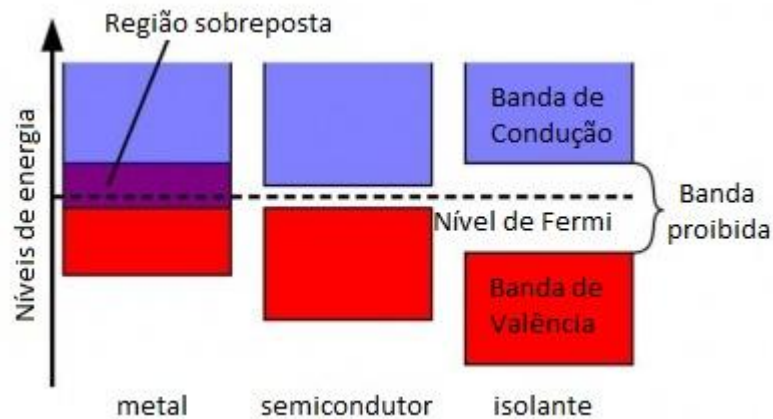
### 2.4.2. Detecção da radiação

Semicondutores são materiais cristalinos cujos níveis de energia mais externos exibem uma estrutura de bandas. A Figura 5 ilustra a estrutura básica consistindo de uma banda de valência, um “gap” de energia proibida e uma banda de condução. Para comparação são apresentados um condutor, um semicondutor e um isolante.

As bandas de energia possuem muitos níveis discretos que estão tão próximos que podem ser considerados como contínuos, enquanto que o ‘gap’ de energia é uma região na qual não há nenhum nível de energia permissível para um elétron estar. Esta estrutura de banda surge devido ao arranjo periódico dos átomos no cristal que causa uma sobreposição das funções de onda dos elétrons. Uma vez que o princípio de exclusão de Pauli proíbe mais do que um elétron no mesmo estado, a degenerescência nas camadas atômicas mais externas é

removida para formar muitos níveis discretos muito próximos entre si. Como elétrons de spins opostos podem ser encontrados no mesmo nível, há tantos níveis quantos pares de elétrons no cristal. Esta quebra da degenerescência não afeta os níveis atômicos mais internos (KNOLL, 2000).

Figura 5: Comparação da estrutura de bandas de materiais em relação à condutividade



Fonte: Glenn F. Knoll.

A banda de mais alta energia é a banda de condução. Elétrons nesta região não estão ligados aos seus átomos de origem e estão livres para deslocar-se por todo o cristal. Os elétrons nos níveis da banda de valência, no entanto, são mais fortemente ligados e permanecem associados aos seus respectivos átomos. A largura do gap e das bandas é determinada pelo espaçamento entre os átomos da rede. Estes parâmetros dependem da temperatura e da pressão. Nos condutores, o gap de energia é inexistente, enquanto que nos isolantes, o gap tem uma diferença de energia da ordem de 7 eV. Em temperaturas normais, os elétrons em um isolante estão todos na banda de valência, a energia térmica é insuficiente para excitar os elétrons através do gap. Quando um campo elétrico externo é aplicado, não há então nenhum movimento dos elétrons através do cristal e, portanto nenhuma corrente. Para um condutor, por outro lado, a ausência de um gap faz com que seja muito fácil excitar termicamente os elétrons de modo que eles pulem para a banda de condução, onde eles são livres para se mover no cristal. Uma corrente então flui quando um

campo elétrico é aplicado. Em um semicondutor, o gap de energia é intermediário, da ordem de 1,0 eV de tal modo que somente alguns elétrons são excitados para a banda de condução devido a energia térmica. Quando um campo elétrico é aplicado, uma corrente elétrica pequena é observada. Se o semicondutor é resfriado, quase todos os elétrons ficarão na banda de valência e a condutividade do semicondutor diminui (KNOLL, 2000).

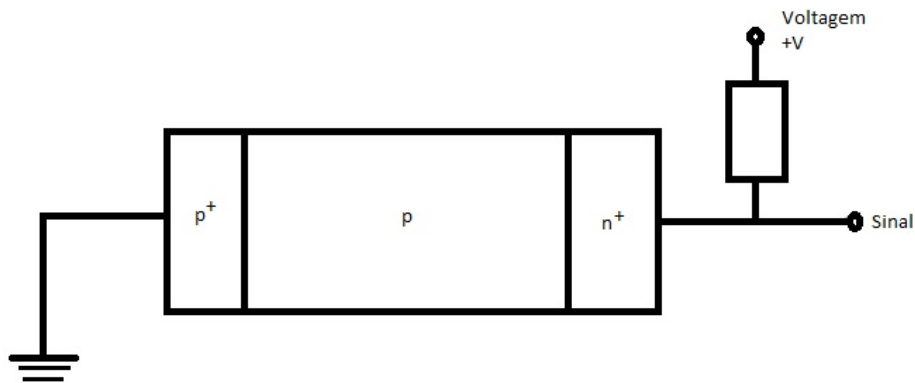
A zero grau Kelvin, no nível de energia mais baixo do semicondutor, os elétrons na banda de valência participam da ligação covalente entre os átomos da rede. Em temperaturas normais, no entanto, a ação da energia térmica pode excitar um elétron de valência para a banda de condução deixando um buraco em sua posição original. Neste estado, é fácil para um elétron de valência vizinho pular de sua ligação para preencher o buraco. Isto deixa um buraco na posição vizinha. Se agora o próximo elétron vizinho repete este movimento, o buraco parece se mover através do cristal. Uma vez que o buraco é positivo em relação ao mar de elétrons negativos na banda de valência, o buraco atua como portador de carga positiva e seu movimento através do cristal também constitui uma corrente elétrica. Em um semicondutor, a corrente elétrica surge de duas maneiras: o movimento dos elétrons livres na banda de condução e o movimento dos buracos na banda de valência.

Para o detector HPGe, é utilizado um semicondutor de germânio, de valência quatro, ou seja, com quatro elétrons na última camada, e estrutura cristalina cúbica. Trata-se de um sólido covalente, no entanto seus átomos estão ligados por elétrons de valência compartilhada, como acontece nas ligações covalentes entre as moléculas. Cada um dos quatro átomos mais próximos a um átomo determinado forma com este uma ligação covalente constituída pelo intercâmbio de dois elétrons, um de cada átomo. No total formam-se quatro ligações covalentes com oito elétrons compartilhados, que formam parte da banda de valência.

No zero absoluto de temperatura, os elétrons não estão submetidos a nenhuma vibração térmica e permanecem fixos na banda de valência, enquanto a banda de condução está totalmente vazia. Nessa situação, os semicondutores intrínsecos (FIG. 6) se comportam como isolantes perfeitos. Quando a energia cinética alcança em um elétron o valor correspondente à energia de ativação, energia necessária para superar a banda proibida

(0,75 eV para o germânio), o elétron salta da banda de valência para a de condução e passa a se comportar como um elétron livre de um metal, que responde a aplicação de uma diferença de potencial nos extremos do semiconductor com um deslocamento no sentido inverso do campo elétrico formado. Por outro lado, na banda de valência apareceu um buraco equivalente a uma carga positiva. Origina-se, pela mesma ação do mesmo campo elétrico criado, uma corrente de elétrons de valência, de forma que o buraco se direciona em direção ao campo elétrico (KNOLL, 2000).

Figura 6: Configuração de um detector de germânio intrínseco



Fonte: Glenn F. Knoll.

Assim, um semiconductor intrínseco conduz a corrente elétrica graças ao deslocamento dos buracos e dos elétrons livres, em sentido contrario, ambos em igual número.

A radiação ao atravessar um semiconductor cria muitos pares elétron-buraco. A produção de pares elétron-buraco pode-se dar de forma direta ou indireta. No primeiro caso, ao longo de sua trajetória, a partícula nuclear vai transferindo parte de sua energia aos elétrons situados na banda de valência que passam para a banda de condução, com a criação do par elétron-buraco. Esta criação de pares elétron-buraco acontece até que a partícula nuclear perde toda a sua energia. Na produção indireta, a partícula incidente produz elétrons altamente energéticos que seguidamente perdem a sua energia produzindo os pares elétron-buraco. Diante da criação desses pares elétron-buraco, pode-se detectar a passagem de partículas em determinadas condições e medir sua energia (KNOLL, 2000).

Os detectores semicondutores têm as seguintes vantagens:

- Pela alta densidade do material, a partícula ionizante pode perder toda sua energia em uma trajetória curta, criando uma eficiência considerável por unidade de volume do detector.
- Para produzir um par elétron-buraco no germânio é necessária uma energia de apenas 2,8 eV em média, sendo esse valor independente do tipo de partícula e de sua energia. Estas energias são mais de oito vezes menor que o valor médio necessário para ionizar um átomo de um gás utilizado em detectores gasosos, e mais de 200 vezes menor, em média, para liberar um fotoelétron no cátodo de um detector de cintilação. Para uma mesma energia de partícula incidente se liberará um número consideravelmente maior de cargas elementares num cristal de silício ou de germânio do que em uma câmara de ionização ou em um detector de cintilação. Isto resulta em flutuações estatísticas bem menores e, portanto, maior poder de resolução na determinação das energias da partícula a ser detectada. Assim, uma partícula incidente de 5 MeV que perde toda sua energia no silício produzirá  $n = 1,43 \times 10^6$  pares elétron-buraco, em média. Assumindo uma distribuição gaussiana para um determinado número de contagens, essa flutuação é quantitativamente caracterizada pelo desvio padrão  $\sigma = 1,2 \times 10^3$ , ou seja, 0,08 %. O mesmo número de flutuação para uma câmara de ionização deve valer 0,23 % e para um detector de cintilação será aproximadamente de 0,8 %.
- A mobilidade de elétrons e buracos é elevada. Nessa circunstância, em pequenas dimensões de volume efetivo de detector têm-se um tempo de detecção muito pequeno e, portanto, um poder de resolução/tempo elevado, que pode chegar a ser da ordem de nanosegundos.

### 2.4.3. Detector de Germânio de alta pureza

Nos detectores sólidos, a espessura da zona de carga espacial aumenta proporcionalmente, com a raiz quadrada da resistividade do material. Se a concentração de impurezas no germânio hiperpuro (HPGe) pode ser reduzida até uns  $10^{10}$  átomos/cm<sup>3</sup>, a resistividade correspondente é suficientemente elevada para que seja alcançada uma largura da zona de vacância próximo de 10 mm com tensão inferior a 1000 volts. Assim, pode-se conseguir volumes ativos comparáveis aos que alcançam com os detectores de Ge(Li) sem a necessidade de compensação com lítio (KNOLL, 2000).

Estes diodos de germânio de grande volume são chamados de detectores de germânio hiperpuro e seu desenvolvimento foi possível graças aos avanços da tecnologia dos semicondutores.

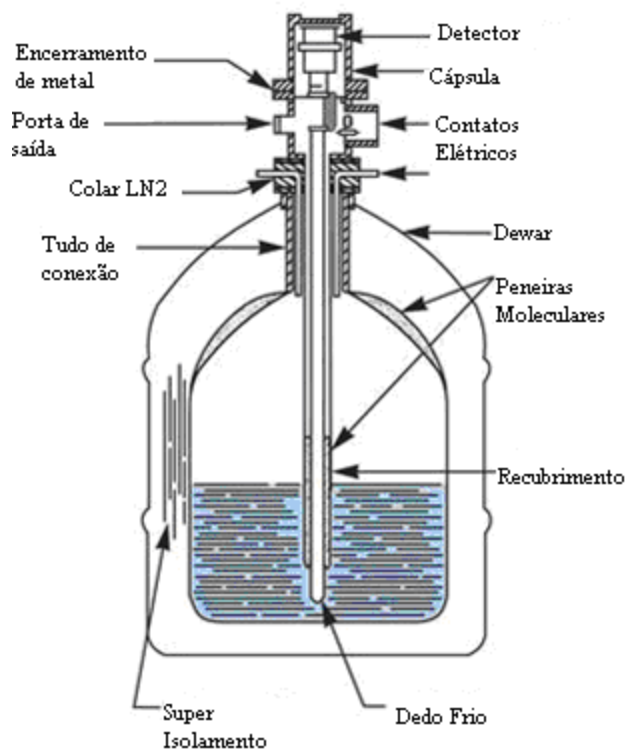
As principais vantagens desses detectores é que eles podem permanecer a temperatura ambiente sem sofrer deteriorações. Entretanto, para se obter baixos níveis de ruído é aconselhado mantê-los na temperatura de nitrogênio líquido durante a operação. A configuração dos detectores de HPGe é, em essência, análoga a dos detectores de união difusa. O detector fica a vácuo, localizado no interior de um recipiente, denominado criostato. Ele está em contato térmico com um volume de nitrogênio líquido por meio de uma barra, chamada “dedo frio”. Nas configurações mais modernas, o pré-amplificador fica imediatamente debaixo do detector, de forma que a etapa de entrada de sinal no pré-amplificador se mantém à baixa temperatura (FIG. 7).

O funcionamento de um detector a baixa temperatura assegura que o nível de ruído associado aos pulsos elétricos originados no detector seja muito baixo. O mesmo acontece quando se refrigera o pré-amplificador. Assim se alcança uma alta resolução energética.

O nitrogênio líquido fica contido no interior de um recipiente chamado Dewar, que isola termicamente o nitrogênio do ambiente exterior mediante a utilização de materiais isolantes nas paredes do recipiente. Por outro lado, o isolamento de criostato e, portanto, do detector em seu interior, se consegue com o vácuo em seu interior.

Para manter um alto vácuo se utilizam substâncias que absorvem qualquer impureza que possa deteriorar o vácuo existente.

Figura 7: Configuração de um detector de germânio, Camberra modelo 7500



Fonte: Glenn F. Knoll.

#### 2.4.4. Aplicações

Dentre as diversas aplicações das técnicas de ativação neutrônica e espectrometria gama, as análises de materiais são as mais comuns em diversos campos de estudo. Na realização da espectrometria gama de amostras ativadas em reatores, pode-se identificar elementos em matrizes variadas.



Alguns campos são:

- Impurezas em materiais de construção;
- Contaminação de alimentos;
- Uso de espectrometria gama em rochas, em diferenciações litológicas, para prospecção de minerais e na determinação da taxa de produção de calor radiogênico das formações;
- Determinação de poluentes;
- Identificação e quantificação de radionuclídeos presentes em rejeitos radioativos.

No presente trabalho esta técnica foi aplicada na determinação do  $^{95}\text{Zr}$ , o qual é um radionuclídeo emissor gama, para verificar o comportamento e a recuperação do zircônio após as etapas de separação.

## **2.5. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e sua aplicação na determinação isotópica de zircônio**

A utilização da técnica de espectrometria de massas foi inicialmente empregada para determinar a massa atômica dos elementos. Essas medidas mostraram que alguns elementos tinham diversas massas, levando então à descoberta dos isótopos. A espectrometria de massas teve sua origem a partir do experimento de J.J. Thomson com raios catódicos em 1912. Neste, os átomos do gás neônio foram ionizados e acelerados através de um cátodo ôco, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico, fazendo com que os íons se dispersassem, descrevendo trajetórias separadas que ao atingir uma tela fosforescente produziram duas parábolas, correspondentes aos isótopos do Ne. Para aplicação da espectrometria de massas como método analítico é necessário contar com uma fonte de energia para formar íons, um sistema para transportar estes íons de forma representativa para o espectrômetro, no qual serão separados e enviados ao detector. Na condução dos íons, o percurso livre médio deve ser suficientemente longo, para que estes alcancem o detector sem haver colisões, as quais causariam perda e ou transformação dos íons. O percurso livre médio depende do tamanho dos íons e da temperatura e é inversamente

proporcional a pressão obtida no vácuo, no meio. A 25 °C, percursos livres de 2,5; 25 e 250 mm são obtidos sob vácuos de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  mbar, respectivamente. O transporte dos íons dá-se em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de campo elétrico e/ou magnético (TAYLOR, 2001).

A espectrometria de massas permite determinar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Sua capacidade de identificação é usada para íons de elementos, compostos simples e moléculas muito complexas, como os biopolímeros de altos pesos moleculares, às vezes de massas > 100.000 u.m.a. É possível utilizá-la tanto em análise qualitativa por proporcionar uma identificação no espectro de massas que gera, como em análise quantitativa por ser um processo que ocorre proporcionalmente à concentração das espécies. Esta técnica é considerada de grande sensibilidade podendo chegar a detectar espécies em nível de pg/g (HOUK *et al.*, 1980).

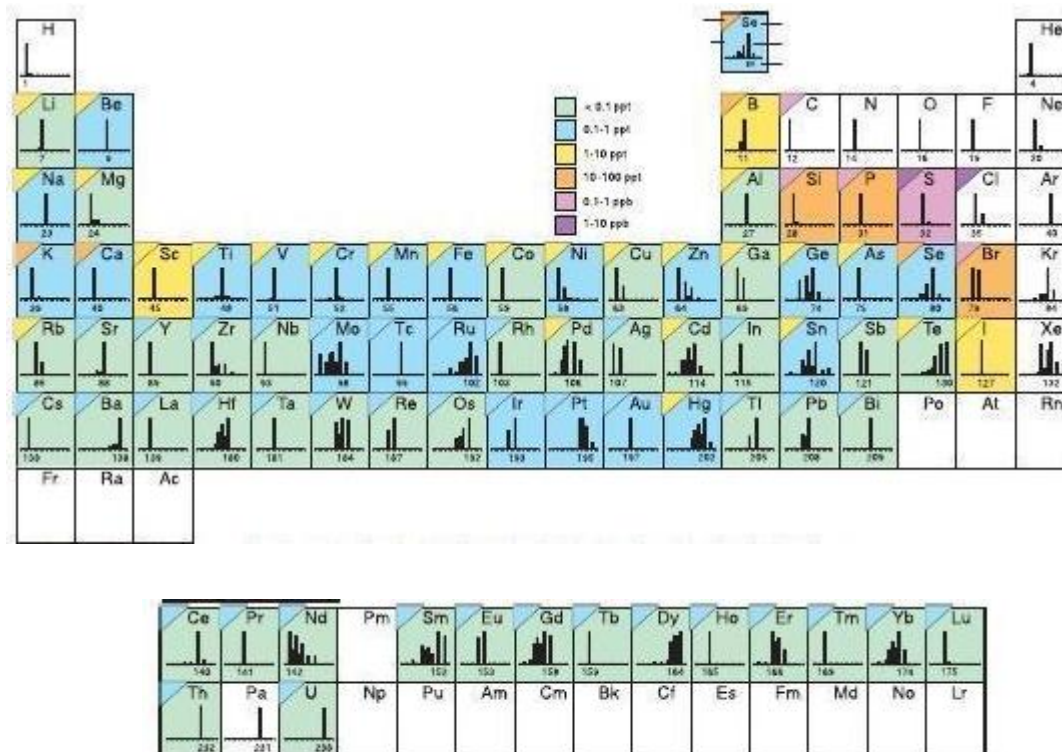
Na Figura 8 estão mostrados os elementos da Tabela Periódica que podem ser determinados pela técnica de ICP-MS com os respectivos limites de detecção aproximados.

A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) tem sido amplamente descrita na literatura (HOUK *et al.*, 1980; DATE, GRAY, 1989; HOLLAND, EATON, 1991; JARVIS, GRAY, 1992; MONTASER, GOLIGHTLY, 1992; EVANS *et al.*, 1995). O acoplamento da fonte de plasma apresenta a capacidade de quantificar individualmente cada isótopo abrangendo elementos desde o Li até o U com sensibilidade caracterizada por taxas de contagens de mais de 1,0 MHz para um elemento monoisotópico completamente ionizado na concentração de 1,0 µg/mL (THOMPSON, WALSH, 1989).

A técnica de ICP-MS baseia-se na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. É uma técnica multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente em função da sua primeira energia de ionização. A separação dos íons é feita eletronicamente através da razão m/z, onde m é a massa do íon e z a sua carga (MONTASER, A., 1998).

Os íons formados são coletados e transferidos ao sistema de separação do instrumento. Cada razão m/z separada atinge o detector, onde é contada sob a forma de pulsos elétricos de curtíssima duração, que são amplificados para produzir o sinal medido para cada elemento de interesse.

Figura 8: Elementos da Tabela Periódica que podem ser determinados por ICP-MS



Fonte: PerkinElmer.

### 2.5.1. Fontes de ionização usadas em Espectrometria de Massas

Existem diversas fontes de energia e mecanismos para promover a ionização (fonte de ionização térmica, fonte termoiônica, fonte de plasma, etc). A ionização por fonte de plasma, que apresenta alta temperatura é eficiente para produção de íons elementares inorgânicos. A fonte de plasma produzida por acoplamento indutivo (Inductively Coupled

Plasma - ICP) e a fonte induzida por microondas (Microwave Induced Plasma - MIP) são as mais usadas em acoplamentos com espectrômetros de massas.

Dependendo da energia disponível nos processos de ionização, ocorre a fragmentação em íons moleculares ou elementares, o que faz da espectrometria de massas uma ferramenta para análise de estruturas. A abundância relativa dos íons formados depende da estabilidade dos produtos de decomposição. Em geral, formam-se íons positivos de uma ou mais cargas, embora íons negativos possam ser formados por captura de elétrons ou em moléculas com elementos eletronegativos, como os halogênios (TAYLOR, 2001).

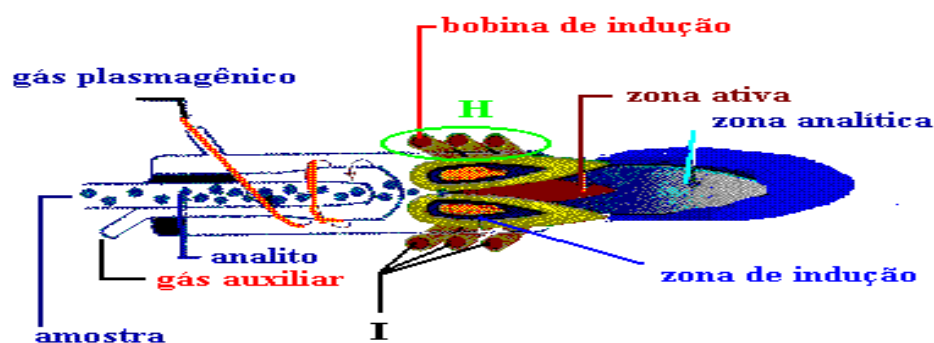
### **2.5.2. O plasma formado por acoplamento indutivo ICP**

O plasma, que é formado por uma mistura de íons e elétrons mais ou menos equivalentes, se forma quando um fluxo de argônio é submetido a uma descarga elétrica e é mantido por um potencial de radiofrequência aplicado a mesma região. Esse processo libera calor produzindo altas temperaturas entre 6000 K e 10000 K. Devido à alta temperatura do plasma, o aerossol é seco e os compostos químicos nele contidos são atomizados, e esses são ionizados pelos íons de argônio presente. Algumas propriedades fazem do argônio um gás muito adequado ao uso em ICP-MS. O conjunto delas faz seus íons serem capazes de ionizar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do F, Ne e He. A eficiência de ionização é superior a 90% para maioria dos elementos (TAYLOR, 2001).

O plasma induzido em argônio vem sendo utilizado em química analítica desde a década de 60 (GREENFIELD *et al.*, 1964; WENDT, FASSEL, 1965). Este consiste de uma descarga sem eletrodos, em um gás à pressão atmosférica, a qual é mantida pela energia fornecida por uma fonte de radiofrequência de 27 ou 40 MHz, que induz um campo magnético oscilante em uma bobina de cobre. O plasma com acoplamento indutivo forma-se numa tocha de quartzo, cujo extremo é centralizado no interior de uma bobina de indução eletromagnética que é alimentada por uma fonte de radiofrequência. A tocha é constituída por três tubos concêntricos com entradas de gás, independentes em cada seção anular. Na seção anular externa, é introduzido, tangencialmente, o gás com o qual o plasma é gerado.

Na seção intermediária, um fluxo de gás auxiliar é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, e na seção central é introduzido o gás que permite o transporte da amostra na forma de aerossol (GINÉ, 1998). A energia necessária para formação e manutenção do plasma é fornecida por uma fonte externa geradora de radiofrequência, a qual induz um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente à tocha (FIG. 9).

Figura 9: Fonte de plasma com acoplamento indutivo, na qual, I representa a corrente fornecida pela fonte de radiofrequência e H, as linhas do campo magnético oscilante induzido.



Fonte: PerkinElmer.

### 2.5.3. A fonte de plasma como fonte de íons

A ionização em fonte de plasma ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma energia de 15,7 eV, a qual é suficiente para dessolvatar e ionizar os elementos em solução. Muitos elementos são ionizados em mais de 90 % com exceção de As (52 %), Se (32 %), S (14 %) e F ( $9 \times 10^{-4}$  %). O plasma produz, predominantemente, íons positivos e, em pequena proporção, íons duplos e íons moleculares (HOUK, THOMPSON, 1988).

O grau de ionização de um elemento pode ser calculado pelo equilíbrio (BLADES, 1987):



A constante K corresponde à função de partição entre as espécies:

$$[M^+]/[M] = 2/n_e (2\pi m_e k T_e / h^2)^{3/2} Q^+ / Q_0 e^{-IP/kT_i} \quad [2.2]$$

Na equação 2.2,  $n_e$  corresponde a densidade de elétrons,  $m_e$  a massa do elétron,  $k$  a constante de Boltzmann,  $h$  a constante de Planck,  $T_e$  a temperatura do elétron,  $T_i$  a temperatura de ionização,  $Q^+$  a função de partição eletrônica do íon,  $Q_0$  a função de partição eletrônica do átomo e  $IP$  o potencial de ionização do elemento.

A concentração de íons duplos pode ser calculada com a equação 2.2, utilizando o potencial da segunda ionização. A concentração de íons moleculares (óxidos) pode ser calculada considerando o equilíbrio:



Escrevendo a constante de equilíbrio em função da razão de partição (MERMET, 1987):

$$K = \{ Q_{el}^{M^+} Q_{trans}^{M^+} Q_{el}^O Q_{trans}^O / Q_{el}^{MO^+} Q_{trans}^{MO^+} Q_{rot}^{MO^+} Q_{vib}^{MO^+} \} e^{-E_d/kT} \quad [2.4]$$

Na equação 2.4,  $Q$  são as funções de partição: eletrônica (el), translacional (trans), rotacional (rot) e vibracional (vib). Na equação o termo ( $E_d$ ) refere-se à energia de dissociação do íon molecular, por exemplo:  $E_d \geq 1,05$  eV para  $Ar^{2+}$ . Essa energia é superior à energia de dissociação da molécula neutra, que para  $Ar_2$  é  $E_d \approx 0,01$  eV. A energia dos íons formados em um plasma de Ar encontram-se entre 2 e 10 eV. Alguns dos íons típicos do espectro de fundo são de  $N^{2+}$ ,  $NO^+$ ,  $O^{2+}$ . Se o plasma é formado em Ar então, deve-se incluir  $Ar^+$ ,  $Ar^{2+}$ ,  $ArH^+$ , considerando que a água dissocia-se completamente no plasma, tem-se ainda a contribuição dos íons  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ , etc (MONTASER, GOLIGHTLY, 1992).

Na Figura 10 estão mostrados os elementos da Tabela Periódica e as percentagens dos íons para o primeiro  $M^+$  e segundo  $M^{+2}$  graus de ionização, para  $T = 7.500 \text{ K}$  e  $n_e = 10^{15} \text{ e/cm}^3$ . Entre parênteses estão às percentagens de  $M^{+2}$  possíveis.

Figura 10: Percentagem dos íons para o primeiro  $M^+$  e segundo  $M^{+2}$  graus de ionização.

H 0,1																	He
Li 100	Be 75											B 58	C 5	N 0,1	O 0,1	F 9x 10 <sup>-4</sup>	Ne 6x 10 <sup>-5</sup>
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0,9	Ar 0,04
K 100	Ca 99 (1)	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0,6
Rb 100	Sr 96 (4)	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 65	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8,5
Cs 100	Ba 91 (9)	La 90 (10)	Hf 96	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97 (,01)	Bi 92	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno										
Ce 96 (2)	Pr 90 (10)	Nd 99	Pm	Sm 97 (3)	Eu 100	Gd 93 (7)	Tb 99	Dy 100	Ho	Er 99	Tm 91 (9)	Yb 92 (8)	Lu				
Th 100	Pa	U 100	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Fonte: PerkinElmer.

Baseando-se na energia de ionização do  $\text{Ar}^+$ , estima-se que a energia disponível no plasma seja próxima a 15,7 eV. Esta energia é transferida para o aerossol da amostra, o qual passa pelo canal central, sucedendo-se os processos de dessolvatação, atomização, ionização e excitação. Uma energia de 15,7 eV é suficiente para produzir íons positivos monocarregados para a maioria dos elementos (TABELA 2) (GRAY, 1989). Considerando-se o grau de ionização da Tabela 2, pode-se estimar a partir das leis dos gases, que a densidade é de  $10^{15} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-3}$  no plasma. Analogamente, considerando-se a nebulização de 1,0 mL/min de uma solução acidificada com 1,0 % (v/v) de  $\text{HNO}_3$ , as populações de  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{N}^+$  no plasma podem ser estimadas em cerca de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  e  $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente.

Essas ionizações aumentam a densidade eletrônica do plasma de  $1,0 \times 10^{15}$  para  $1,3 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Um elemento da matriz, se totalmente ionizado e a uma concentração de  $5000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  na solução, contribui pouco (cerca de  $5,0 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ) para a densidade eletrônica total de  $1,3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  e, portanto, produz variações pouco significativas no equilíbrio iônico (JARVIS, GRAY, HOUK, 1992).

Os íons formados são coletados e transferidos ao sistema de separação do instrumento. A coleta é feita pela passagem dos íons através do orifício de dois cones, distantes um centímetro do outro, sendo a região entre eles, a interface, mantida a uma pressão de aproximadamente 1,0 Torr. A temperatura na interface é bem mais baixa, ficando situada entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . A geometria e o arranjo dos cones, amostrador e “skimmer”, são projetados de forma a descartar uma parte substancial do material vindo do plasma e, assim, evitar a saturação do sistema.

Como a tocha do plasma fica em uma região com pressão ambiente e na interface essa pressão é cerca de 1,0 Torr, essa diferença causa a aceleração das partículas, expansão ultra-sônica, aumentando a sua probabilidade de colisão com formação de íons complexos. Esses íons, além de reduzirem a eficiência do processo, podem ser responsáveis por interferências devidas a íons poliatômicos, quando a sua razão  $m/z$  é muito próxima ( $< 0,6$  u.m.a) a de um elemento a ser determinado (MONTASER, GOLIGHTLY, 1992).

O alinhamento dos orifícios dos cones aliado à sua geometria reduzem esse efeito, uma vez que promovem o descarte de parte radial e periférica do fluxo que atravessou o primeiro cone, onde a velocidade atingida e, conseqüentemente, a probabilidade de colisão são maiores. Por outro lado a expansão ultrassônica juntamente com a queda na temperatura causa uma espécie de congelamento do equilíbrio iônico, o que permite a seqüência do processo.



Tabela 2: Grau da primeira ( $M^+$ ) e da segunda ( $M^{++}$ ) ionização no plasma

$E_i$ (eV) <sup>‡</sup>	Elementos		$M^+$ (%)	$M^{++}$ (%)
	íon +1	íon +2		
< 7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U		90-100	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi		98-78	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po		93-58	
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au		75-33	
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra	33-14	2-10
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er	5	1-10
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac	9	8-9
13-14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu	0,9-0,1	-
14-15	N	V, Nb, Hf	0,1	-
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb	0,04	-
>16	He, F, Ne	Outros Elementos	$9 \times 10^{-4}$ $6 \times 10^{-6}$	- -

- Fonte: GRAY, 1989.

-  $T_i = 7500K$ ,  $n_e = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ;

- <sup>‡</sup>  $E_i$  : energia de ionização.

Os íons que passaram através do orifício do “skimmer” têm energias cinéticas, trajetórias, velocidades e massas diferentes e seu feixe contém fótons e átomos neutros. Portanto, o feixe deve ser focalizado e os fótons e átomos removidos antes de ser submetido à separação de massas.

O feixe focalizado é transferido ao separador ou analisador de massas, que funciona em um vácuo na faixa de  $10^{-6}$  Torr e consiste de barras paralelas, nas quais é aplicado um potencial de radiofrequência e um potencial de corrente contínua. A variação desses potenciais leva a situação, onde somente íons com uma determinada razão  $m/z$  têm uma trajetória homogênea e conseguem atravessar o quadrupolo. O conjunto dessas situações, que ocorrem em frações de milissegundos, permite uma análise seqüencial eficiente e muito rápida. Cada partícula carregada, que corresponde a uma determinada razão  $m/z$ , separada atinge o detector, onde é contada sob a forma de pulsos elétricos de curtíssima duração, que são amplificados para produzir o sinal medido para cada elemento de interesse (MONTASER, GOLIGHTLY, 1992).

#### **2.5.4. Interferências**

Quanto às interferências, aspectos importantes a serem considerados são a diferença entre as concentrações do elemento interferente e do analito e a abundância dos isótopos que constituem os íons interferentes.

Dependendo da resolução do equipamento, para evitar interferências, sempre que possível procura-se selecionar isótopos do elemento cuja razão  $m/z$  não seja sobreposta pela razão do isótopo de algum outro elemento. Assim, quando a formação de íons monovalentes é otimizada, obtém-se, após a detecção, um espectro relativamente simples. Essa otimização é conseguida pelo controle da temperatura do plasma, dependente do potencial da radiofrequência aplicado a ele e pelo controle da temperatura do plasma, dependente da vazão do gás de nebulização (MONTASER, GOLIGHTLY, 1992).

## 2.5.5. Aplicações

A técnica de ICP-MS apresenta-se como alternativa à absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), com a vantagem de ser multielementar. Apresenta espectro simples comparado ao Espectrômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-AES) e sensibilidade maior para a maioria dos elementos. Desta forma possibilita a determinação de elementos-traços sem necessidade de efetuar procedimentos de pré-concentração.

Esta técnica de análise encontra aplicação nas áreas ambiental, clínico/toxicológica, geológica, química e metalúrgica. Além disso, devido ao fato da possibilidade de determinação dos vários isótopos de um dado elemento, ela também pode ser aplicada em medidas de razões isotópicas, de grande interesse na área geocronológica e nuclear. De acordo com Becker *et al.* (1999) e Lariviere *et al.* (2006), a técnica de ICP-MS tornou-se reconhecida nos últimos 15 anos como uma ferramenta de grande uso na determinação de radionuclídeos de meia-vida longa como U, Pu, Np, Th, Tc e Ra em amostras ambientais. Dentre outras aplicações, destaca-se a análise de metais pesados em várias matrizes orgânicas e inorgânicas.

No presente trabalho ela foi aplicada na determinação do  $^{93}\text{Zr}$ , o qual possui massa de aproximadamente 93 u.m.a, sendo difícil a sua detecção devido a baixa concentração em que é encontrado em reatores nucleares e possíveis interferências causadas pelo  $^{93}\text{Nb}$ , o qual possui massa de aproximadamente 93 u.m.a.

## 2.6. A química das etapas extrativas

### 2.6.1. Etapa extrativa utilizando a resina Dowex

A resina Dowex, utilizada na primeira etapa de separação, é uma resina de troca aniônica na forma de cloreto, fortemente básica e cuja fórmula química é  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{N})_x$  (DOW, 2014).

No processo de separação do zircônio, o  $\text{Pu}^{+4}$  fica retido na resina, enquanto o  $\text{Zr}^{+4}$  é eluído com um percentual de extração maior que 99 %, devido este formar complexo em meio ácido e não interagir com o componente da resina (REIS *et al.*, 2011) .

### 2.6.2. Etapa extrativa utilizando o TTA

O TTA, utilizado na segunda etapa de separação, fórmula  $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ , é um composto químico utilizado como um agente quelante, isto é, forma complexo muito estável com diversos íons metálicos e apresenta percentuais de extração muito elevados.

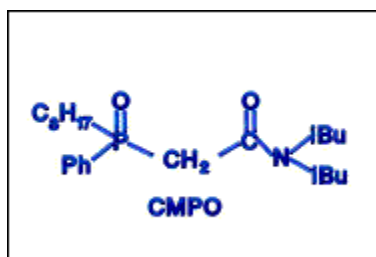
No processo de separação do zircônio, a maioria dos íons metálicos é capturada pelo TTA, inclusive o íon  $\text{Zr}^{+4}$ . No processo de re-extração com uma solução equimolar em  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), o zircônio é separado de seus principais interferentes, migrando para a fase aquosa formando complexos estáveis, principalmente com o íon fluoreto (ESPARTERO, 2002).

### 2.6.3. Etapa extrativa utilizando as resinas TRU ou TEVA

As resinas TRU e TEVA, foram utilizadas na terceira etapa de separação.

A resina TRU, é um material de extração cromatográfica em que o sistema de extração é o óxido octilfenil-N, N-di-isobutil carbamoilfosfina (CMPO) dissolvido em fosfato de tri-N-butila (TBP). A estrutura molecular para o CMPO é mostrado na figura 11 (TRU, 2014).

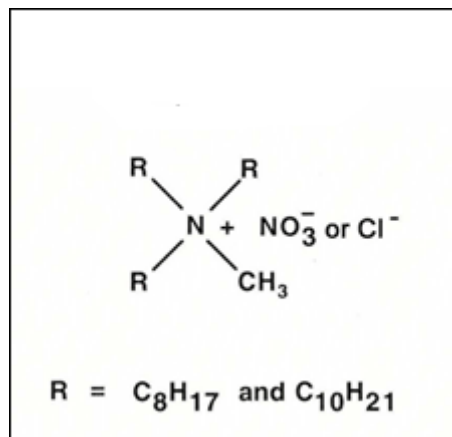
Figura 11 – Fórmula molecular da resina TRU



Fonte: Eichrom.

A resina TEVA, é um material de extração cromatográfica em que o sistema de extração é uma amina quaternária alifática (Figura 12), que apresenta propriedades semelhantes às de resinas de troca aniônica (TEVA, 2014).

Figura 12 – Fórmula molecular da resina TEVA



Fonte: Eichrom.

Nas resinas TRU ou TEVA, elementos tetravalentes mostraram uma retenção na coluna extremamente alta, enquanto elementos com outra valência foram completamente eluídos (TRU, 2014; TEVA, 2014).

No processo de separação do zircônio, para sua determinação por LSC, quando o  $^{55}\text{Fe}$  estiver presente na amostra, um agente redutor é utilizado, tal como o ácido ascórbico, para garantir que todo o Fe (III) seja reduzido a Fe (II). O tiocianato de amônio pode ser utilizado como um indicador para esta reação, que é de uma cor vermelha profunda na presença de Fe (III) e incolor na presença de Fe (II). Dessa maneira, o ferro passará pela resina ao passo que o zircônio tetravalente ficará retido na resina e lavado posteriormente (TRU, 2014).

No processo de separação do zircônio, para sua determinação por ICP-MS, quando o  $^{93}\text{Nb}$  estiver presente na amostra, as colunas TRU ou TEVA são utilizadas para extrair o  $^{93}\text{Nb}$  remanescente das etapas anteriores de extração.

## **CAPÍTULO 3**

## 3. Metodologia para a determinação de $^{93}\text{Zr}$

### 3.1. Determinação de $^{93}\text{Zr}$ por LSC

As medidas de atividade do  $^{93}\text{Zr}$  foram realizadas utilizando o espectrômetro Quantulus 1220 (PerkinElmer) equipado com um circuito de anti-coincidência e as medidas de atividade do  $^{95}\text{Zr}$  foram realizadas utilizando o detector HPGe 5019 (Canberra) com eficiência relativa de 50 %.

As análises das amostras, fornecidas pela Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA), foram realizadas com o objetivo de verificar a eficiência na determinação do  $^{93}\text{Zr}$  por LSC nas condições estabelecidas. Neste trabalho foram analisadas amostras de rejeitos de níveis intermediários (ILW), filtros e resinas (FIG. 13). Estas amostras são provenientes dos sistemas de descontaminação dos circuitos de refrigeração 1° e 2° da central nuclear.

Figura 13: Amostras de resina e filtro



Fonte: CDTN-SERTA / CNAAA.

Para realização destas análises foi utilizado o coquetel Optiphase Hisafe 3, da PerkinElmer, que é um coquetel miscível em água, à base de di isopropil naftaleno (DIN), que combina uma boa eficiência de contagem com um alto nível de miscibilidade da amostra, particularmente para os solutos de alta força iônica. O coquetel, Optiphase Hisafe 3 foi escolhido também por apresentar menor custo comparativamente a outros coquetéis.

Optou-se por utilizar um frasco de polietileno, devido à boa resolução alcançada e por apresentar menor custo comparativamente a outros frascos. A razão amostra:coquetel definida, para a determinação de  $^{93}\text{Zr}$  em meio ácido, foi de 3,0 mL de amostra e 17 mL de coquetel de cintilação.

Foram realizados testes, em triplicata, variando a razão amostra:coquetel e verificando qual razão apresentou melhor eficiência de contagem para os padrões de  $^{63}\text{Ni}$  e de  $^{55}\text{Fe}$ . Na Tabela 3 são mostrados os valores obtidos para esse estudo.

Os procedimentos para preparo dos padrões de calibração, definição da região de contagem para cálculo da atividade de  $^{93}\text{Zr}$  e aplicação da determinação de  $^{93}\text{Zr}$  em amostras da CNAAA, estão descritos a seguir.

Tabela 3: Determinação da razão amostra:coquetel para o coquetel OPH3

<b>Razão amostra:coquetel</b>	<b>Padrão de Ni-63 (cpm)</b>	<b>Eficiência de contagem (%)</b>	<b>Padrão de Fe-55 (cpm)</b>	<b>Eficiência de contagem (%)</b>
3:17	51,98 ± 0,03	72	42,29 ± 0,22	57
5:15	51,01 ± 0,03	70	38,89 ± 0,22	51
7:13	50,48 ± 0,03	70	36,01 ± 0,22	46
10:10	44,02 ± 0,03	60	30,08 ± 0,22	36



### 3.1.1. Preparo dos padrões de calibração

Uma vez que não há disponibilidade de um padrão certificado de  $^{93}\text{Zr}$  ( $E_{\beta\text{max}} = 56 \text{ keV}$ ), a alternativa utilizada comumente nestes casos é fazer uso de outro radionuclídeo com  $E_{\beta\text{max}}$  próxima ao do radionuclídeo de interesse (WARWICK, 2007). Neste caso foi escolhido o  $^{63}\text{Ni}$  ( $E_{\beta\text{max}} = 66 \text{ keV}$ ).

Foram utilizadas soluções padrões de  $^{63}\text{Ni}$  para a calibração do espectrômetro, de  $^{55}\text{Fe}$  para verificação do fator de descontaminação e de  $^{95}\text{Zr}$  para verificação do comportamento e recuperação do zircônio. As soluções de trabalho foram preparadas respectivamente por diluição gravimétrica das soluções padrões SRM 4226C (NIST), SRM 4929F (NIST) e 35675-1 (Sigma-Aldrich).

O branco foi determinado pela contagem de 3 mL de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> e 17 mL de coquetel por aproximadamente 60 minutos.

As atividades dos padrões foram determinadas utilizando alíquotas das soluções de trabalho de  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{55}\text{Fe}$ , pesando-as diretamente nos frascos de contagem e completando o volume até aproximadamente 3,0 g com uma solução de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida, adicionou-se 17 mL do coquetel de cintilação. Os frascos foram agitados por aproximadamente 1 minuto e armazenados sob refrigeração e na ausência de luz por aproximadamente 24 h para evitar o efeito de fotoluminescência. Os padrões foram contados por um período de 1,0 hora, obtendo-se uma concentração de atividade de  $0,48 \pm 0,03 \text{ Bq}$  e  $2,00 \pm 0,22 \text{ Bq}$  para  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{55}\text{Fe}$  respectivamente.

A atividade do padrão de  $^{95}\text{Zr}$  foi determinada através da irradiação, por um período de 8 horas, da solução padrão de zircônio (35675-1 Sigma-Aldrich) no Reator TRIGA MARK I, com um fluxo de nêutrons térmicos de  $8,18 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , obtendo-se uma atividade de  $492,4 \pm 5,4 \text{ kBq}$ .

### **3.1.2. Definição das regiões de contagem para cálculo da atividade de $^{93}\text{Zr}$**

A região de contagem foi determinada observando a posição do pico do espectro  $\beta$ . Como mencionado na Seção 2.3.3, a região de contagem foi definida analisando a eficiência nos canais correspondendo à região  $\beta$  total (canais de 5 a 530) do espectro do padrão de  $^{63}\text{Ni}$  para determinação do  $^{93}\text{Zr}$ .

### **3.1.3. Amostragem**

As amostras foram coletadas nas dependências da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) - usinas Angra I e Angra II, em suas formas naturais, e enviadas ao laboratório para preparação química e análises radioquímicas.

O  $^{93}\text{Zr}$  foi determinado em matrizes distintas do sistema de descontaminação dos circuitos primário e secundário da central nuclear. Duas matrizes representativas de ILW, resina e filtro, foram escolhidos para testar o procedimento de extração.

### **3.1.4. Separações radioquímicas para Zr e determinação do $^{95}\text{Zr}$ em amostras sintéticas**

Inicialmente, visando verificar cada etapa de extração, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas dos radionuclídeos  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{241}\text{Pu}$ , para determinar a eficiência de recuperação do zircônio e o fator de descontaminação para os principais interferentes.

Na primeira etapa de extração, utilizando soluções de  $^{241}\text{Pu}$  e  $^{95}\text{Zr}$  de concentrações conhecidas, observou que o  $^{241}\text{Pu}$  foi completamente retido pela resina DOWEX 1 X 8 (REIS, 2011) e que o  $^{95}\text{Zr}$  foi completamente eluído. Na segunda etapa de extração, extração líquido-líquido, usando TTA em xileno, utilizando soluções de  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{95}\text{Zr}$  de concentrações conhecidas, observou que o  $^{55}\text{Fe}$  foi separado do  $^{95}\text{Zr}$ . Na terceira etapa de extração, extração seletiva usando uma coluna TRU ou TEVA, foi obtido o  $^{95}\text{Zr}$  livre de interferentes (OLIVEIRA, 2011). Todas as recuperações foram avaliadas, medindo os

padrões de  $^{95}\text{Zr}$  por espectrometria gama e os padrões de  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{241}\text{Pu}$  espectrometria de cintilação líquida.

Baseado nos resultados de recuperação obtidos para as amostras simuladas, o procedimento de separação radioquímica foi aplicado a amostras reais.

### **3.1.5. Separações radioquímicas para Zr e determinação do $^{93}\text{Zr}$ em amostras reais**

As amostras foram preparadas de acordo com sua natureza física e química. Para a resina foi tomada aproximadamente 0,2 g e adicionado 0,4 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 1,0 g de  $\text{NaNO}_3$  em um cadinho de platina de 50 mL. A mistura foi colocada em um forno, para fusão alcalina, aumentando a temperatura gradualmente para 400 °C até a completa fusão. O sólido resultante foi dissolvido, sob aquecimento, em 100 mL de  $\text{HNO}_3$  9,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Para o filtro, foi tomado aproximadamente 0,5 g e adicionado  $\text{HNO}_3$  65% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% sob aquecimento. A solução foi levada à secura e o sólido resultante foi calcinado a uma temperatura de 450 °C por 2 horas e dissolvido com uma mistura de  $\text{HNO}_3$  65%, HF 40% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% sob aquecimento. A solução final foi levada à secura e retomada em  $\text{HNO}_3$  9,0 mol.L<sup>-1</sup>. Permanecendo algum resíduo sólido, a solução foi filtrada e a fase sólida foi calcinada a uma temperatura de 650 °C por 35 minutos e dissolvida em uma mistura de  $\text{HNO}_3$  65%, HCl 37% e  $\text{HClO}_4$  70% sob aquecimento até completa evaporação. O sólido resultante foi retomado em  $\text{HNO}_3$  9,0 mol.L<sup>-1</sup> e juntado à solução obtida após a primeira calcinação, para posterior separação radioquímica.

Na separação radioquímica, inicialmente, 9,0 mL da amostra foi transferida a uma coluna preenchida com resina Dowex 1 X 8, condicionada com 25 mL de  $\text{HNO}_3$  9,0 mol.L<sup>-1</sup>, visando a total retirada do  $^{241}\text{Pu}$  existente na amostra. A amostra passou através desta coluna com um fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. A coluna foi lavada com 25 mL de  $\text{HNO}_3$  9,0 mol.L<sup>-1</sup> e a solução ácida final foi levada à secura e retomada em uma mistura de 1,0 mL de HCl 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e 2,0 mL de  $\text{AlCl}_3$  5,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Na extração líquido-líquido, a solução contendo 1,0 mL de HCl 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e 2,0 mL de AlCl<sub>3</sub> 5 mol.L<sup>-1</sup> foi misturada com 3,0 mL de TTA 0,5 mol.L<sup>-1</sup> em xileno, deixando esta mistura sob agitação por 8 minutos para melhor absorção do zircônio pela fase orgânica. Em seguida foi deixada em repouso por 8 minutos, para completa separação das fases orgânicas e aquosas. Este procedimento foi repetido por 5 vezes, devido à saturação do TTA. Após a extração orgânica foi feita a extração ácida, tomando os 15 mL de TTA em 15 mL de HF/HNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, agitando e deixando em repouso por 8 minutos. Este procedimento foi repetido por 3 vezes, devido a saturação da mistura HF/HNO<sub>3</sub>. Estas extrações líquido-líquido visam à retirada de emissores β-puro e β-γ existentes na amostra.

A solução ácida final, foi levada à secura e retomada em 3,0 mL HCl 4,0 mol.L<sup>-1</sup> + 150 mg de ácido ascórbico, visando reduzir o ferro da valência +3 para +2. Esta solução foi transferida para uma coluna de extração seletiva, TRU, condicionada com 12 mL de HCl 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, visando a total retirada do <sup>55</sup>Fe remanescente na amostra. A solução foi eluída com um fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. A coluna foi lavada com 12 mL de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>.

Foi testada também a coluna TEVA, a qual foi condicionada com 12 mL de LiNO<sub>3</sub> 8,0 mol.L<sup>-1</sup> e lavada com 12 mL de água destilada.

Após este procedimento de extração, uma alíquota de 3,0 mL foi transferida para os frascos de contagem contendo o coquetel, e foram imediatamente tampados e agitados por aproximadamente 1,0 minuto e depois mantidas sob refrigeração e ausência de luz.

Branco foram preparados com água destilada e coquetel na mesma razão amostra:coquetel. As amostras e os brancos foram contados em 3 ciclos de 20 minutos totalizando um tempo de aproximadamente 60 minutos por amostra. As amostras foram contadas 24 h após preparo, na região de baixa energia, modo trítio.

## 3.2. Determinação de $^{93}\text{Zr}$ por ICP-MS

Com a finalidade de avaliar a eficiência de determinação do  $^{93}\text{Zr}$  por ICP-MS e o rendimento do procedimento de extração seletiva foram realizadas medidas da concentração do  $^{92}\text{Zr}$  utilizando o espectrômetro serie X7 Quadrupolo (Thermo Scientific), equipado com uma célula de reação.

As medidas de concentração do  $^{93}\text{Zr}$ , nas amostras fornecidas pela Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAEA), foram realizadas com o objetivo de verificar a eficiência na determinação do  $^{93}\text{Zr}$  por ICP-MS nas condições estabelecidas utilizando o espectrômetro ELAN DRCe (PerkinElmer). Neste trabalho foram analisadas amostras de rejeitos de níveis intermediários (ILW), amostras de filtros.

### 3.2.1. Preparo dos padrões de calibração

Uma vez que não há disponibilidade de um padrão certificado de  $^{93}\text{Zr}$ , a alternativa utilizada comumente nestes casos é fazer uso de outro isótopo com massa e primeira energia de ionização próximas as do radionuclídeo de interesse. Neste caso foi escolhido o  $^{93}\text{Nb}$ , o qual possui a primeira energia de ionização ( $652,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) próxima a do  $^{93}\text{Zr}$  ( $640,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Uma solução padrão de  $^{93}\text{Nb}$  foi utilizada para a calibração do espectrômetro e uma solução de  $^{92}\text{Zr}$  foi utilizada para verificação do comportamento e recuperação do zircônio. As soluções de trabalho foram preparadas respectivamente por diluição gravimétrica das soluções padrões SPEX CertiPrep. O branco foi determinado pela análise de uma solução ácida, contendo 5% de  $\text{HNO}_3$  ultra puro.

A concentração dos padrões foi determinada, tomando alíquotas das soluções de trabalho de  $^{92}\text{Zr}$  e  $^{93}\text{Nb}$  em béqueres separados, levando à seco, e retomando em 10 mL de água deionizada com 5% de  $\text{HNO}_3$ , obtendo-se uma concentração de  $9,89 \pm 0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $9,98 \pm 0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$  para  $^{92}\text{Zr}$  e  $^{93}\text{Nb}$  respectivamente. Os padrões foram analisados em triplicatas.

### 3.2.2. Amostragem

Primeiramente, as amostras analisadas foram preparadas utilizando resina e filtros inativos, simulando as amostras coletadas nas dependências da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) - usinas Angra I e Angra II.

Uma porção de resina e filtro (~1,0 g) foi imerso, separadamente, em uma solução de  $^{92}\text{Zr}$ , simulando matrizes representativas de ILW.

Uma amostra de filtro, representativa de rejeito ILW proveniente da CNAAA foi preparada e analisada por ICP-MS.

### 3.2.3. Separações radioquímicas para Zr e determinação do $^{92}\text{Zr}$ em amostras sintéticas

Inicialmente, visando verificar cada etapa de extração, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas (aproximadamente  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) de Zr, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr e Y para determinar a eficiência de recuperação do zircônio e o fator de descontaminação para os principais interferentes. Entre esses elementos, o Nb, devido sua massa ser muito próxima à do Zr, é um potencial interferente para a análise de Zr por ICP-MS, já os demais, foram analisados para verificar o fator de descontaminação alcançado pela técnica de LSC.

Na primeira etapa de extração, utilizada para a extração do  $^{241}\text{Pu}$ , observou que uma grande parte do Nb fica retido pela resina DOWEX 1 X 8 e que o Zr e os outros radionuclídeos foram completamente eluídos. Na segunda etapa de extração, extração líquido-líquido, usando TTA em xileno, observou que todos os radionuclídeos foram separados do  $^{92}\text{Zr}$ , mas alguns não completamente. Na terceira etapa de extração, extração seletiva usando uma coluna TRU ou TEVA, foi obtido o  $^{92}\text{Zr}$  livre de interferentes. Todas as etapas foram avaliadas, medindo os padrões de  $^{92}\text{Zr}$  e interferentes por espectrometria de massa.

Baseado nos resultados de recuperação e descontaminação obtidos para as amostras simuladas, o procedimento de separação radioquímica foi aplicado à amostra real.

### 3.2.4. Separações radioquímicas para Zr e determinação do <sup>93</sup>Zr em amostras reais

A abertura das amostras foi realizada da mesma maneira citada no item 3.1.5.

O procedimento de separação constou também de 3 etapas, havendo uma diferença somente na terceira etapa de extração, utilizando as resinas cromatográficas TRU ou TEVA.

Nesta etapa, para a análise por ICP-MS, não houve a necessidade de adicionar o ácido ascórbico para reduzir o Fe, já que este não é um interferente direto para a análise de Zr devido à diferença de massa.

Os brancos foram preparados com 10 mL de água destilada e 5% de HNO<sub>3</sub> ultrapuro. As amostras e os brancos foram contados em triplicatas.

### 3.3. Cálculos

A eficiência de recuperação do zircônio foi calculada pela Equação 3.1:

$$E = \frac{A_f}{A_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

- E - eficiência de recuperação
- A<sub>f</sub> – área final referente à solução padrão (após o procedimento de extração)
- A<sub>i</sub> – área inicial referente à solução padrão (antes do procedimento de extração)

A eficiência de contagem para o padrão de <sup>63</sup>Ni, utilizando o coquetel Optiphase Hisafe 3, foi calculado pela equação 3.2:

$$EFA = \frac{R^{st}}{At^{st} \cdot V^{st} \cdot 60} \quad (3.2)$$

Onde:

- EFA - eficiência  $\beta$
- $R^{St}$  - taxa de contagem líquida do padrão, cpm
- $At^{St}$  - atividade do padrão,  $Bq \cdot g^{-1}$
- $V^{St}$  - volume do padrão, g (considerando a densidade da amostra igual a  $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
- 60 - fator de conversão de segundo para minuto

A atividade de  $^{93}\text{Zr}$  foi calculada pela Equação 3.3:

$$At = \frac{R}{E \cdot EFA \cdot V_{am} \cdot 60} \quad (3.3)$$

Onde:

- At - atividade de  $^{93}\text{Zr}$ ,  $Bq \cdot L^{-1}$
- R - taxa de contagem líquida da amostra, cpm
- E - eficiência de recuperação (Equação 3.1)
- EFA - eficiência de contagem  $\beta$  (Equação 3.2)
- $V_{am}$  - Volume da amostra, L
- 60 - fator de conversão de segundo para minuto

A incerteza na atividade ( $\mu_{At}$ ) foi calculada pela Equação 3.4 usando a lei de propagação de incertezas segundo ISO-GUM, 1998. Foram consideradas as incertezas da contagem ( $\mu_{cpm}$ ), da eficiência ( $\mu_{EFA}$ ) e do volume da amostra ( $\mu_v$ ) no cálculo da incerteza da atividade.

$$\mu_{At} = At \cdot \sqrt{\frac{cpm_a \cdot T + cpm_b \cdot T}{(cpm_a \cdot T + cpm_b \cdot T)^2} + \left(\frac{\mu_{EFA}}{EFA}\right)^2 + \left(\frac{\mu_v}{V_{am}}\right)^2} \quad (3.4)$$

Onde:



- $\mu_{At}$  - incerteza na atividade
- $At$  - atividade
- $cpm_a$  - taxa de contagem  $\beta$  da amostra, contagem por minuto
- $cpm_b$  - taxa de contagem  $\beta$  do branco, contagem por minuto
- $T$  - tempo total de contagem
- $\mu_{EFA}$  - incerteza na eficiência de contagem
- $EFA$  - eficiência  $\beta$  (Equação 3.3)
- $\mu_V$  - incerteza no volume da amostra
- $V_{am}$  - volume da amostra, 0,01 L (considerando a densidade da amostra igual a 1 g.mL<sup>-1</sup>)

O limite de detecção foi calculado segundo CURRIE (CURRIE, 1968) utilizando a Equação 3.5, onde  $L_d$  é o limite de detecção com nível de confiança de 95%.

$$L_d (Bq / L) = \frac{2,706 + 4,653 \sqrt{t \cdot R}}{t \cdot EFA \cdot V_{am} \cdot 60} \quad (3.5)$$

Onde:

- $R$  - taxa de contagem do branco, cpm
- $t$  - tempo de contagem total, minutos
- $V_{am}$  - volume da amostra

## **CAPÍTULO 4**

## 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a metodologia analítica estabelecida, utilizando-se as técnicas de LSC e ICP-MS. Para a técnica de LSC, características tais como, eficiência de contagem e região de contagem foram definidas para o coquetel Optiphase Hisafe 3 e aplicadas na determinação de  $^{93}\text{Zr}$  em amostras da CNAAA. Para a técnica de ICP-MS, uma curva de calibração de  $^{92}\text{Zr}$  e uma de  $^{93}\text{Nb}$  foram definidas e aplicadas na determinação de  $^{92}\text{Zr}$  em amostras simuladas e de  $^{93}\text{Zr}$  em amostras reais da CNAAA, respectivamente. As limitações e vantagens do emprego destas rotas analíticas são discutidas.

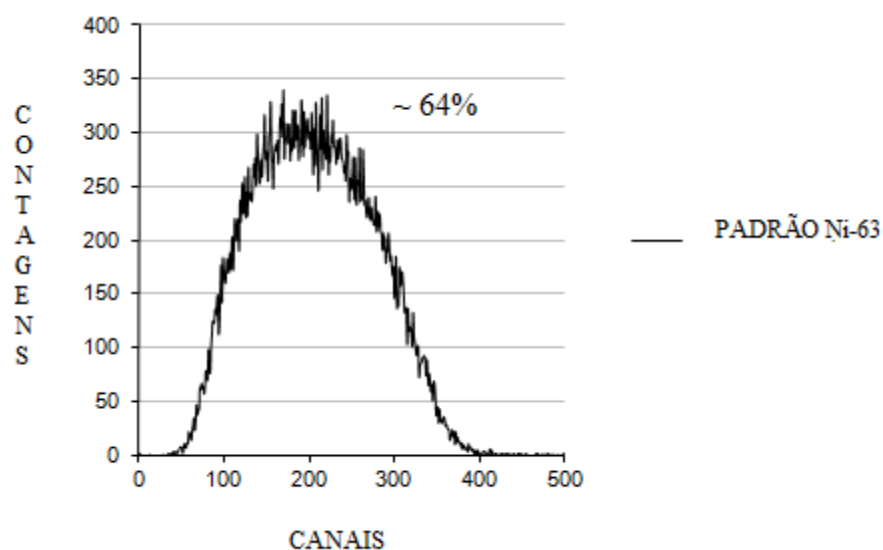
### 4.1. Resultados e Discussões - LSC

#### 4.1.1. Eficiência de contagem: coquetel Optiphase Hisafe 3

Um padrão de  $^{63}\text{Ni}$ , com atividade de  $23,9 \pm 0,3 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ , foi utilizado na determinação da eficiência de contagem para zircônio, uma vez que não se dispunha de um padrão de  $^{93}\text{Zr}$  (WARWICK, 2007). A partir deste padrão, foi preparada uma solução de trabalho ( $T_1$ ) com atividade  $0,48 \pm 0,03 \text{ Bq mL}^{-1}$ ; também foi preparado um branco com  $\text{HCl } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e coquetel na mesma razão amostra:coquetel para avaliar a ocorrência de interferentes.

A Figura 14 mostra o espectro beta para o padrão de  $^{63}\text{Ni}$ , onde não se observa nenhum interferente. Observa-se que a região de interesse,  $\beta$  total, corresponde aos canais 5-530.

Figura 14: Espectro beta do padrão de  $^{63}\text{Ni}$



#### 4.1.2. Determinação da eficiência de recuperação do zircônio

Os testes preliminares utilizando uma solução padrão de  $^{95}\text{Zr}$  foram realizados para verificar a eficiência de recuperação e a reprodutibilidade do procedimento de extração. A Figura 15 mostra o espectro gama da solução de  $^{95}\text{Zr}$  antes e depois da separação radioquímica. A recuperação química do  $^{95}\text{Zr}$  alcançada, de acordo com este procedimento, foi superior à 75 %.

Foram também realizados testes com a solução padrão de  $^{55}\text{Fe}$  para verificar o fator de descontaminação do procedimento de separação radioquímica. A Figura 16 mostra o espectro beta da solução de  $^{55}\text{Fe}$  antes e depois da separação radioquímica. O fator de descontaminação alcançado, de acordo com este procedimento, foi superior a 99 %.

Figura 15: Espectro gama da solução de  $^{95}\text{Zr}$  antes e depois da separação radioquímica

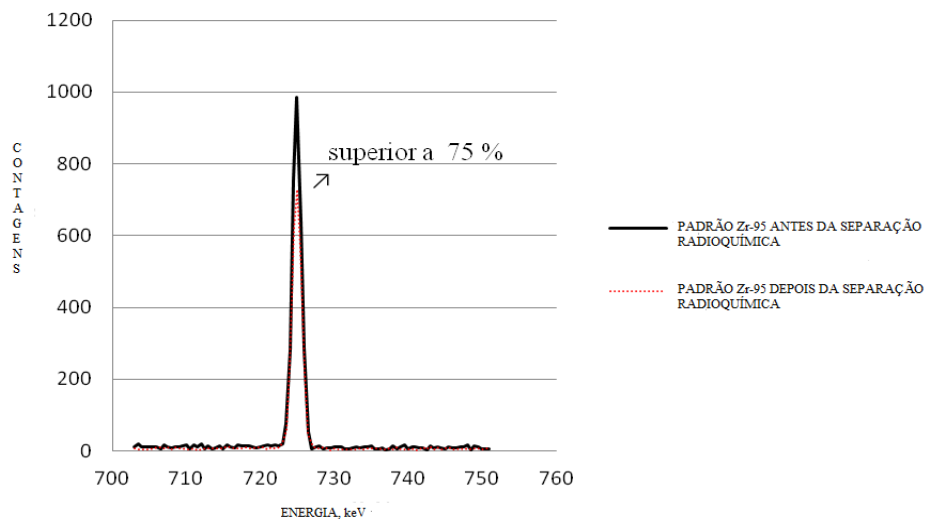
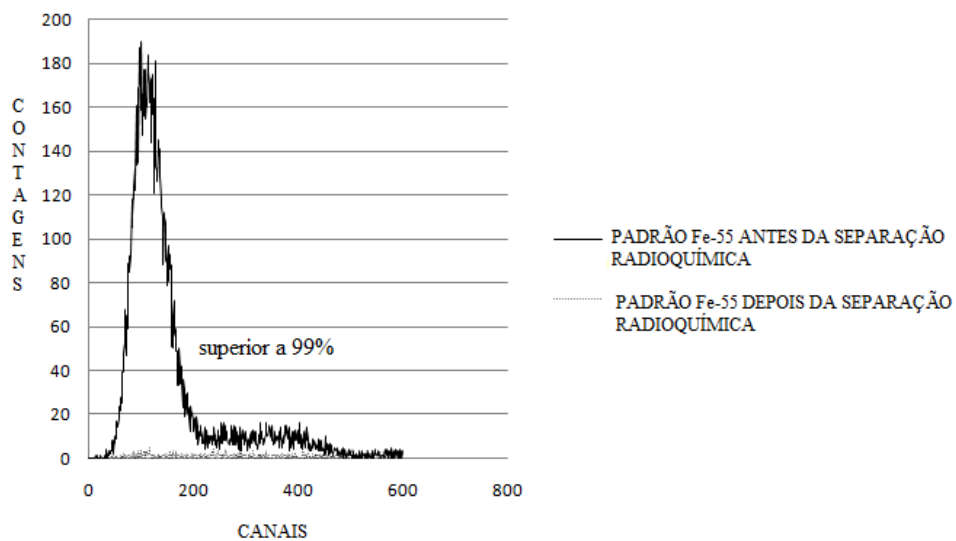


Figura 16: Espectro beta da solução de  $^{55}\text{Fe}$  antes e depois da separação radioquímica



Os resultados obtidos para amostras reais estão de acordo com os resultados obtidos para as soluções padrões, ou seja, amostra simulada contendo o  $^{95}\text{Zr}$  e seus principais interferentes. A Figura 17 mostra os espectros beta da solução padrão de  $^{63}\text{Ni}$  e os espectros beta de  $^{93}\text{Zr}$  em amostras de resina e filtro após a separação radioquímica. Os resultados analíticos estão listados na Tabela 4.

Figura 17: Espectro beta da solução padrão de  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{93}\text{Zr}$  em amostras de resina e filtro

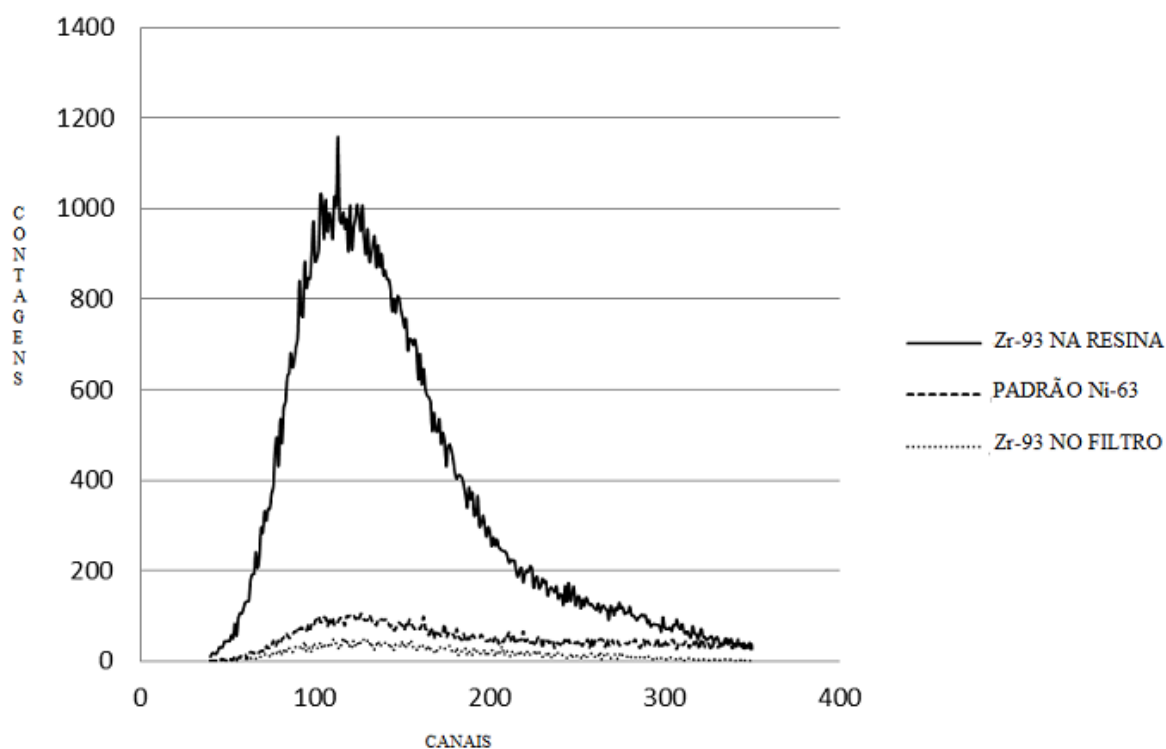


Tabela 4: Atividade específica ( $\text{Bq.g}^{-1}$ ) do  $^{93}\text{Zr}$  em amostras de resina e filtro

	<b>Resina</b>	<b>Filtro</b>
$^{93}\text{Zr}$	$(1,56 \pm 0,05) \times 10^4$	$(1,37 \pm 0,05) \times 10^3$

### 4.1.3. Comparação das resinas TRU e TEVA no procedimento de separação radioquímica

A terceira etapa da extração, extração seletiva, é realizada utilizando resinas extrativas, TRU ou TEVA.

Foram realizados testes utilizando soluções padrões de  $^{95}\text{Zr}$ , para verificar a eficiência de recuperação, e  $^{55}\text{Fe}$  para verificar fator de descontaminação, nas resinas TRU e TEVA. As Figuras 18 e 19 mostram o espectro gama da solução de  $^{95}\text{Zr}$  antes e depois da separação seletiva para as resinas TRU e TEVA, respectivamente. A recuperação química do  $^{95}\text{Zr}$  alcançada, de acordo com este procedimento, foi de aproximadamente 96 % para a resina TRU e de aproximadamente 78 % para a resina TEVA.

Figura 18: Solução padrão de  $^{95}\text{Zr}$  na resina TRU

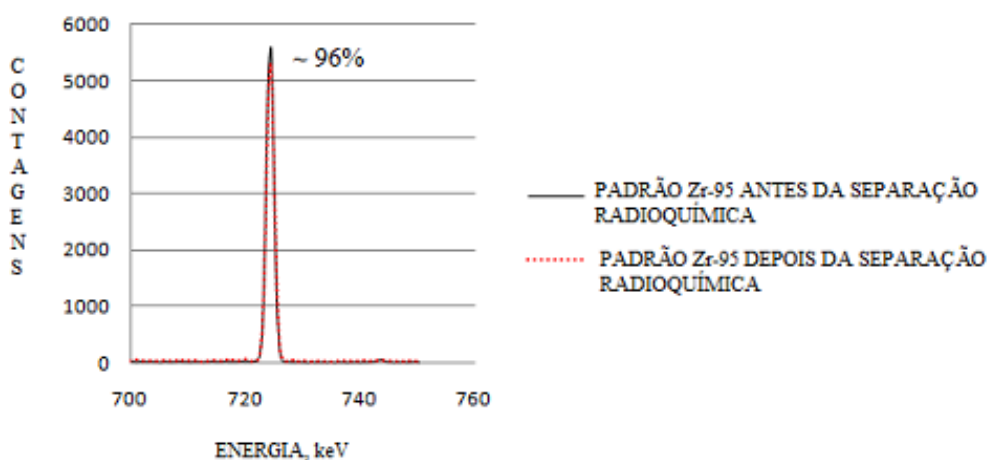
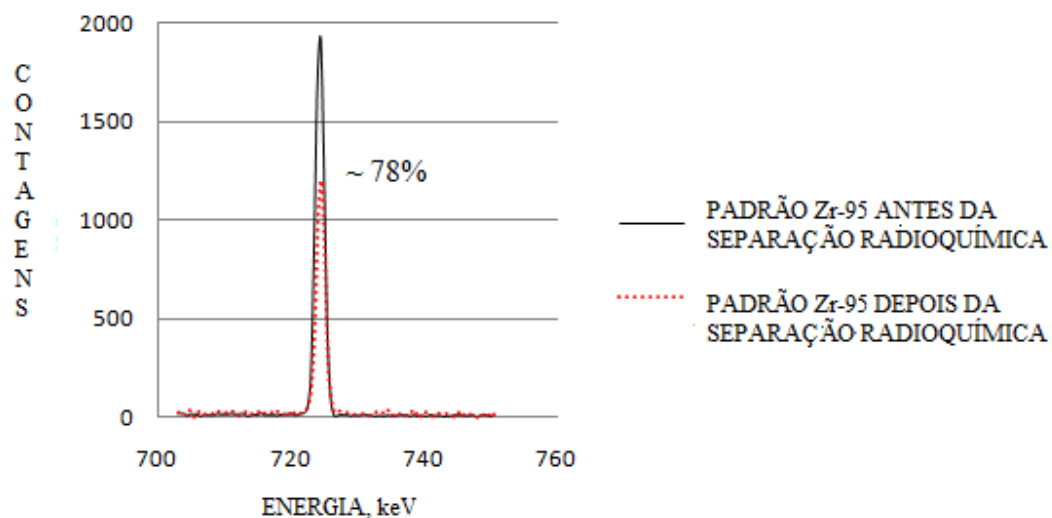


Figura 19: Solução padrão de  $^{95}\text{Zr}$  na resina TEVA



As Figuras 20 e 21 mostram o espectro beta da solução de  $^{55}\text{Fe}$  antes e depois da separação seletiva para as resinas TRU e TEVA, respectivamente. O fator de descontaminação para o  $^{55}\text{Fe}$  alcançado, de acordo com este procedimento, foi de aproximadamente 47 % para a resina TRU e de aproximadamente 72 % para a resina TEVA.

Figura 20: Solução padrão de  $^{55}\text{Fe}$  na resina TRU

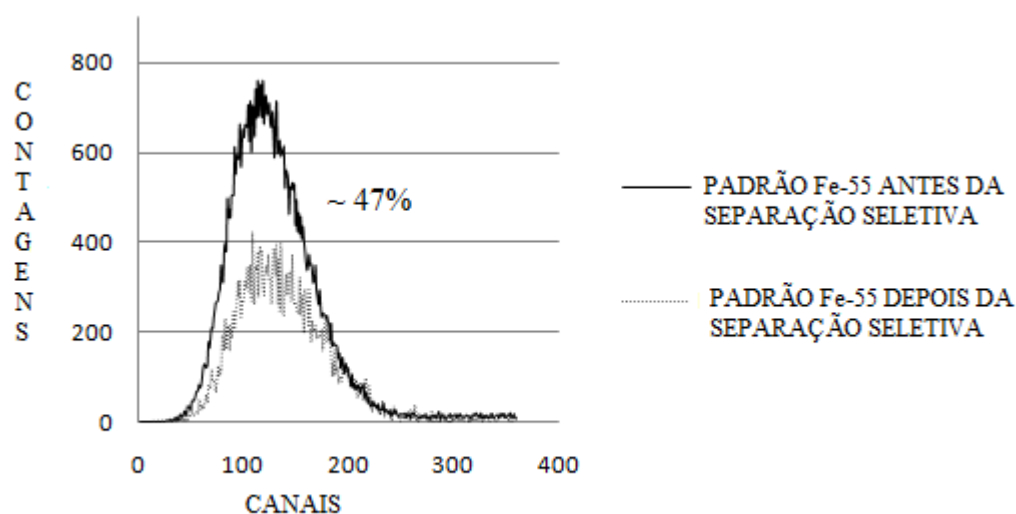
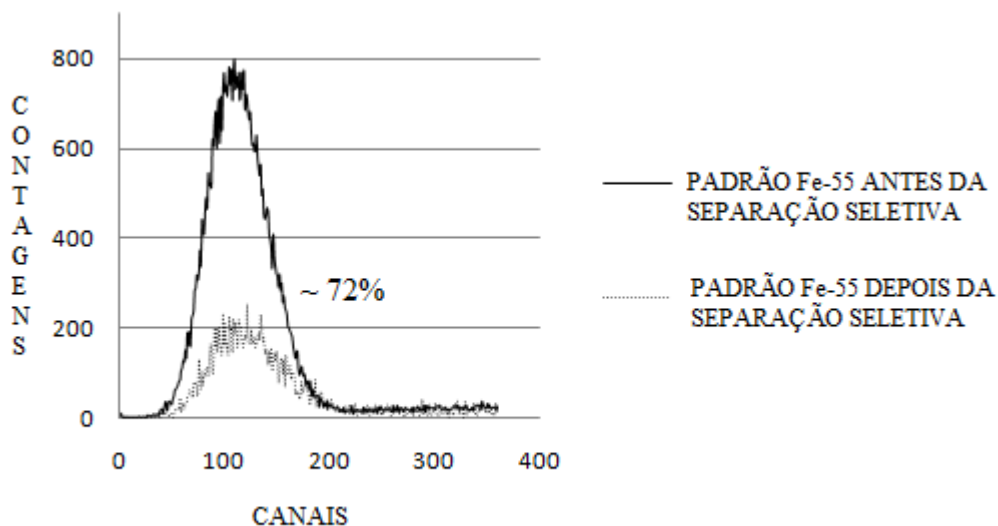




Figura 21: Solução padrão de  $^{55}\text{Fe}$  na resina TEVA



## 4.2. Resultados e Discussões – ICP-MS

### 4.2.1. Curva de calibração

Um padrão de  $^{93}\text{Nb}$ , com concentração de  $1000 \pm 3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , foi utilizado na elaboração da curva de calibração para a determinação do zircônio, uma vez que não se dispunha de um padrão de  $^{93}\text{Zr}$ . A partir deste padrão, foi preparada uma solução de trabalho ( $T_1$ ) com atividade  $10,0 \pm 0,2$  ppb. Também foi preparado um branco com  $\text{HNO}_3$  1% para avaliar a ocorrência de interferentes.

A utilização do  $^{93}\text{Nb}$  como um isótopo de referência para a determinação do  $^{93}\text{Zr}$  por ICP-MS é uma opção para a calibração e simulação de análises de  $^{93}\text{Zr}$ , visto a similaridade das energias de ionização (6,63 eV para Zr e 6,76 eV para Nb), a razão carga/massa e a completa eliminação do  $^{93}\text{Nb}$ , quando presente nas amostras de LLW, baseado nos resultados da metodologia de separação adotados nesse trabalho.

#### 4.2.2. Determinação da eficiência de recuperação do zircônio

Para a determinação do zircônio por ICP-MS, foram realizados primeiramente, testes com soluções padrões contendo quantidades conhecidas de  $^{92}\text{Zr}$ , para verificar a recuperação, eficiência e reprodutibilidade das etapas de separação. O rendimento químico para a recuperação do  $^{92}\text{Zr}$  foi mostrado separadamente para cada etapa de separação na Tabela 5.

Em seguida, testes foram realizados com soluções padrões contendo quantidades conhecidas de  $^{92}\text{Zr}$  e outros elementos, interferentes, para verificar o fator de descontaminação das etapas de separação. O fator de descontaminação para Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr e Y são mostrados separadamente para cada etapa de separação na Tabela 6.

**Tabela 5-** Recuperação de Zircônio

<b>Etapas de separação</b>	<b>Recuperação do Zr</b>
1- Resina DOWEX	> 99%
2- Extração Líquido-líquido	> 97%
3- Resina TRU	~ 70%
4- Resina TEVA	~ 68%
5- Extração completa (DOWEX, Líquido-líquido e TRU)	~ 68%
6- Extração completa (DOWEX, Líquido-líquido e TEVA)	~ 65%

**Tabela 6** - Fator de descontaminação para os principais interferentes

<b>Etapas de separação</b>	<b>Ba</b>	<b>Co</b>	<b>Eu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>
1- Resina DOWEX	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	86%	< LD	< LD	< LD
2- Extração Líquido-líquido	75%	75%	69%	99%	99%	67%	78%	70%	62%
3- Resina TRU	< LD	< LD	< LD	50%	< LD	72%	< LD	< LD	< LD
4- Resina TEVA	26%	37%	35%	72%	44%	70%	37%	24%	36%
5- Extração completa (DOWEX, Líquido-líquido e TRU)	~75%	~75%	~69%	>99%	~99%	~99%	~78%	~70%	~62%
6- Extração completa (DOWEX, Líquido-líquido e TEVA)	~81%	~85%	~80%	>99%	>99%	~99%	~86%	~77%	~76%

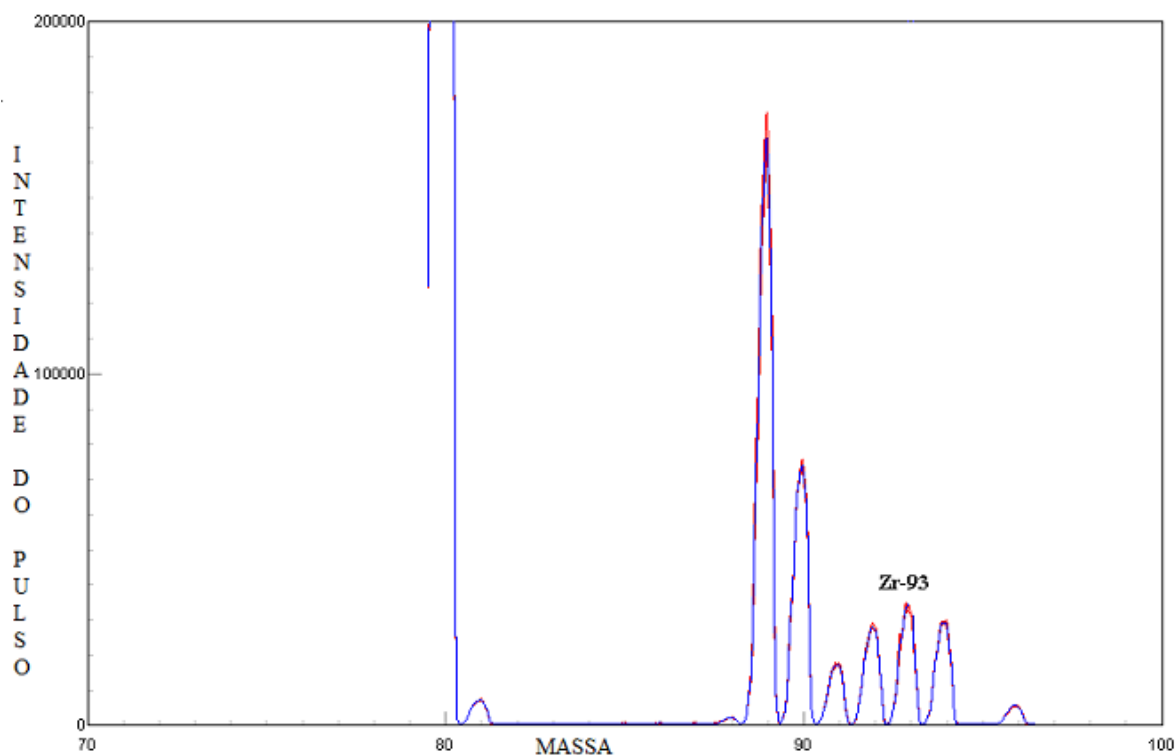
Finalmente, testes foram realizados testes simulando amostras de rejeito (resina e filtro) contendo quantidades conhecidas de  $^{92}\text{Zr}$  e outros elementos, interferentes, para verificar a recuperação do  $^{92}\text{Zr}$  e o fator de descontaminação das etapas de separação.

Os resultados obtidos com as amostras de rejeito simuladas mostraram boa concordância com os resultados obtidos com amostras de soluções padrões. Os resultados obtidos por este método, mostram a capacidade de determinar o  $^{93}\text{Zr}$  em amostras de rejeitos provenientes de centrais nucleares.

Os resultados obtidos para amostra de rejeito, filtro, proveniente da CNAANA, está de acordo com o resultado obtido por LSC. Para a técnica de ICP-MS foi encontrado  $5,81 \pm 0,11 \mu\text{g.L}^{-1}$  e para a técnica de LSC foi encontrado  $4,73 \pm 0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Essa pequena

variação é supostamente devida a uma pequena interferência do  $^{93}\text{Nb}$  remanescente na amostra ou simplesmente uma diferença de sensibilidade entre as técnicas. A solução para esta situação só pode ser elucidada com a disponibilidade de um padrão certificado de  $^{93}\text{Zr}$ . A Figura 22 mostra o espectro de  $^{93}\text{Zr}$  em uma amostra de filtro após a separação radioquímica.

Figura 22: Espectro de  $^{93}\text{Zr}$  em amostra de filtro



#### 4.2.3. Comparação das resinas TRU e TEVA no procedimento de separação radioquímica

A terceira etapa da extração, extração seletiva, é realizada utilizando resinas extrativas, TRU ou TEVA. Foram realizados testes utilizando soluções padrões de  $^{92}\text{Zr}$ , para verificar a eficiência de recuperação, e Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr e Y para verificar fator de descontaminação, nas resinas TRU e TEVA. Como mostrado nas tabelas 5 e 6, o fator de recuperação do zircônio foi de ~70 % para a TRU e de ~68 % para a TEVA.

O fator de descontaminação obtido para as resinas TRU e TEVA foi mostrado nas tabelas 5 e 6, onde pode ser visto que a resina TRU retém somente Fe e Nb, ao passo que a resina TEVA é mais eficiente na retenção de todos os interferentes.

## **CAPÍTULO 5**

## 5. Conclusão

Uma metodologia radioquímica foi desenvolvida para a determinação de  $^{93}\text{Zr}$ , em amostras de ILW, por LSC e ICP-MS. O protocolo foi estabelecido utilizando amostras sintéticas contendo solução padrão de  $^{95}\text{Zr}$  como traçador radioativo, para avaliar a recuperação química por espectrometria gama e utilizando amostras sintéticas contendo solução padrão de  $^{92}\text{Zr}$  para avaliar a recuperação química por ICP-MS.

A recuperação química alcançada para o zircônio foi superior a 65% e o fator de descontaminação alcançado para os principais interferentes nas técnicas de LSC e ICP-MS foi superior a 99%. Amostras de rejeitos provenientes da CNAAA foram submetidas ao mesmo procedimento de separação.

Para a LSC, a atividade do  $^{93}\text{Zr}$  foi determinada tomando como base a atividade medida de uma solução padrão de  $^{63}\text{Ni}$ . Apesar da utilização de uma solução padrão de  $^{63}\text{Ni}$ , quando calculado a eficiência para a atividade do  $^{93}\text{Zr}$ , este experimento mostrou um comportamento uniforme e resultados coerentes de acordo com o esperado, como visto na comparação dos resultados obtidos para a amostra de filtro determinado por LSC e ICP-MS.

Para a ICP-MS, a concentração de  $^{93}\text{Zr}$  foi determinada tomando como base a curva de calibração de uma solução padrão de  $^{93}\text{Nb}$ .

Comparando os resultados obtidos por LSC e ICP-MS, observamos um erro de aproximadamente 20 %. Esse erro é devido supostamente à presença de nióbio residual ao final do processo de separação ou uma diferença de sensibilidade entre as técnicas.

As resinas TRU e TEVA mostraram boa seletividade para o zircônio, e embora, a resina TEVA tenha sido mais eficiente que a resina TRU para a descontaminação do  $^{55}\text{Fe}$ . Porém concluiu-se que ambas as resinas podem ser utilizadas no processo de separação seletiva do zircônio, pois outras etapas seletivas de separação são realizadas antes da etapa de

separação com resinas. Sendo assim, as resinas TRU e TEVA melhoram a eliminação do  $^{55}\text{Fe}$  e conseqüentemente de outros interferentes em análises por LSC.

## Referências Bibliográficas

BECKER, J.S. and DIETZE, H.J. Application of double-focusing sector field ICP mass spectrometry with shielded torch using different nebulizers for ultra-trace and precise isotope analysis of long-lived radionuclides. **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, p.1493–1500, 1999.

BLADES, M.W. Excitation mechanisms and discharge characteristics recent developments. In: BOUMANS, P.W.J.M., **Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Part 2. Applications and Fundamentals**, John Wiley and sons, 1987, cap.11, p.387-420.

BECKURTS, K. H., WIRTZ, K. Neutron Physics. **Springer-Verlag**, New York, 1964.

CONNICK R.E., MCVEY W.H. The aqueous chemistry of zirconium. **J. Am. Chem. Soc.**, v.71, n.9, p.3182–3191, 1949.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination: application to radiochemistry. **Anal. Chem.**, v.40, n.3, p.586–593, 1968.

DATE, A.R.; GRAY, A.L. **The application of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Chapman & Hall, 1989, 224p.

DOW CHEMICAL COMPANY. Dowex resin, 2014. Disponível em: <[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0886/0901b80380886357.pdf?filepath=liquidseps/](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0886/0901b80380886357.pdf?filepath=liquidseps/)>. Acesso em 04 fev. 2014.

EICHROM. Teva resin 2014. Disponível em: <[http://www.eichrom.com/products/info/teva\\_resin.aspx](http://www.eichrom.com/products/info/teva_resin.aspx)>. Acesso em 04 fev. 2014.

EICHROM. TRU resin 2014. Disponível em: <[http://www.eichrom.com/products/info/tru\\_resin.aspx](http://www.eichrom.com/products/info/tru_resin.aspx)>. Acesso em 04 fev. 2014.

ESPARTERO A.G.; SUÁREZ J.A.; RODRÍGUEZ M.; PINA G. Radiochemical analysis of <sup>93</sup>Zr. **Appl Radiat Isot**, 56:41-46, 2002.

EVANS, E. H.; GIGLIO, J.J.; CASTILLANO, T.M.; CARUSO, J. Inductively coupled and microwave induced plasma sources for mass spectrometry, **Royal Soc. of Chemistry**, Cambridge, 107p, 1995.

FORTE, M.; RUSCONI, R.; DI-CAPRIO, E.; BELLINZONA, S.; SGOBATI, G. Natural radionuclides measurements in drinking water by liquid scintillation counting. methods and results. In: WARWICK, P. (Ed.). **Environ. Chem. Anal.** v.2, p.128–142, 2003.

GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**, Piracicaba CENA, 1998, 147p. (Série Didática v.3).



GRAY, A.L. The origins, realisation and performance of ICP-MS systems. In : DATE, A.R. ; GRAY, A.L. **Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry**, Glasgow: Blackie, 1989, p.1-42.

GREENFIELD, S.; JONES, I.L.; BERRY, C.T. High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. **Analyst**, v.89, p.713-720, 1964.

HANCHAR, J.M.; HOSKIN, P.W.O: **Zircon**. Washington, DC: MSA, 2003. p. 4-13. (Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 53).

HANCHAR, J.M.; HOSKIN, P.W.O: **Zircon**. Washington, DC: MSA, 2003. p. 146-159. (Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 53).

HOLLAND, J.G.; EATON, A. **Applications of plasma source mass spectrometry**, CRC Press, Boca Raton, 219p.

HORROCKS, L. **Applications of liquid scintillation counting**. New York : Academic Press, 1974. 346 p.

HOUK R.S., FASSEL V.A., FLESCH G.D., SVEC H.J., GRAY A.L. AND TAYLOR C.E., Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, **Anal. Chem.**, v.52, p.2283-2289, 1980.

HOUK, R.S.; THOMPSON, J.J. Inductively coupled mass spectrometry. In: GROSS, H.L. **Mass Spectrometry Reviews** 7. ed., Wiley, New York, 1988, p.425-461.

HURLBUT, C.S. **Dana's Manual of Mineralogy**, 18. ed., New York: John Wiley, 1970, p.380-382.

IAEA. **The principles of radioactive waste management**. Vienna: IAEA, 1995. (Safety Series, 111).

ISO-GUM. **Guia para a expressão da incerteza de medição**. ABNT, INMETRO, SBM, Rio de Janeiro. 2 edição brasileira em língua portuguesa. 1998.

JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**, Blackie, Glasgow, 1992, 380p.

KNOLL, G.F. **Radiation detection and measurement**, 3. ed., New York: John Wiley, 2000.

L'ANNUNZIATA, M. F. (Ed.). **Handbook of radioactivity analysis**. San Diego: Academic Press, p.209–330. 1998.

LARIVIERE, D.; TAYLOR, V.F.; EVANS, R.D.; CORNETT, R.J. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectro Acta**, Part B v. 61, p. 877–904, 2006.

LÓPEZ, M. G.; SÁNCHEZ, A. M.; ESCOBAR, V. G. Application of ultra-low liquid scintillation of the determination of  $^{222}\text{Rn}$  in groundwater. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.261, n.3, p.631–636, 2004.

MERMET, J.M. Spectroscopic diagnostics: basic concepts. In: BOUMANS, P.W.J.M., **Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. part 2. Applications and fundamentals**. New York: John Wiley and sons, 1987, p.353-386.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. **Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry**, VCH, New York, 1992, 1017p.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**, Wiley-VCH, New York, 1998, 964p.

NIST. **Ni-63 radioactive standard reference material 4226C**. Reference date October 10, 2008, Gaithersburg: NIST, 2008.

NIST. **Fe-55 radioactive standard reference material 4929F**. Reference date February 15, 2008, Gaithersburg: NIST, 2008.

NOAKES, J.E; ROSS H.; SPAULDING, J.D. **Liquid scintillation counting and organic scintillators**. Chelsea: Lewis publishers, 1991, 220p.

NuDat – National Nuclear Data Center. Disponível em: <<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>> Acesso em 14 nov. 2013.

OLIVEIRA, T.C., MONTEIRO, R.P.G., OLIVEIRA, A.H. A selective separation method for  $^{93}\text{Zr}$  in radiochemical analysis of low and intermediate level wastes from nuclear power plants. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 289, p. 497–501, 2011.

OSVÁTH S.; VAJDA N.; STEFÁNKA Z.; SZÉLES É.; MOLNÁR Z. Determination of  $^{93}\text{Zr}$  and  $^{237}\text{Np}$  in nuclear power plant wastes. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 287, p. 459–463, 2011.

OSVÁTH S.; VAJDA N.; MOLNÁR Z.; SZÉLES É.; STEFÁNKA Z. Determination of  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  and other long-lived radionuclides in medium and low level radioactive waste samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 286, p. 675–680, 2010.

ORTEGA ARAMBURU, X.(Ed); JORBA BISBAL, J.(Ed). **Radiaciones ionizantes: utilización y riesgos**. Barcelona: UPC, 1994. v.1.

PATES, J. M.; COOK, G. T.; MACKENZIE, A. B.; PASSO-JR, C. J. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. **Analyst**, v.123, p.2201–2207, 1998.

PERKINELMER. **Instrument manual:** Wallac 1220 Quantulus, ultra-low level liquid scintillation spectrometer. Perkin Elmer, 2004. 1220-931-07.

RUSSELL, J.B **Química geral**. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981. V. 1.

REIS A. S. Jr., TEMBA E. S. C., KASTNER, G. F., MONTEIRO, R. P. G. Combined procedure using radiochemical separation of plutonium, americium, and uranium radionuclides for alpha-spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 287, p.567–572, 2011.

SALONEN, L. Measurement of low levels of  $^{222}\text{Rn}$  in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse-shape analysis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETRY, 1992. Vienna, Austria: IAEA, 1993. p.361–372.

SALONEN, L.; HUKKANEN, H. Advantages of low-background liquid scintillation alphaspectrometry and pulse shape analysis in measuring  $^{222}\text{Rn}$ , uranium and  $^{226}\text{Ra}$  in groundwater samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.226, n.1-2, p.67–74, 1997.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma mass spectrometry: practices and techniques**. San Diego: Academic Press, 2001. 294 p.

THOMPSON, M.; WALSH, J.N. **A handbook of inductively coupled plasma spectrometry**, 2. ed., Glasgow: Blackie, 1989, 340p.

WARWICK P.E.; *et al.* Environmental radiochemical analysis. In: International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis Held, 10, 2006, Oxford. Oxford, RSC, 2007, p169-175.

WENDT, R.H. AND V.A. FASSEL. Induction coupled plasma spectrometric excitation source, **Anal. Chem.**, v.37, p.920-922, , 1965.

# ANEXO A.

J Radioanal Nucl Chem (2011) 289:497–501  
DOI 10.1007/s10967-011-1097-8

---

## A Selective Separation Method for $^{93}\text{Zr}$ in Radiochemical Analysis of Low and Intermediate Level Wastes from Nuclear Power Plants

T. C. Oliveira<sup>b</sup>, R. P. G. Monteiro<sup>a</sup> and A. H. Oliveira<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Desenvolvimento da Energia Nuclear, CDTN/CNEN, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Nuclear, UFMG/DEN, Brazil

Corresponding author: Tel.: + 55-31-3069-3355; fax: + 55-31-3069-3159.

Email address: [tco@cdtn.br](mailto:tco@cdtn.br) (T.Oliveira)

### Abstract

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a long-lived pure  $\beta$ -particle-emitting radionuclide produced from  $^{235}\text{U}$  fission and from neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  and thus occurring as one of the radionuclides found in nuclear reactors. Due to its long half life,  $^{93}\text{Zr}$  is one of the radionuclides of interest for the performance of assessment studies of waste storage or disposal. Measurement of  $^{93}\text{Zr}$  is difficult owing to its trace level concentration and its low activity in nuclear wastes and further because its certified standards are not frequently available. A radiochemical procedure based on liquid-liquid extraction with 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone in xylene, ion exchange with Dowex resin and selective extraction using TRU resin has to be carried out in order to separate zirconium from the matrix and to analyze it by liquid scintillation spectrometry technique (LSC). To set up the radiochemical separation procedure for  $^{93}\text{Zr}$ , a tracer solution of  $^{95}\text{Zr}$  was used in order to follow the behavior of zirconium during the process by  $\gamma$ -ray spectrometry through measurement of the  $^{95}\text{Zr}$ . Then, the protocol was applied to low level waste (LLW) and intermediate level waste (ILW) from nuclear power plants. The efficiency detection for  $^{63}\text{Ni}$  was used to determination of  $^{93}\text{Zr}$  activity in the matrices analyzed. The limit of detection of the  $0.05 \text{ Bq l}^{-1}$  was obtained for  $^{63}\text{Ni}$  standard solutions by using a sample:cocktail ratio of 3:17 mL for Optiphase Hisafe 3 cocktail.

**Keywords:** Zirconium; Radiochemical analysis; Tru; Dowex; TTA-xylene; LSC

### 1. Introduction

The long-term risk related to the disposal of radioactive waste produced by PWR nuclear power plants is determined primarily by the presence of the long lived nuclides [1, 2].

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a critical radionuclide for the LLW and ILW disposal. It is a long-lived pure  $\beta$  particle emitting, with a maximum energy of 56 keV and a half-life of  $1.53 \times 10^6$  years [3]. It is produced by nuclear fission and neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  - that is a constituent of the structural components of nuclear reactors. After 1000 years,  $^{93}\text{Zr}$  is the second contributor, after  $^{99}\text{Tc}$ , of the fission products activity [4].

Only few papers deal with this radionuclide measurement in LLW and ILW resulting from nuclear power plants. In these studies, the analytical procedure includes a preliminary separation allowing to isolated zirconium by liquid-liquid extraction [5-8] or by extractive resin UTEVA [9, 10].

According to the literature the chemical behavior of zirconium is very complicated regarding the ionic species present in aqueous solutions and the possibility of hydrolysis, polymerisation and coordination reactions, strongly dependents on physical-chemistry conditions of the zirconium solutions [11]. The chemical form and

oxidation state of  $^{93}\text{Zr}$  is very important for its separation from others pure  $\beta$ -particle- and  $\beta$ - $\gamma$ - emitting radionuclides present in the LLW and ILW samples such as  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  and  $^{241}\text{Pu}$  when using LSC measurements [5].

Further, due to the low concentration of  $^{93}\text{Zr}$  in LLW and ILW and because of its standard solutions is commonly not available in the market is necessary to use alternative procedures for its determination.

The aim of this work was to develop a radiochemical separation method based on exchange separation through Dowex 1X8 resin, liquid-liquid extraction using 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone (TTA) in xylene and selective extraction using TRU resin from Eichrom. The  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was used for LSC calibration [12]. The method was checked in LLW and ILW samples from Brazilian Nuclear Power Plants – Eletrobrás Termonuclear Enterprise located in Angra dos Reis city.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents and solutions

All chemicals were analytical grade. The hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid, aluminium chloride and xylene were obtained from Merck and TTA was obtained from Riedel–de Haën.

All compounds used to prepare standard solutions were initially dissolved with deionised water obtained from a Milli-Q system (Millipore system) to form stock solutions and serial dilutions were performed to obtain the analytical concentrations required.

The  $^{95}\text{Zr}$  liquid solution was obtained from irradiation of  $^{94}\text{Zr}$  (target nuclei) present in zirconium pure solution from Aldrich, in a TRIGA MARK I reactor at a thermal neutron flux of  $8.18 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  for 8h.

Zirconium isotope  $^{95}\text{Zr}$  is a  $\gamma$  emitting radionuclide,  $E_{\gamma} = 756.7 \text{ keV}$  ( $I_{\gamma} = 55.4 \%$ ) e  $E_{\gamma} = 724.2 \text{ keV}$  ( $I_{\gamma} = 43.7 \%$ ), and a half-life of 64.03d [3]. The  $^{95}\text{Zr}$  activity obtained was ranged from 111 up to 296 Bq.

The  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was obtained from dilution of NIST, standard reference material 4226C and the  $^{55}\text{Fe}$  standard solution was obtained from dilution of NIST, standard reference material 4929F.

OPTIPHASE HISAFE 3 scintillation cocktail and polyethylene vials were supplied by Perkin Elmer.

### 2.2 Analytical techniques

Measurements of  $^{93}\text{Zr}$  were performed with low background liquid scintillation spectrometer Quantulus 1220 from Perkin Elmer equipped with an anticoincidence guard counter.

Measurements of  $^{95}\text{Zr}$  were performed with HPGe detector from CANBERRA (5019) with 50 % relative efficiency, and DSA-2000 coupled to microprocessor with Genie 2K software.

### 2.3 Radiochemical procedure

Two matrices representative of LLW and ILW samples were chosen to test the separation procedure such as spent resin and filter from reactor primary coolant circuit.

All the samples were collected in original form at the Nuclear Power Plants and sent to the laboratories for chemical preparation and radiochemical analysis.

The samples were prepared according to their physical and chemical nature. For resin, the collected sample (about 0.2g), were mixed with twofold weight of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fivefold weight of  $\text{NaNO}_3$  in a 50 mL Pt crucible [13]. The mixture was alkaline-fused in an oven, of which the temperature was gradually raised to 400 °C until complete fusion. The solid resultant was dissolved using a hotplate in 100 mL of 3:2 nitric acid.

For filter, the collected sample (about 0.5 g) was treated with a concentrate  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  mixture under heating. The final solution was heating again up to evaporation to dryness and the solid resultant was calcined at 450 °C for 2 hours and dissolved with a concentrate  $\text{HNO}_3$ , HF and  $\text{H}_2\text{O}_2$  mixture under heating. The final solution was heating again up to evaporation to dryness using a hotplate and the solid resultant was dissolved with 3:2  $\text{HNO}_3$  solution. If residual solid remains in this final solution, it should be filtrated and liquid phase stocked. The residual solid should be calcined again in an oven at 650 °C for 35 minutes and the final solid dissolved with  $\text{HNO}_3$ , HCl and  $\text{HClO}_4$  mixture and heated up to evaporation to dryness. The solid resultant should be dissolved with 3:2  $\text{HNO}_3$  solution and after, the two final solutions obtained should be mixed for radiochemical separation.

Initially, in order to check each separation step a simulated solution was prepared by mixing appropriated quantities of  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{241}\text{Pu}$  standard solutions for evaluation of interference grades and chemical recovery yield for  $^{95}\text{Zr}$ . The  $^{241}\text{Pu}$  isotope was completely separated using Dowex 1X8 resin. For the second separation step, liquid-liquid extraction using TTA in xylene was used to separated  $^{55}\text{Fe}$  of the  $^{95}\text{Zr}$  and it was back extracted into an aqueous acid solution. For the third separation step, selective extraction using TRU resin was used to obtained free  $^{95}\text{Zr}$  of the interferences. All the recoveries yields were evaluated by  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{241}\text{Pu}$  measurements using gamma spectrometry and liquid scintillation counting.

Based on recovery yield results of simulated sample tests, the radiochemical separation procedure was applied to real samples.

The final condition for all the samples, resin and filter, were the same, 3:2 nitric acid sample solution, before the radiochemical separation steps. The separation steps were also the same for all the samples.

A volume of 9 mL of nitric sample solution was put onto Dowex column (preconditioned by passing 25 mL of 3:2  $\text{HNO}_3$  solution) and passed through the column with  $1\text{ mL min}^{-1}$  flow rate. Zirconium and other cations pass through the column except  $^{241}\text{Pu}$  [14]. The column was washed with 25 mL 3:2  $\text{HNO}_3$  solution and the final acid solution was heated to dryness and after that, 1 mL of 2 M HCl and 2 mL of 5 M  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$  + HCl solution was added. This final solution was used for liquid-liquid extraction using 3 mL of 0.5 M TTA in xylene that was carried out in a beaker under stirring for 8 minutes and than allowing the mixture to rest for 8 minutes. This procedure was repeated five times. At this step  $\beta$ - $\gamma$ - emitting radionuclides and the most of  $^{55}\text{Fe}$  was retained in the aqueous phase.

The zirconium present in the organic phase was back extracted into 15 mL of 0.5 M  $\text{HNO}_3$  + HF aqueous solution using the same procedure of the first extraction step. After that, the aqueous solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 4 M HCl solution with 50 mg of ascorbic acid. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TRU resin and passed through the column with  $1\text{ mL min}^{-1}$  flow rate (TRU column was preconditioned for separation by passing 10 mL of 4 M HCl solution). The column was washed with 20 mL of 2 M HCl. The zirconium ( $^{93}\text{Zr}$ ) final solution was mixed with OPTIPHASE HISAFE 3 scintillation cocktail and was put onto a polyethylene vial and allowed to equilibrate to the dark for liquid scintillation counting. The flow diagram of the separation steps for zirconium ( $^{93}\text{Zr}$ ) is shown in Fig. 1.

**Figure 1 – Schematic diagram of the separation steps for  $^{93}\text{Zr}$  analysis in Low and Intermediate Level Wastes**

Despite of standard solution of  $^{93}\text{Zr}$  for calibration wasn't available,  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was used for this purpose [12].

The counting configuration was, mode setting for tritium, 1 hour for counting time, 5-530 channels for counting range, SP12 - SP11 spectra and counting rates. The counting efficiency for activity of  $^{63}\text{Ni}$  (Equation 1) and the activity of  $^{93}\text{Zr}$  (Equation 2) were evaluated by,

$$E_{ff} = \frac{N_{RS}}{A_{RS} \times 60 \times V} \quad (1)$$

$$A = \frac{N}{E \times E_{ff} \times 60 \times V} \quad (2)$$

where  $E_{ff}$  is the counting efficiency,  $N_{RS}$  is the net counting rate of the standard (cpm),  $A_{RS}$  is the  $^{63}\text{Ni}$  activity for calibration purpose,  $V$  is the sample volume,  $A$  is the  $^{93}\text{Zr}$  activity in the sample,  $N$  is the net counting rate of the sample (cpm),  $E$  is the extraction efficiency and 60 is the time conversion factor, seconds to minutes. For  $^{63}\text{Ni}$  the counting efficiency, aqueous phase, was near to 64%.

### 3. Results and discussion

At first, tests were carried out on simulated waste samples containing known amounts of  $^{95}\text{Zr}$  in order to check the efficiency and reproducibility of the separations. Figure 2 shows the  $\gamma$ -ray spectrum before and after the radiochemical separation of the  $^{95}\text{Zr}$  tracer solution. The chemical yield for  $^{95}\text{Zr}$  recovery according to this procedure was better than 75%.

**Figure 2 –  $\gamma$ -ray spectrum of Zr-95 standard solution before and after radiochemical separation**

At second, tests were carried out on simulated waste samples containing known amounts of  $^{55}\text{Fe}$  in order to check the decontamination factor of the separations. Figure 3 shows the  $\beta$ -particle spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  standard solution before and after radiochemical separation. The decontamination factor for  $^{55}\text{Fe}$  was higher than 99%.

**Figure 3 – Beta spectrum of Fe-55 standard solution before and after radiochemical separation**

The results obtained with real waste samples, showed good agreement with the results obtained with the simulated waste samples. The results obtained by this method prove to be able to measure  $^{93}\text{Zr}$  activity in waste samples from nuclear-power plants. Figure 4 illustrate a characteristic  $\beta$ -particle spectrum of the  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and  $^{93}\text{Zr}$  radioactive waste sample for spent resin and for filter. The analytical results for  $^{93}\text{Zr}$  are listed in Table 1.

**Figure 4 –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and Zr-93 in resin and filter after the radiochemical separation**

**Table 1 - Specific activity ( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of  $^{93}\text{Zr}$  in waste samples**

## 4. Conclusions

A radiochemical methodology was proposed for the determination of  $^{93}\text{Zr}$  in low and intermediate wastes samples by liquid scintillation counting technique. The protocol was developed on synthetic solutions prepared with  $^{95}\text{Zr}$  standard solution used as a radioactive tracer for the chemical recovery evaluation. The recovery yield obtained was better than 75%. After, waste samples from nuclear Power plants were submitted to the same separation procedure. The TRU resin improve the zirconium recovery and the elimination of  $^{55}\text{Fe}$  and consequently its interference in liquid scintillation analysis.

The  $^{93}\text{Zr}$  activity was determined based on activity measurements of  $^{63}\text{Ni}$  standard solutions. Despite of the use of  $^{63}\text{Ni}$  standard when calculating the efficiency for  $^{93}\text{Zr}$  activity, the experiments carried out show us a uniform behavior and coherent results according to the expectation, although  $^{93}\text{Zr}$  standard solutions were not available.

## Acknowledgements

The authors are very grateful to Eletrobrás Termonuclear for its collaboration and samples supply and to the work supported by CNPq.

## References

- [1] ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. Low-level waste characterization guidelines. Pleasant Hill, 1996. (EPRI-TR-1072).
- [2] IAEA Nuclear Energy Series, Determination and use of scaling factors for waste characterization in nuclear power plants. No. NW-T-1.18, IAEA Vienna, 2009.
- [3] Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, Molnár GL (2003) Handbook of nuclear chemistry, volume 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [4] Cassete P, *et al.* (2009) Determination of  $^{93}\text{Zr}$  decay scheme and half-life. *Appl Radiat Isot* 56:41-46.
- [5] Espartero AG, Suárez JA, Rodríguez M, Pina G (2002) Radiochemical analysis of  $^{93}\text{Zr}$ . *Appl Radiat Isot* 56:41-46.
- [6] F. Chartier, H. Isnard, J.P. Degros, A.L. Faure, C. Fréchou, Application of the isotope dilution technique for  $^{93}\text{Zr}$  determination in an irradiated cladding material by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 270 (2008) 127–133.
- [7] ERTEN, H.N. Solvent extraction behavior of tracer zirconium in TTA-xylene system. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 14(1973) 343-349.
- [8] Moore F. L. Separation of zirconium from others elements by liquid-liquid extraction. *Analytical Chemistry*, vol.28, No. 6, June 1956.
- [9] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Stefánka, É. Széles, Zs. Molnár. Determination of  $^{93}\text{Zr}$  and  $^{237}\text{Np}$  in nuclear power plant wastes. *J Radioanal Nucl Chem* (2011) 287:459–463.
- [10] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár, É. Széles, Zs. Stefánka. Determination of  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  and other long-lived radionuclides in medium and low level radioactive waste samples. *J Radioanal Nucl Chem* (2010) 286:675–680.
- [11] Robert E. Connick, William H. McVey. The aqueous chemistry of zirconium. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71 (9), pp 3182–3191.
- [12] P.E. Warwick, *et al.* Environmental Radiochemical Analysis. The proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis Held 2006 in Oxford, UK. The Royal Society of Chemistry, 2007, p169-175.
- [13] J. H. Chao, C. L. Tseng, C. J. Lee, Sequential extraction separation for determination of technetium-99 in radwastes by ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 251, No. 1 (2002) 105–112.
- [14] Aluísio S. Reis Jr, Eliane S. C. Temba, Geraldo F. Kastner, Roberto P. G. Monteiro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 287, (2011) 567–572.



## List of figures

- 1 Schematic diagram of the separation steps for  $^{93}\text{Zr}$  analysis in Low and Intermediate Level Wastes
- 2  $\gamma$ -ray spectrum of Zr-95 standard solution before and after radiochemical separation
- 3  $\beta$ -particle spectrum of Fe-55 standard solution before and after radiochemical separation
- 4  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and Zr-93 in resin and filter after the radiochemical separation

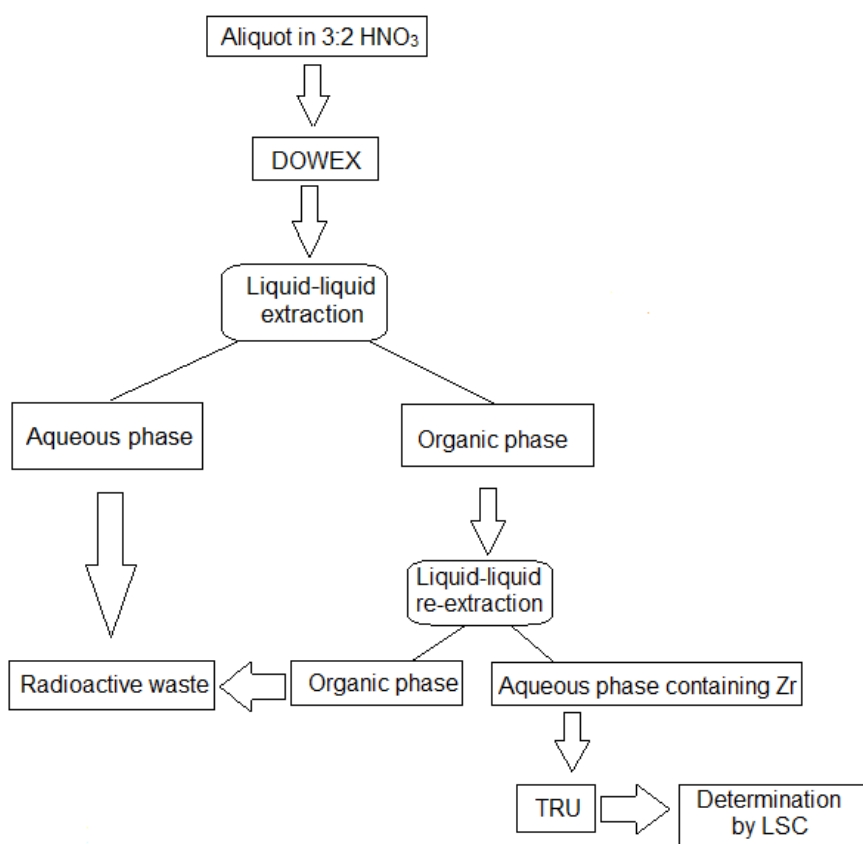
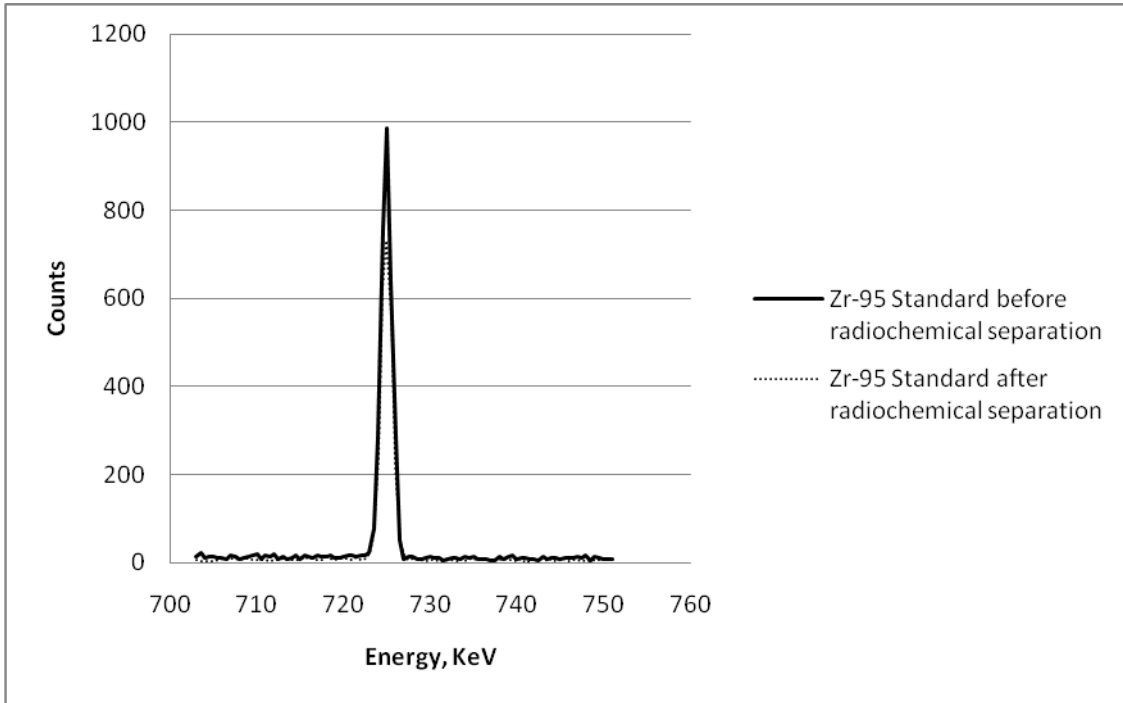
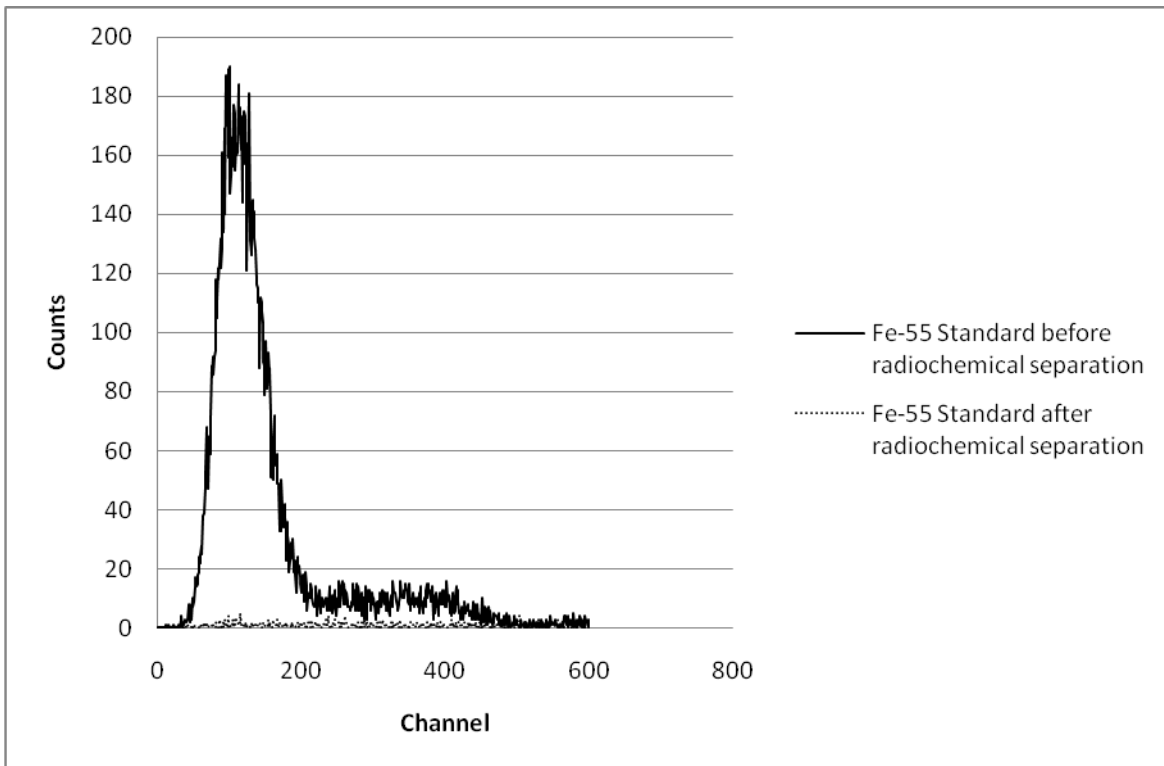


Figure 1 – Schematic diagram of the separation steps for  $^{93}\text{Zr}$  analysis in Low and Intermediate Level Wastes



**Figure 2 –  $\gamma$ -ray spectrum of Zr-95 standard solution before and after radiochemical separation**



**Figure 3 – Beta spectrum of Fe-55 standard solution before and after radiochemical separation**

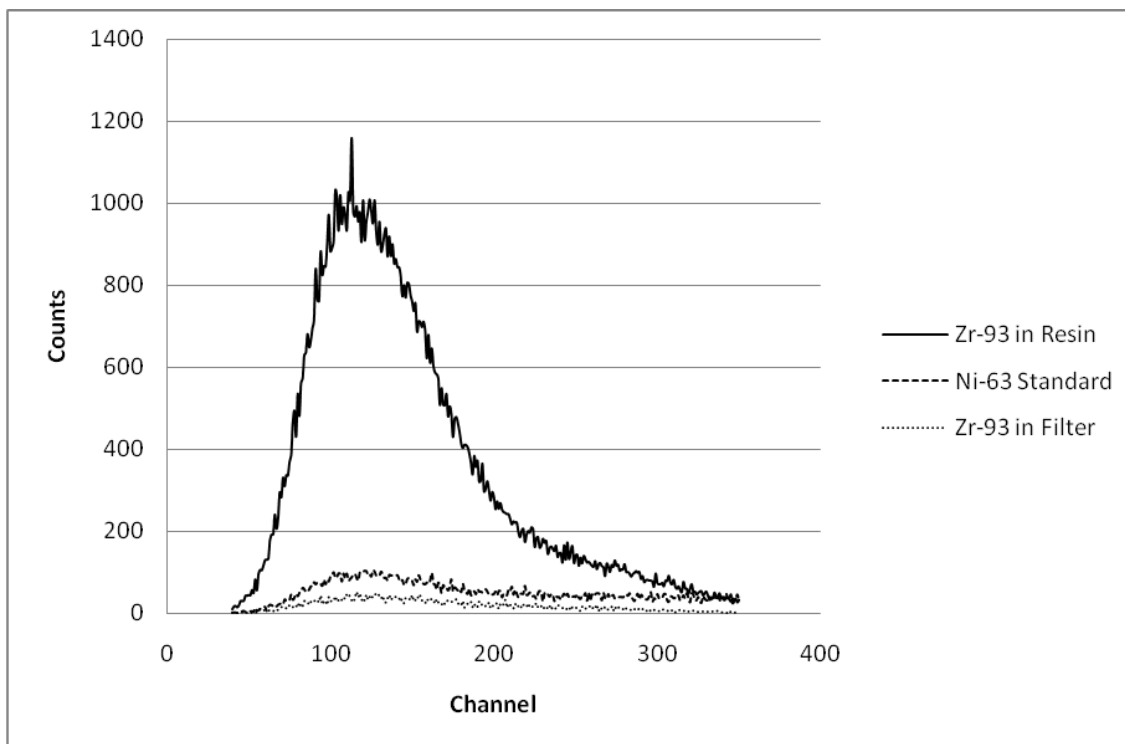


Figure 4 –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and Zr-93 in resin and filter after the radiochemical separation

## List of tables

### 1 Specific activity ( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of $^{93}\text{Zr}$ in waste samples

Table 1 - Specific activity ( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of  $^{93}\text{Zr}$  in waste samples

	Spent resin	Filter
$^{93}\text{Zr}$	$(1.56 \pm 0.05) \times 10^4$	$(1.37 \pm 0.05) \times 10^3$

# ANEXO A.1.

J Radioanal Nucl Chem

---

Radiochemical methodologies applied to determination of zirconium isotopes in Low Level Wastes from nuclear power plants

T. C. Oliveira<sup>a</sup>, R. P. G. Monteiro<sup>b</sup>, G.F. Kastner<sup>b</sup>, F. Bessueille-Barbier<sup>c</sup> and A. H. Oliveira<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Engenharia Nuclear, UFMG/DEN, Brazil

<sup>b</sup>Centro de Desenvolvimento da Energia Nuclear, CDTN/CNEN, Brazil

<sup>c</sup>Institut des Sciences Analytiques /CNRS UMR 5280- France

Corresponding author: Tel.: + 55-31-3069-3485; fax: + 55-31-3069-3159.

Email address: [tco@cdtn.br](mailto:tco@cdtn.br) (T. Oliveira)

## Abstract

<sup>93</sup>Zr is one of the most important radionuclides in the low level radioactive wastes that arise from nuclear power plants and it is one of the hard-to-measure radionuclides. Therefore, its activity and concentration in each waste package should be accurately analyzed prior to disposal. Its a long half-life and a pure  $\beta$ -particle-emitting radionuclide produced from <sup>235</sup>U fission and from neutron activation of the stable isotope <sup>92</sup>Zr. A selective separation method has to be carried out in order to separate zirconium from the matrix and to analyze it by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Liquid Scintillation Counting (LSC). Decontamination factors higher than 99% and overall chemical yield of 65-70% were obtained. The ICP-MS limit of detection of 0.039 ppb was obtained for stable zirconium standard solutions and 0.045 ppb was obtained for <sup>93</sup>Zr using <sup>93</sup>Nb as a reference radionuclide and the LSC limit of detection of 0.05 Bq. l<sup>-1</sup> was obtained for <sup>93</sup>Zr using <sup>63</sup>Ni as a reference radionuclide.

**Keywords:** Zirconium; Selective separation method; LSC; ICP-MS

## 1. Introduction

The long-term risk related to the disposal of low level radioactive wastes produced by PWR nuclear power plants (NPP) is determined primarily by the presence of the long lived nuclides [1, 2]. The control of long half-life radionuclides in waste packages is necessary to insure the respect of waste acceptance criteria that are fixed in order to avoid any potential impact of the radio contaminants on the environment of the repository site [1, 3].

Zirconium isotope <sup>93</sup>Zr is a long-lived pure  $\beta$  particle emitting radionuclide, with a maximum energy of 56 keV and a half-life of  $1.53 \times 10^6$  years [4]. This radionuclide is produced by both nuclear fission and neutron activation of the stable isotope <sup>92</sup>Zr, which is present in different quantities in the structural components of nuclear reactor vessels and in the lining elements of nuclear fuel elements. It is one of the radionuclides of interest for the performance of assessment studies and after 1000 years, <sup>93</sup>Zr is the second contributor, after <sup>99</sup>Tc, of the fission products activity in this kind of waste [5]. The measurement of <sup>93</sup>Zr is difficult owing to its trace level concentration and its low activity in nuclear wastes and further because its certified standards are not frequently available.

The chemical behavior of zirconium is very complicated regarding the ionic species present in aqueous solutions and the possibility of hydrolysis, polymerisation and coordination reactions, strongly depends on

physical-chemistry conditions of the zirconium solutions [6]. The chemical form and oxidation state of  $^{93}\text{Zr}$  is very important for its separation from others pure  $\beta$ -particle- and  $\beta$ - $\gamma$ - emitting radionuclides present in the LLW and ILW samples such as  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  and  $^{241}\text{Pu}$  [7]. Zirconium selective separation is necessary when using ICP-MS or LSC techniques for  $^{93}\text{Zr}$  measurements.

Despite of the difficulty for  $^{93}\text{Zr}$  standard production and supply it was possible to evaluate the yield of the chemical recovery and the separation of  $^{93}\text{Zr}$  from other  $\beta$ -particle emitters by using  $^{95}\text{Zr}$ ,  $\gamma$ -emitter, as a tracer and the  $\gamma$ -spectrometry analysis.

The aim of this work was to apply a radiochemical separation methodology based on selective extraction procedure developed for  $^{93}\text{Zr}$  determination in low level waste samples from Brazilian nuclear power plants – Eletrobrás Termonuclear Enterprise located in Angra dos Reis city [8] by Liquid Scintillation Counting (LSC) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with additional comparison test using TEVA and TRU extractive resins.

## 1. Experimental

### 2.1. Reagents and Standards

All chemicals were analytical grade. All compounds used to prepare standard solutions were initially dissolved with deionised water obtained from a Milli-Q system (Millipore system) to form stock solutions and serial dilutions were performed to obtain the analytical concentrations required.

The resins used in the selective extraction procedure were TEVA and TRU extraction chromatography material supplied by Eichrom and the Dowex resin supplied by PerkinElmer. The characteristics of resins are shown in table 1 according to manufacturer specifications.

**Table 1-** Characteristics of the resins

For selective extraction procedure, the  $^{95}\text{Zr}$  standard solution was used to determine the recovery efficiency. The  $^{95}\text{Zr}$  liquid solution was obtained from irradiation of  $^{94}\text{Zr}$  (target nuclei) present in zirconium pure solution from Aldrich, in a TRIGA MARK I reactor at a thermal neutron flux of  $8.18 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  for 8 h. Zirconium isotope  $^{95}\text{Zr}$  is a  $\gamma$  emitting radionuclide, with energies of  $E_{\gamma} = 756.7 \text{ keV}$  ( $I_{\gamma} = 55.4\%$ ) and  $E_{\gamma} = 724.2 \text{ keV}$  ( $I_{\gamma} = 43.7\%$ ), and a half-life of 64.03 days [4]. The  $^{95}\text{Zr}$  activity obtained was ranged from 111 up to 296 Bq.

The  $^{93}\text{Nb}$  standard solution was used for ICP-MS calibration and determination of  $^{93}\text{Zr}$  concentration in the matrices analyzed and the Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Ni, Sr and Y standard solutions were used to determine the decontamination factor. All standard solutions were obtained from SPEX CertiPrep.

The  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was used for LSC calibration [9] and the efficiency detection for  $^{63}\text{Ni}$ ,  $E_{\beta\text{max}} = 66 \text{ keV}$ , was used to determination of  $^{93}\text{Zr}$  activity in the matrices analyzed. The  $^{55}\text{Fe}$  standard solution was used to determine the decontamination factor. The  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was obtained from dilution of NIST standard reference material 4226C and the  $^{55}\text{Fe}$  standard solution was obtained from dilution of NIST standard reference material 4929F.

### 2.2. Analytical techniques

Measurements of  $^{93}\text{Zr}$  and its main interferences were performed with an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, X serie II Quadrupole from Thermo Scientific and a Liquid Scintillation Spectrometer, Quantulus 1220 equipped with an anticoincidence guard counter from PerkinElmer. The  $^{95}\text{Zr}$  measurements were carried out with HPGe detector from Canberra (5019) with 50% relative efficiency, and DSA-2000 coupled to microprocessor with Genie 2 K software.

The operating conditions to ICP-MS measurements were optimized daily. Mass calibration was verified and the torch position, gas flow and ion lens voltage, were optimized in order to obtain good sensitivity and stability. The nebulizer gas flow was adjusted so that CeO/Ce results  $< 3\%$  and doubly charged ion production as measured by  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^{+}$  was  $< 3\%$ .

The dwell times (measurement times on each isotope during one quadrupole sweep) was 10 ms. Signal detection was performed in dual modes, ion counting and analog, operating simultaneously. The instrumental parameters used in this work are summarized in Table 2.

**Table 2-** Instrumental parameters for the ICP-MS

For LSC measurements the Optiphase Hisafe 3 cocktail and polyethylene vials were supplied by PerkinElmer. The window channels have been defined analyzing the peak position in the  $\beta$  region. The counting window of 5 to 530 channels and sample:cocktail ratio of 3:17 mL were chosen.

## 2.3. Analytical procedures

In order to evaluate the analytical procedures for  $^{93}\text{Zr}$  determination using ICP-MS and LSC techniques, simulated solutions were prepared with known quantities of  $^{93}\text{Nb}$  and  $^{63}\text{Ni}$  standard solutions respectively.

### 2.3.1. Sample preparation

Two matrices representative of LLW samples, filter and resin, from reactor primary coolant circuit were chosen to test the separation procedure and were collected at the nuclear facilities for chemical preparation and instrumental analysis. The samples were prepared in duplicate according to their physical and chemical nature.

A liquid solution of filter waste sample from Brazilian nuclear power plants was prepared and analyzed by ICP-MS and a simulated filter and resin solutions were prepared by mixing known quantities of Zr, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y stable standard solutions for ICP-MS analysis in order to verify the Zr recovery and Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y decontamination factor. The simulated solutions were prepared using an unused filter (Cartridge filter type GP-001-20A-X4V-B – Amafilter Group S.A.) and resin (Amberlite IRN 150 – Industrial Nuclear Grade Mixed Bed Resin) from Brazilian nuclear power plants. (Resina Amberlite IRN 150).

Filter and Resin waste samples solutions from nuclear power plant were prepared and analyzed by LSC and a simulated solution was prepared with appropriated quantities of  $^{55}\text{Fe}$  to verify the decontamination factor.

For resin the collected sample (about 0.2 g) was mixed with twofold weight of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fivefold weight of  $\text{NaNO}_3$  in a 50 mL Pt crucible [10]. The mixture was alkaline-fused in an oven, of which the temperature was gradually raised to  $400^\circ\text{C}$  until complete fusion. The solid resultant was dissolved in 100 mL of  $9\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  using a hotplate.

For filter the collected sample (about 0.5 g) was treated with a concentrate  $\text{HNO}_3$  (65%) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) mixture in a hotplate and heated to dryness. The solid resultant was calcined at  $450^\circ\text{C}$  for 2 h and dissolved with a concentrate  $\text{HNO}_3$  (65%), HF (40%) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) mixture under heating and evaporated to dryness using a hotplate. The residual solid was dissolved with  $9\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solution. If residual solid remains in this final solution, it should be filtrated and calcined again in an oven at  $650^\circ\text{C}$  for 35 min and liquid phase stocked. The residue of the calcination was dissolved with a concentrate  $\text{HNO}_3$  (65%), HCl (37%) and  $\text{HClO}_4$  (70%) mixture and heated to dryness and taken up in  $9\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solution. The two  $9\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  final solutions were mixed for the separation procedure.

For the simulated solution, the same quantity of filter and resin was taken into separate beakers and added to known quantities of Zr, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y. The samples were submitted to the same procedure described above after six days storage.

### 2.3.2. Separation procedure for $^{93}\text{Zr}$ determination by ICP-MS

A volume of 10 mL of 9 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution was put onto Dowex column (preconditioned by passing 25 mL of 9 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution) and passed through the column with 1 mL min<sup>-1</sup> flow rate. The zirconium and other cations pass through the column except  $^{241}\text{Pu}$  if present in the sample [11]. The column was washed with 25 mL 9 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution. This effluent was heated to dryness and after that, 3 mL of 4 mol.L<sup>-1</sup> HCl/1 mol.L<sup>-1</sup> AlCl<sub>3</sub> solution was added. This solution was used for liquid–liquid extraction mixing 3 mL of 0.5 mol.L<sup>-1</sup> 1-(2-Thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone (TTA) in xylene that was carried out in a beaker under stirring for 8 min and then allowing the mixture to rest for 8 min. This procedure was repeated five times. At this step Ba, Co, Eu, Mn, Nb, Ni, Sr, Y and Fe were retained in the aqueous phase.

The zirconium present in the organic phase was back extracted into 15 mL of 0.5 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>/HF aqueous solution using the same procedure of the first liquid–liquid extraction step. After that, the aqueous solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 3 mL of 4 mol.L<sup>-1</sup> HCl solution. This solution was put onto a column filled with TRU resin and passed through the column with 1 mL min<sup>-1</sup> flow rate (TRU column was preconditioned for separation by passing 12 mL of 4 mol.L<sup>-1</sup> HCl solution). The column was washed with 12 mL of 2 mol.L<sup>-1</sup> HCl and this effluent was heated to dryness and taken up in a high purity 0.15 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution.

Another chromatography column was tested, TEVA resin. After liquid–liquid extraction, the aqueous solution was heated to dryness and taken up in 3 mL of 9 mol.L<sup>-1</sup> HCl solution. This solution was put onto a column filled with TEVA resin and passed through the column with 1 mL min<sup>-1</sup> flow rate (TEVA column was preconditioned for separation by passing 12 mL of 8 mol.L<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> solution). The column was washed with 12 mL of deionized water and this effluent was heated to dryness and taken up in a high purity 0.15 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution. After TRU or TEVA resins, the  $^{93}\text{Zr}$  was determined by ICP-MS

### 2.3.3. Separation procedure for $^{93}\text{Zr}$ determination by LSC

For  $^{93}\text{Zr}$  analysis the final condition for resin and filter samples were the same, 9 mol.L<sup>-1</sup> nitric acid sample solution, before separation steps and the extractive steps were also the same for these samples.

The zirconium final solution was mixed with OptiPhase HiSafe 3 scintillation cocktail and was put onto a polyethylene vial and allowed to equilibrate in the absence of light for liquid scintillation counting. The flow diagram of the separation steps is shown in Fig. 1.

**Fig. 1** – Schematic diagram of the separation steps for Zirconium

### 2.3.4. ICP-MS measurement

For zirconium determination by ICP-MS a  $^{92}\text{Zr}$  standard solution was used to calculate the instrumental detection limits (IDL) and method detection limits (MDL) as well as the calibration curves determination. The background was determined by counting a HNO<sub>3</sub> 1% solution.

The stable zirconium limit of detection of 0.039 ppb and  $^{93}\text{Nb}$  limit of detection of 0.045 ppb were obtained as 3\*SD<sub>0</sub>, where SD<sub>0</sub> is the value of the standard deviation as the concentration of the analyte approaches 0, according to EPA Method 200.8 for the analysis of drinking waters [12].

A  $^{93}\text{Nb}$  standard solution was used to  $^{93}\text{Zr}$  determination in view of their similarity in ionization energies (6.63 eV for Zr and 6.76 eV for Nb) and mass/charge ratios.

### 2.3.5. LSC measurement

For zirconium determination a  $^{63}\text{Ni}$  standard solution was used to calculate the limit of detection and the zirconium activity. The counting configuration was, mode setting for tritium, 1 hour for counting time, 5-530 channels for counting range, SP12 - SP11 spectra and counting rates. The counting efficiency for activity of  $^{63}\text{Ni}$  (Equation 1) and the activity concentration of  $^{93}\text{Zr}$  (Equation 2) were evaluated by equations 1 and 2.

$$E_{ff} = \frac{R_{St}}{A_{RS} \times 60 \times Q} \quad (1)$$

$$A = \frac{R}{E \times E_{ff} \times 60 \times Q} \quad (2)$$

where  $E_{ff}$  is the counting efficiency,  $R_{St}$  is the net counting rate of the standard (cpm),  $A_{RS}$  is the  $^{63}\text{Ni}$  activity for calibration purpose,  $Q$  is the sample quantity,  $A$  is the  $^{93}\text{Zr}$  activity concentration in the sample,  $R$  is the net counting rate of the sample (cpm),  $E$  is the extraction efficiency and 60 is the time conversion factor, seconds to minutes. For  $^{63}\text{Ni}$  the counting efficiency, aqueous phase, was near to 64%.

## 2. Results and discussion

The results shown are the average of duplicate results obtained with the analytical methodology established by using ICP-MS and LSC techniques and the limitations and advantages of this analytical route are discussed.

For zirconium determination by ICP-MS, at first, tests were carried out on standard samples solution containing known quantities of Zr in order to check the efficiency and reproducibility of the separation steps. The chemical yield for Zr recovery was shown separately for each separation step in Table 3.

**Table 3-** Zirconium recovery after separation steps

At second, tests were carried out on standard samples solution containing known quantities of Zr and others interfering elements in order to check the decontamination factor of the separation steps. The decontamination factors for Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y were shown separately for each separation step in Table 4.

**Table 4 -** Decontamination factor for major interferences after separation steps

At third, tests were carried out on simulated waste samples (resin and filter) containing known quantities of zirconium and main interfering nuclides in order to check the Zr recovery and decontamination factor of the separation steps.

The similar values for the zirconium recovery and the decontamination factor were found for simulated waste samples and standard solution samples.

Finally, tests were carried out on the real waste sample and the concentration of  $4.73 \pm 0.09$  ppb for filter was found. Figure 2 shows the ICP-MS spectrum of  $^{93}\text{Zr}$  waste solution after separation steps. The spectra shown in Figures 2, 3, 4 and 5 refer to the selective extraction using Dowex and TRU resins and TTA solution.

**Fig. 2 –** ICP-MS spectrum of  $^{93}\text{Zr}$  waste sample after separation steps



For zirconium determination by LSC, at first, tests were carried out on simulated waste samples containing known quantities of  $^{95}\text{Zr}$  in order to check the efficiency and reproducibility of the separations. Figure 3 shows the  $\gamma$ -ray spectrum before and after separation steps of the  $^{95}\text{Zr}$  tracer solution. The chemical yield for  $^{95}\text{Zr}$  recovery according to this procedure was better than 75%.

**Fig. 3** –  $\gamma$ -ray spectrum of  $^{95}\text{Zr}$  standard solution before and after separation steps

At second, tests were carried out on simulated waste samples containing known quantities of  $^{55}\text{Fe}$  in order to check the decontamination factor of the separations. Figure 4 shows the  $\beta$ -particle spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  standard solution before and after separation steps. The decontamination factor for  $^{55}\text{Fe}$  was higher than 99%.

**Fig. 4** –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  standard solution before and after separation steps

The figure 5 illustrates a characteristic  $\beta$ -particle spectrum of the  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and  $^{93}\text{Zr}$  radioactive waste sample for resin and for filter. The analytical results for  $^{93}\text{Zr}$  are  $(1.56 \pm 0.05) \times 10^4 \text{ Bq.g}^{-1}$  for resin and  $(1.37 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ Bq.g}^{-1}$  for filter.

**Figure 5** –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and  $^{93}\text{Zr}$  in resin and filter after separation steps

We can observe that the results obtained for filter sample by LSC and ICP-MS were close. For ICP-MS was found  $5.81 \pm 0.11 \text{ ppb}$  and  $4.73 \pm 0.09 \text{ ppb}$  for LSC. The results obtained by these analytical methodologies prove to be able to measure  $^{93}\text{Zr}$  activity in waste samples from nuclear-power plants.

### 3. Conclusions

Analytical methodologies were proposed for  $^{93}\text{Zr}$  determination in activity low level wastes samples by ICP-MS and LSC techniques.

For ICP-MS analysis a protocol was developed for chemical separation steps based on  $^{92}\text{Zr}$  synthetic solutions and the  $^{92}\text{Zr}$  recovery yield obtained was better than 65% and the decontamination factor obtained was better than 99% for all elements analysed apart from Sr which was 94%. This protocol was applied to  $^{93}\text{Zr}$  analysis in filter waste sample. For LSC the same protocol was applied for chemical separation steps using  $^{95}\text{Zr}$  tracer and the recovery yield obtained was better than 75% and the  $^{55}\text{Fe}$  decontamination factor obtained was better than 99%. This protocol was applied to  $^{93}\text{Zr}$  analysis in filter and resin waste samples.

In the comparative tests for TRU and TEVA resins the zirconium recovery of ~70% was obtained for TRU resin and ~68% for TEVA resin and hence they showed good zirconium recovery and so both resins may be used in the selective separation associated with other chemical separation steps performed in this work.

Comparing the results obtained for filter waste sample by both techniques, we can observe very similar results. An error of about 20% was found.

Finally, the  $^{93}\text{Nb}$  utilization as a reference isotope for  $^{93}\text{Zr}$  determination by ICP-MS is one option for calibration and simulation analysis for  $^{93}\text{Zr}$  in view of their similarity in ionization energies (6.63 eV for Zr and 6.76 eV for Nb) and mass/charge ratios and efficient elimination of  $^{93}\text{Nb}$ , if present in the LLW samples, based on the results of separation methodologies adopted in this work.

### Acknowledgements

The authors are very grateful to Eletrobrás Termonuclear, CDTN and SCA/CNRS for its collaboration and to the work supported by CNPq.

## References

- [1] Electric Power Research Institute (1996) Low-level waste characterization guidelines. Pleasant Hill. (EPRI-TR-1072).
- [2] IAEA Nuclear Energy Series (2009) Determination and use of scaling factors for waste characterization in nuclear power plants. IAEA, Vienna (No. NW-T-1.18,)
- [3] Environmental Protection Agency (2006) Inventory of radiological methodologies; for sites contaminated with radioactive materials. Montgomery, US (EPA 402-R-06-007)
- [4] Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, Molnár GL (2003) Handbook of nuclear chemistry, volume 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [5] Cassete P, *et al.* (2009) Determination of  $^{93}\text{Zr}$  decay scheme and half-life. *Appl Radiat Isot* 56:41-46
- [6] Connick RE, McVey WH (1949) The aqueous chemistry of zirconium. *J. Am. Chem. Soc* 71 (9): 3182–3191
- [7] Espartero AG, Suárez JA, Rodríguez M, Pina G (2002) Radiochemical analysis of  $^{93}\text{Zr}$ . *Appl Radiat Isot* 56:41-46
- [8] Oliveira TC, Monteiro RPG, Oliveira AH (2011) A selective separation method for  $^{93}\text{Zr}$  in radiochemical analysis of low and intermediate level wastes from nuclear power plants. *J Radioanal Nucl Chem* 289:497–501
- [9] Warwick PE *et al.* (2006) Environmental Radiochemical Analysis. The proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis Held in Oxford, UK. The Royal Society Of Chemistry, London, pp169-175
- [10] Chao JH, Tseng CL, Lee CJ (2002) Sequential extraction separation for determination of technetium-99 in radio wastes by ICP-MS. *J Radioanal Nucl Chem* 251(1):105–112
- [11] Reis A S Jr, Temba ESC, Kastner GF, Monteiro RPG (2011) Combined procedure using radiochemical separation of plutonium, americium, and uranium radionuclides for alpha-spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 287:567–572
- [12] U.S. EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by ICP-MS, Revision 5.4, 1994: <http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-200.8.pdf>.

## List of figures

- 1 Schematic diagram of the separation steps for Zirconium**
- 2 ICP-MS spectrum of  $^{93}\text{Zr}$  waste sample after separation steps**
- 3  $\gamma$ -ray spectrum of  $^{95}\text{Zr}$  standard solution before and after separation steps**
- 4  $\beta$ -particle spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  standard solution before and after separation steps**
- 5  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and  $^{93}\text{Zr}$  in resin and filter after the separation steps**

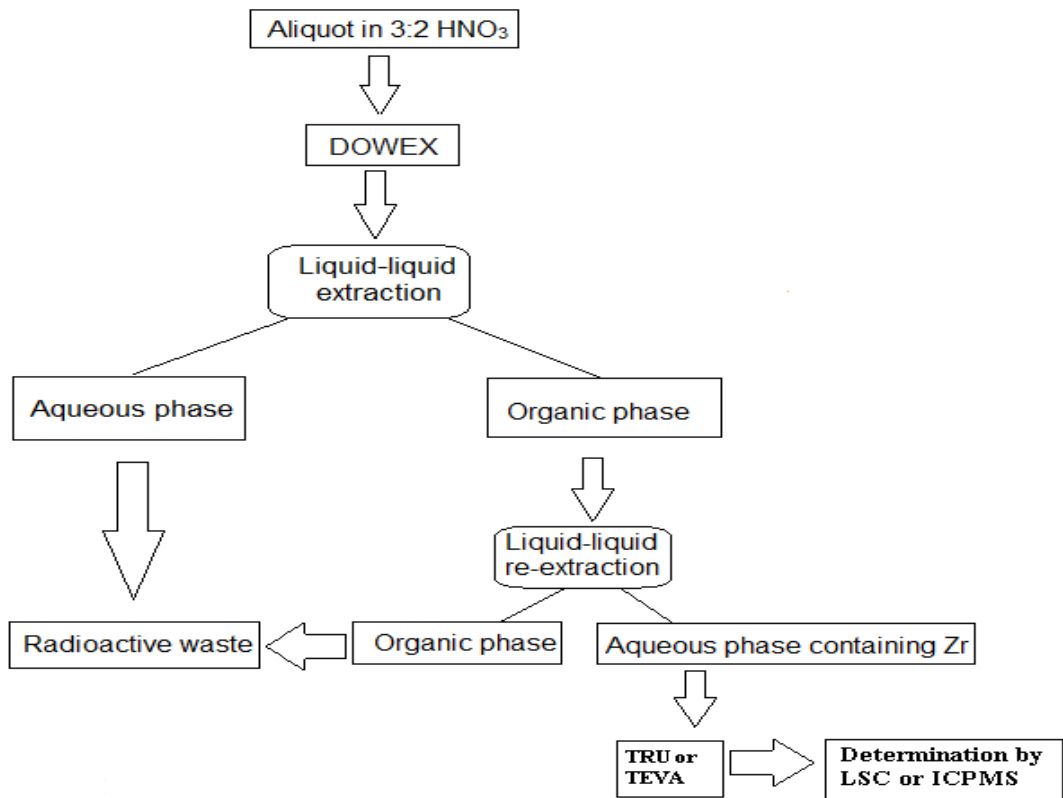


Fig. 1 – Schematic diagram of the separation steps for Zirconium

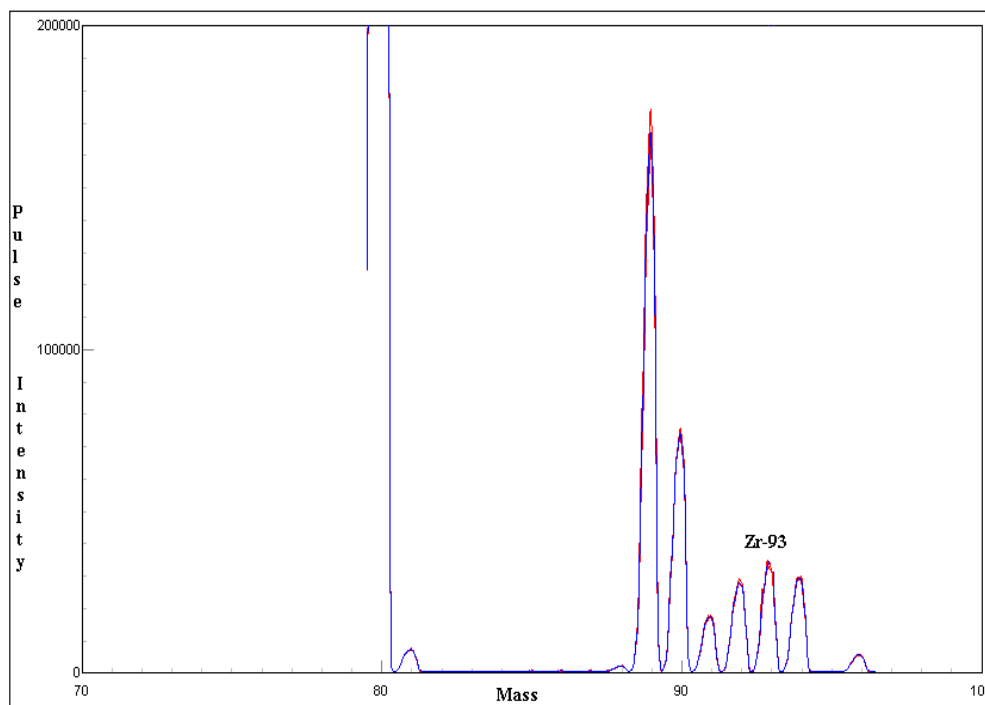
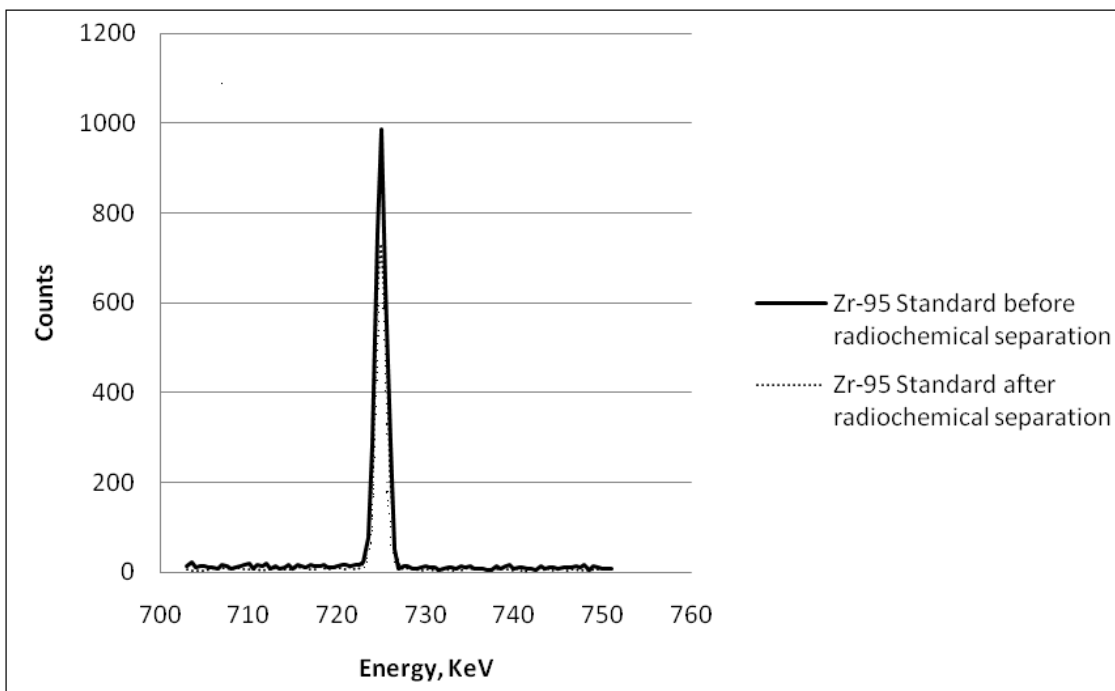
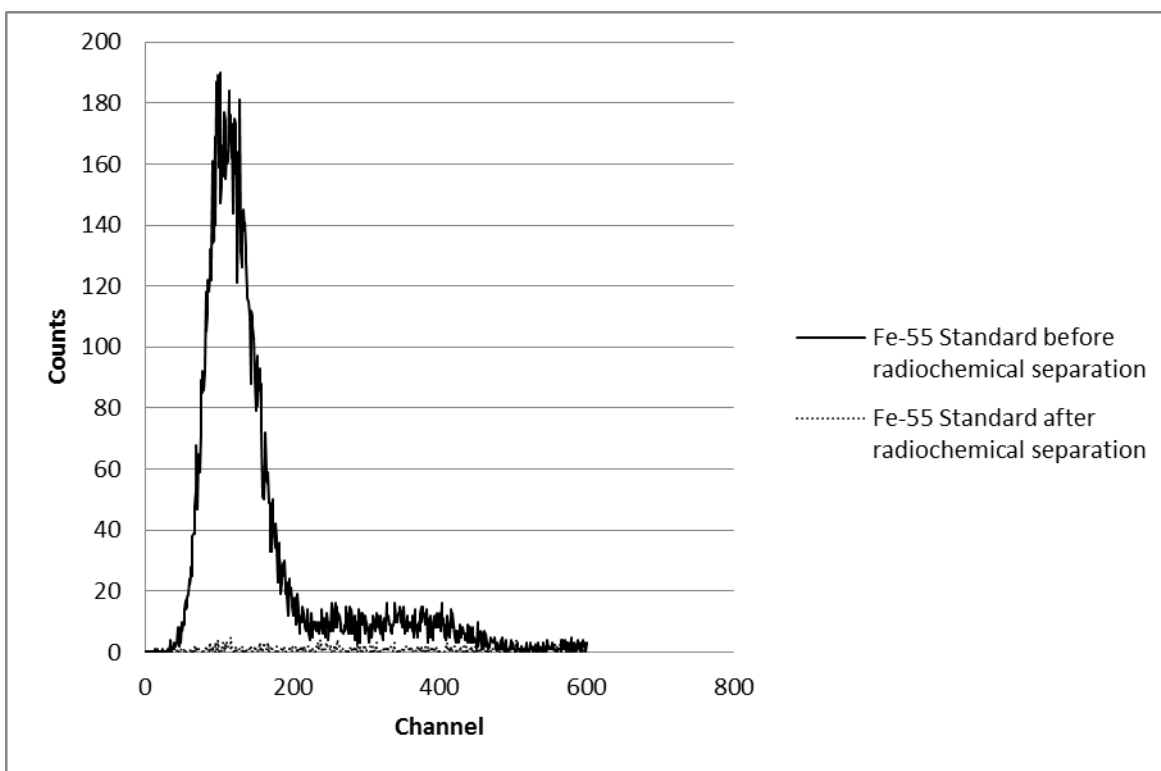


Fig. 2 – ICP-MS spectrum of  $^{93}\text{Zr}$  waste sample after separation steps



**Fig. 3 –  $\gamma$ -ray spectrum of  $^{95}\text{Zr}$  standard solution before and after separation steps**



**Fig. 4 –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  standard solution before and after separation steps**

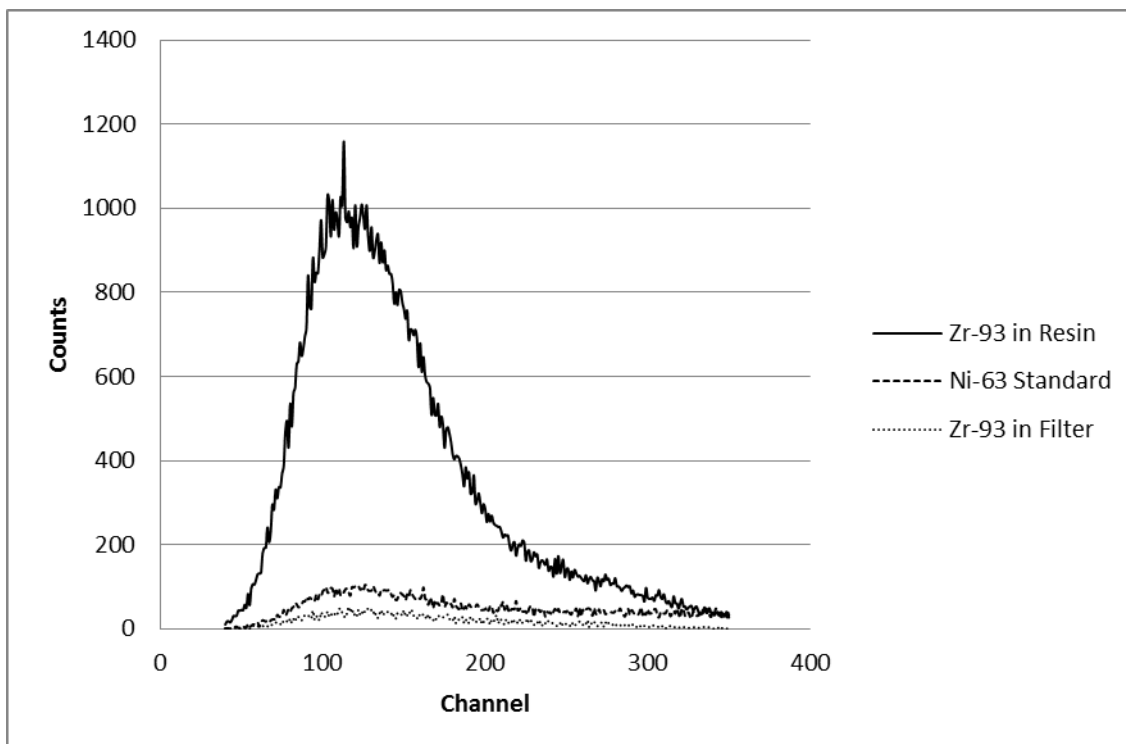


Fig. 5 –  $\beta$ -particle spectrum of  $^{63}\text{Ni}$  standard solution and  $^{93}\text{Zr}$  in resin and filter after the separation steps

## List of tables

- 1 Characteristics of the resins
- 2 Instrumental parameters for the ICP-MS
- 3 Zirconium recovery after separation steps
- 4 Decontamination factor for major interferences after separation steps

Table 1 - Characteristics of the resins

	DOWEX	TRU	TEVA
<b>Inner diameter</b>	11 mm	8 mm	8 mm
<b>Bed volume</b>	3 mL	2 mL	2 mL
<b>Column length</b>	80 mm	26 mm	26 mm
<b>Resin particle size</b>	100-200 mesh	100-150 $\mu\text{m}$	100-150 $\mu\text{m}$
<b>Resin mass</b>	5.0 g	1.0 g	1.0 g

**Table 2 - Instrumental parameters for the ICP-MS**

<b>Nebulizer gas flow</b>	0.89 L.min <sup>-1</sup>
<b>Auxiliary gas flow</b>	0.60 L.min <sup>-1</sup>
<b>Plasma gas flow</b>	16.0 L.min <sup>-1</sup>
<b>ICP radio frequency power</b>	1200 W

**Table 3 - Zirconium recovery after separation steps**

<b>Separation step</b>	<b>Zr Recovery</b>
<b>1</b> - DOWEX ion exchange resin	better than 99%
<b>2</b> - Liquid-liquid extraction	better than 97%
<b>3</b> - TRU chromatography resin	~ 70%
<b>4</b> - TEVA chromatography resin	~ 68%
<b>5</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TRU)	~ 68%
<b>6</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TEVA)	~ 65%

**Table 4 - Decontamination factor for major interferences after separation steps**

<b>Separation step</b>	<b>Ba</b>	<b>Co</b>	<b>Eu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>
<b>1</b> - DOWEX ion exchange resin	0%	0%	0%	0%	0%	86%	0%	0%	0%
<b>2</b> - Liquid-liquid extraction	75%	75%	69%	82%	99%	67%	78%	70%	62%
<b>3</b> - TRU chromatography resin	0%	0%	0%	72%	0%	72%	0%	0%	0%
<b>4</b> - TEVA chromatography resin	26%	37%	35%	40%	44%	70%	37%	24%	36%
<b>5</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TRU)	~75%	~75%	~69%	~99%	~99%	~99%	~78%	~70%	~62%
<b>6</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TEVA)	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~94%	~98%

## ANEXO B.

2011 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011  
Belo Horizonte, MG, Brazil, October 24-28, 2011  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN  
ISBN: 978-85-99141-04-5

### COMPARISON OF TWO SELECTIVE SEPARATION METHOD FOR $^{93}\text{Zr}$ BY USING TRU AND TEVA RESINS

Thiago C. Oliveira<sup>1</sup>, Roberto Pellacani G. Monteiro<sup>2</sup> and Arno Heeren de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Nuclear (UFMG/DEN – MG)  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. Presidente Antônio Carlos 6.627  
31270-901 - Belo Horizonte, MG  
[tco@cdtn.br](mailto:tco@cdtn.br)

<sup>2</sup>Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN – MG)  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
Av. Presidente Antônio Carlos 6.627  
31270-901 - Belo Horizonte, MG  
[rpgm@cdtn.br](mailto:rpgm@cdtn.br)

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Nuclear (UFMG/DEN – MG)  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. Presidente Antônio Carlos 6.627  
31270-901 - Belo Horizonte, MG  
[heeren@nuclear.ufmg.br](mailto:heeren@nuclear.ufmg.br)

## ABSTRACT

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a long-lived pure  $\beta$ -particle-emitting radionuclide produced from  $^{235}\text{U}$  fission and from neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  and thus occurring as one of the radionuclides found in nuclear reactors. Due to its long half life,  $^{93}\text{Zr}$  is one of the radionuclides of interest for the performance of assessment studies of waste storage or disposal. Measurement of  $^{93}\text{Zr}$  is difficult owing to its trace level concentration and its low activity in nuclear wastes and further because its certified standards are not frequently available. The aim of this work was to compare two radiochemical procedure based on selective extraction using an anion-exchange chromatography, TRU and TEVA resins, in order to separate zirconium from the matrix and to analyze it by liquid scintillation spectrometry technique (LSS). To set up the radiochemical separation procedure for zirconium, a tracer solution of  $^{95}\text{Zr}$  and its 724.19 keV  $\gamma$ -ray measurements by  $\gamma$ - spectrometry were used in order to follow the behavior of zirconium during the radiochemical separation. A tracer solution of  $^{55}\text{Fe}$ , the main interference in the LSC measurements, was used in order to verify the decontamination factor during the separation process. The limit of detection of the 0.05 Bq  $\text{l}^{-1}$  was obtained for  $^{55}\text{Fe}$  standard solutions by using a sample:cocktail ratio of 3:17 mL for Optiphase Hisafe 3 cocktail.

## 1. INTRODUCTION

The long-term risk related to the disposal of radioactive waste produced by PWR nuclear power plants is determined primarily by the presence of the long lived nuclides [1, 2].

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a critical radionuclide for the low level waste (LLW) and intermediate level waste (ILW) disposal. It is a long-lived pure  $\beta$  particle emitting, with a maximum energy of 56 KeV and a half-life of  $1.53 \times 10^6$  years [3]. It is produced by nuclear fission and neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  that is a constituent of the structural components of nuclear reactors. After 1000 years,  $^{93}\text{Zr}$  is the second contributor, after  $^{99}\text{Tc}$ , of the fission products activity [4].

According to the literature the chemical behavior of zirconium is very complicated regarding the ionic species present in aqueous solutions and the possibility of hydrolysis, polymerisation and coordination reactions, strongly depends on physical-chemistry conditions of the zirconium solutions [5]. The chemical form and oxidation state of  $^{93}\text{Zr}$  is very important for its separation from others pure  $\beta$ -particle- and  $\beta$ - $\gamma$ - emitting radionuclides present in the LLW and ILW samples such as  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  and  $^{241}\text{Pu}$  when using LSC measurements [6].

Further, due to the low concentration of  $^{93}\text{Zr}$  in LLW and ILW and because of its standard solutions is commonly not available in the market is necessary to use alternative procedures for its determination [7].

The aim of this work was to compare two radiochemical procedure based on selective extraction using TRU and TEVA resin from Eichrom in order to optimize the  $^{93}\text{Zr}$  separation procedure applied to its determination in low and intermediate waste from nuclear power plants.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### Reagents and solutions

All chemicals were analytical grade. The hydrochloric acid, nitric acid, lithium nitrate were obtained from Merck. All compounds used to prepare standard solutions were initially dissolved with deionised water obtained from a Milli-Q system (Millipore system) to form stock solutions and serial dilutions were performed to obtain the analytical concentrations required.

The  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{95}\text{Zr}$  standard solutions were used to determine the counting efficiency/decontamination factor and the recovery efficiency respectively. These solutions were prepared by volumetric dilution.

The  $^{55}\text{Fe}$  standard solution was obtained from dilution of NIST, standard reference material 4929F.

The  $^{95}\text{Zr}$  liquid solution was obtained from irradiation of  $^{94}\text{Zr}$  (target nuclei) present in zirconium pure solution from Aldrich, in a TRIGA MARK I reactor at a thermal neutron flux of  $8.18 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  for 8 h. Zirconium isotope  $^{95}\text{Zr}$  is a  $\gamma$  emitting radionuclide,  $E_{\gamma} = 756.7 \text{ KeV}$  ( $I_{\gamma} = 55.4\%$ ) e  $E_{\gamma} = 724.2 \text{ KeV}$  ( $I_{\gamma} = 43.7\%$ ), and a half-life of 64.03 days [3]. The  $^{95}\text{Zr}$  activity obtained was ranged from 111 up to 296 Bq.

### Analytical techniques

The  $^{95}\text{Zr}$  measurements were carried out with HPGe detector from Canberra (5019) with 50% relative efficiency, and DSA-2000 coupled to microprocessor with Genie 2 K software and low background liquid scintillation spectrometer Quantulus 1220 from PerkinElmer equipped with an anticoincidence guard counter. Optiphase Hisafe 3 cocktail, and polyethylene vials, were supplied by PerkinElmer.

The window channels have been defined analyzing the peak position in the  $\beta$  region. The counting window of 5 to 530 channels and sample:cocktail ratio of 3:17 mL were chosen.

### Radiochemical procedure

In order to check the separation step a simulated solution was prepared with appropriated quantities of  $^{95}\text{Zr}$  and  $^{55}\text{Fe}$  standard solutions for evaluation of chemical recovery yield and decontamination factor for  $^{95}\text{Zr}$ . The



separation step, selective extraction, using TRU and TEVA resins were used to obtain free  $^{95}\text{Zr}$  of the interferences. All the recovery yields were evaluated by  $^{95}\text{Zr}$  and  $^{55}\text{Fe}$  measurements using gamma spectrometry and liquid scintillation spectrometry respectively.

The process before the selective extraction was based on the process developed by Espartero 2002 [6] and Oliveira 2011 [8].

The initial condition for TRU and TEVA resins were the 4 M HCl and 8 M  $\text{LiNO}_3/0.01$  M  $\text{HNO}_3$  respectively. TRU column was preconditioned for separation by passing 12 mL of 4 M HCl solution and TEVA by passing 12 mL of 8 M  $\text{LiNO}_3/0.01$  M  $\text{HNO}_3$ .

The  $^{95}\text{Zr}$  standard solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 4 M HCl solution with 50 mg of ascorbic acid. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TRU resin and passed through the column with  $1 \text{ ml min}^{-1}$  flow rate. The column was washed with 12 mL of 2 M HCl. The zirconium ( $^{95}\text{Zr}$ ) final solution was measured by  $\gamma$ -ray spectrometry.

The  $^{95}\text{Zr}$  standard solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 9 M HCl solution with 50 mg of ascorbic acid. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TEVA resin and passed through the column with  $1 \text{ ml min}^{-1}$  flow rate. The column was washed with 12 mL of  $\text{H}_2\text{O}$ . The zirconium ( $^{95}\text{Zr}$ ) final solution was measured by  $\gamma$ -ray spectrometry.

The  $^{55}\text{Fe}$  standard solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 4M HCl solution with 50 mg of ascorbic acid for both resins. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TRU resin and passed through the column with  $1 \text{ ml min}^{-1}$  flow rate. The column was washed with 12 mL of 2M HCl. The same procedure was adopted using TEVA resin. After that the final liquid solutions were mixed with OptiPhase HiSafe 3 scintillation cocktail and were put onto a polyethylene vial and allowed to equilibrate to the dark for liquid scintillation counting for decontamination factors determinations.

The counting configuration was, mode setting for tritium, 1 h for counting time, 5–530 channels for counting range, SP12–SP11 spectra and counting rates.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

At first, tests were carried out on simulated waste samples containing known amounts of  $^{95}\text{Zr}$  in order to check the efficiency, reproducibility of the separations and recovery yield. Figures 1 and 2 show the  $\gamma$ -ray spectrum of the  $^{95}\text{Zr}$  tracer solution before and after the selective separation for TRU and TEVA resins respectively. The chemical yield for  $^{95}\text{Zr}$  recovery according to this procedure was 96% for TRU resin and 78% for TEVA resin.

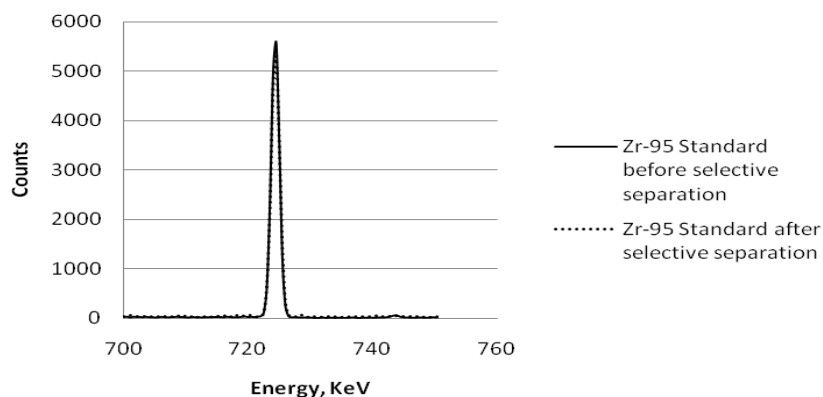


Figure 1 –  $^{95}\text{Zr}$  standard solution in TRU resin

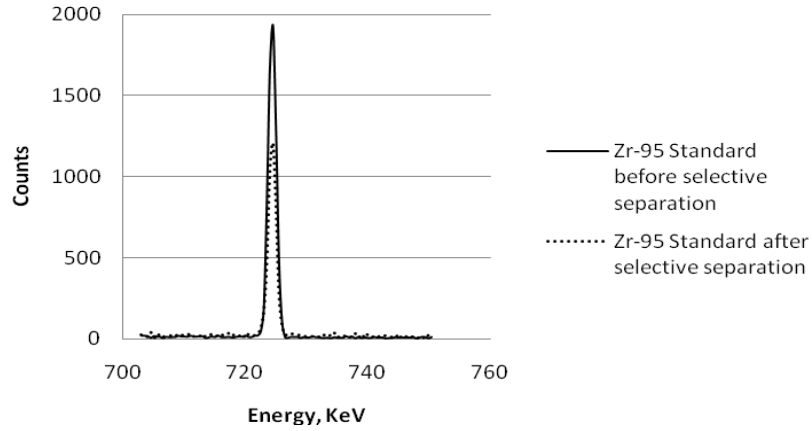


Figure 2 –  $^{95}\text{Zr}$  standard solution in TEVA resin

At second, tests were carried out on simulated waste samples containing known amounts of  $^{55}\text{Fe}$  in order to check the decontamination factor of the separations.

Figures 3 and 4 shows the  $\beta$ -particle spectrum of the  $^{55}\text{Fe}$  tracer solution before and after selective separation for TRU and TEVA resins respectively. The decontamination factor for  $^{55}\text{Fe}$  was 47 % for TRU resin and 72 % for TEVA resin.

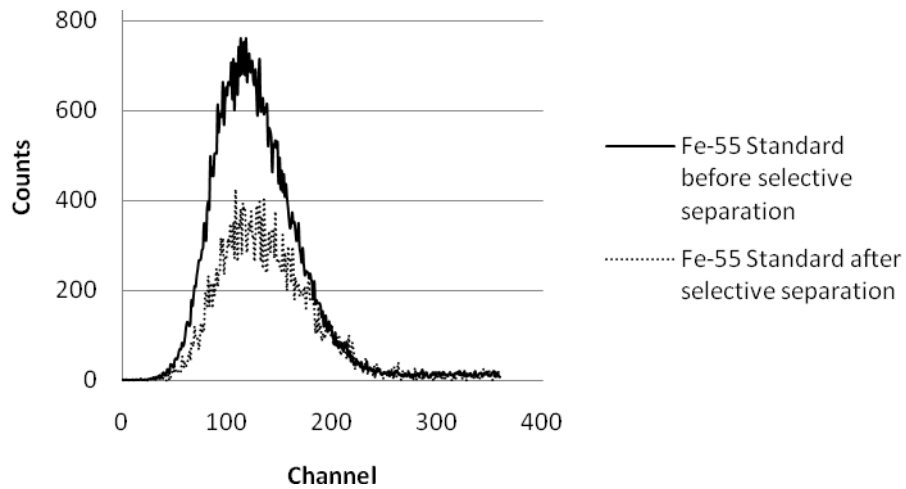


Figure 3 –  $^{55}\text{Fe}$  standard solution in TRU resin

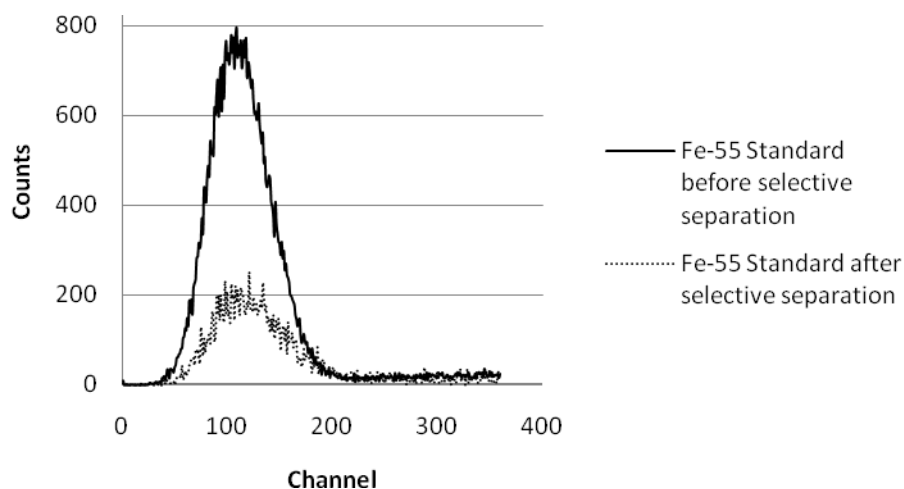


Figure 4 –  $^{55}\text{Fe}$  standard solution in TEVA resin

#### 4. CONCLUSIONS

The protocol was developed on synthetic solutions prepared with  $^{95}\text{Zr}$  standard solution used as a radioactive tracer for the chemical recovery evaluation. The recovery yield obtained was 96 % for TRU resin and 78% for TEVA resin. The decontamination factor obtained for  $^{55}\text{Fe}$  was 47 % for TRU resin and 72 % for TEVA resin.

Although TEVA resin was more efficient than TRU resin for  $^{55}\text{Fe}$  decontamination we consider that the two resins can be used in the separation process for  $^{95}\text{Zr}$  because other separations steps [8] should be used before resins separation steps for complete  $^{55}\text{Fe}$  decontamination. The TRU and TEVA resins improve the zirconium recovery and the elimination of  $^{55}\text{Fe}$  and consequently its interference in liquid scintillation analysis.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The research was sponsored by the Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). In addition the authors wish to thank the staff of the Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) and to Eletrobrás Termonuclear for their support and assistance.

#### REFERENCES

1. Electric Power Research Institute (1996) Low-level waste characterization guidelines. Pleasant Hill. (EPRI-TR-1072)
2. IAEA Nuclear Energy Series (2009) Determination and use of scaling factors for waste characterization in nuclear power plants. IAEA, Vienna (No. NW-T-1.18)
3. Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, Molnár GL (2003) Handbook of nuclear chemistry, vol 2. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
4. Cassete P *et al.* (2009) Determination of  $^{93}\text{Zr}$  decay scheme and half-life. *Appl Radiat Isot* 56:41–46
5. Connick RE, McVey WH (1949) The aqueous chemistry of zirconium. *J Am Chem Soc* 71(9):3182–3191

6. Espartero AG, Suárez JA, Rodríguez M, Pina G (2002) Radiochemical analysis of  $^{93}\text{Zr}$ . *Appl Radiat Isot* 56:41–46
7. Warwick PE *et al.* (2006) Environmental radiochemical analysis. The proceedings of the 10th international symposium on environmental radiochemical analysis held 2006 in Oxford, UK. The Royal Society of Chemistry, London, pp 169–175
8. Oliveira TC, Monteiro RPG, Oliveira AH (2011) A selective separation method for  $^{93}\text{Zr}$  in radiochemical analysis of low and intermediate level wastes from nuclear Power plants. *J Radioanal Nucl Chem*,(2011) 289:497–501

## RADIOCHEMICAL DETERMINATION OF ZIRCONIUM BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP- MS)

Thiago C. Oliveira<sup>1</sup>, Roberto Pellacani G. Monteiro<sup>2</sup> and Arno Heeren de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Nuclear (UFMG/DEN – MG)  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. Presidente Antônio Carlos 6.627  
31270-901 - Belo Horizonte, MG  
[tco@cdtn.br](mailto:tco@cdtn.br)  
[heeren@nuclear.ufmg.br](mailto:heeren@nuclear.ufmg.br)

<sup>2</sup>Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN – MG)  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
Av. Presidente Antônio Carlos 6.627  
31270-901 - Belo Horizonte, MG  
[rpgm@cdtn.br](mailto:rpgm@cdtn.br)

### ABSTRACT

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a long-lived pure  $\beta$ -particle-emitting radionuclide thus occurring as one of the radionuclides found in nuclear reactors. It's produced from  $^{235}\text{U}$  fission and from  $^{92}\text{Zr}$  neutron activation. Due to its long half-life,  $^{93}\text{Zr}$  is one of the interest radionuclides for assessment studies performance of waste storage or disposal. Measurement of  $^{93}\text{Zr}$  is difficult owing to its trace level concentration and its low activity in nuclear wastes and further because its certified standards are not frequently available. The aim of this work was to apply a selective radiochemical separation methodology for  $^{93}\text{Zr}$  determination in nuclear waste and analyze it by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). To set up the zirconium radiochemical separation procedure, a zirconium tracer solution was used in order to follow the zirconium behavior during the radiochemical separation. A tracer solution containing the main interferences, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr, and Y was used in order to verify the decontamination factor during separation process. The limit of detection of 0,039 ppb was obtained for zirconium standard solutions by ICP-MS. Then, the protocol will be applied to low level waste (LLW) and intermediate level waste (ILW) from nuclear power plants.

### 2. INTRODUCTION

The long-term risk related to disposal of radioactive waste produced by PWR nuclear power plants is determined primarily by the presence of long lived nuclides [1, 2].

The control of long half-life radionuclides in waste packages is necessary to insure the respect of waste acceptance criteria that are fixed in order to avoid any potential impact of radio contaminants on the environment of repository site [1, 3].

The zirconium isotope  $^{93}\text{Zr}$  is a critical radionuclide for low level waste (LLW) and intermediate level waste (ILW) disposal. It's a long-lived pure  $\beta$  particle emitting, with a maximum energy of 56 KeV and a half-life of  $1.53 \times 10^6$  years [4]. It's produced by nuclear fission and neutron activation of the stable isotope  $^{92}\text{Zr}$  that is a constituent of the structural components of nuclear reactors. After 1000 years,  $^{93}\text{Zr}$  is the second contributor, after  $^{99}\text{Tc}$ , of the fission products activity [5].

According to literature the chemical behavior of zirconium is very complicated regarding the ionic species present in aqueous solutions and the possibility of hydrolysis, polymerisation and coordination reactions, strongly depends on physical-chemistry conditions of the zirconium solutions [6]. The chemical form and oxidation state of  $^{93}\text{Zr}$  is very important for its separation from others pure  $\beta$ -particle- and  $\beta$ - $\gamma$ - emitting radionuclides present in LLW and ILW samples such as  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  and  $^{241}\text{Pu}$  [7]. Zirconium selective separation is necessary when using ICP-MS or Liquid Scintillation Counting (LSC) techniques for  $^{93}\text{Zr}$  measurements.

Further, due to low concentration of  $^{93}\text{Zr}$  in LLW and ILW and because of its standard solutions is commonly not available in the market is necessary to use alternative procedures for its determination [8].

The aim of this work was to develop a zirconium determination by ICP-MS in order to verify zirconium recovery and decontamination factor after a selective radiochemical separation method [9].

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Reagents and solutions

All chemicals were analytical grade; the hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid, aluminum chloride, lithium nitrate and xylene were obtained from Merck and TTA was obtained from Riedel-de Haën. The Zr, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y liquid standard solutions were obtained from SPEX CertiPrep.

All compounds used to prepare standard solutions were initially dissolved with deionised water to form stock solutions and serial dilutions were performed to obtain the analytical concentrations required.

The stable zirconium standard solution was used to determine the recovery efficiency and the Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y standard solution were used to determine the decontamination factor.  $^{241}\text{Pu}$  recovery efficiency was determined using DOWEX resin and LSC counting according recent work [10].

### 2.2. Samples

Two synthetic matrices prepared based on chemical similarity of resin and filters wastes from Brazilian nuclear power plants were chosen to test the methodology.

### 2.3. Analytical techniques

Measurements of Zr and other elements were performed with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, X7 Quadrupole ICP-MS from Thermo Scientific.

## 2.4. Radiochemical procedure

In order to check the separation step a simulated solution was prepared with appropriated quantities of Zr and the main interferences standard solutions for evaluation of chemical recovery yield and decontamination factor for them.

Separation procedure, to obtain free zirconium of interferences, comprises an extraction with Dowex resin, a liquid-liquid extraction with TTA in Xylene and a chromatography extraction with TRU or TEVA resins.

Selective extraction procedure was based on the process developed by Espartero 2002 [7] and Oliveira 2011 [9].

In the initial step of selective extraction, DOWEX resin was used to  $^{241}\text{Pu}$  isotope separated [10].

Initial condition for DOWEX resin was the 3:2  $\text{HNO}_3$ . DOWEX resin was preconditioned for separation by passing 25 mL of 3:2  $\text{HNO}_3$  solutions.

The second one, liquid-liquid extraction using TTA in xylene was used in order to separate the main interferences (Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y) of the Zr and it was back extracted into an aqueous acid solution.

Initial condition for liquid-liquid extraction was 2M HCl / 1M  $\text{AlCl}_3$ .

The third one, chromatography extraction TRU or TEVA resins was used to obtain free Zr of the interferences.

Initial condition for TRU and TEVA resins were the 4 M HCl and 8 M  $\text{LiNO}_3/0.01$  M  $\text{HNO}_3$  respectively. TRU column was preconditioned for separation by passing 12 mL of 4 M HCl solution and TEVA by passing 12 mL of 8 M  $\text{LiNO}_3/0.01$  M  $\text{HNO}_3$ .

For TRU the Zr standard solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 4 M HCl solution. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TRU resin and passed through the column with 1 ml  $\text{min}^{-1}$  flow rate. The column was washed with 12 mL of 2 M HCl.

For TEVA the Zr standard solution was heated to dryness and the final residue was dissolved in 9 M HCl solution. After that, 3 mL of this solution was put onto a column filled with TEVA resin and passed through the column with 1 ml  $\text{min}^{-1}$  flow rate. The column was washed with 12 mL of  $\text{H}_2\text{O}$ .

The final solution containing Zr, Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr and Y were measured by ICP-MS.

Limit of detection of 0,039 ppb was obtained as  $3*SD_0$ , where  $SD_0$  is the value of the standard deviation as the concentration of the analyte approaches 0.

## 3. RE4SULTS AND DISCUSSION

Tests were carried out on standard samples solution containing known amounts of Zr in order to check the efficiency and reproducibility of the separation steps. The chemical yield for Zr recovery was shown separately for each separation step in table 1:

**Table 1: Zirconium recovery by ICP-MS**

<b>Separation steps</b>	<b>Zr Recovery</b>
<b>1</b> - DOWEX ion exchange resin	better than 99%
<b>2</b> - Liquid-liquid extraction	better than 97%
<b>3</b> - TRU chromatography resin	~ 70%
<b>4</b> - TEVA chromatography resin	~ 68%
<b>5</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TRU)	~ 68%
<b>6</b> -Complete extraction (DOWEX, Liquid-Liquid extraction and TEVA)	~ 65%

We also made tests with a standard samples solution containing known amounts of Zr and others interfering nuclides in order to check the decontamination factor of the separation steps. The decontamination factors for Ba, Co, Eu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr, Y for the same steps of table 1 were shown separately for each separation step in table 2:

A simulated waste samples (resin and filter) containing known amounts of zirconium and main interfering nuclides were used in order to check the Zr recovery and decontamination factor of the separation steps.

The results obtained with simulated waste samples, showed good agreement with results obtained by standard solution samples. The results obtained by this method prove to be able to measure zirconium in waste samples from nuclear-power plants.

**Table 2: Main interfering decontamination factor**

<b>Separation steps</b>	<b>Ba</b>	<b>Co</b>	<b>Eu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>
<b>1</b>	0%	0%	0%	0%	0%	86%	0%	0%	0%
<b>2</b>	75%	75%	69%	82%	99%	67%	78%	70%	62%
<b>3</b>	0%	0%	0%	72%	0%	72%	0%	0%	0%
<b>4</b>	26%	37%	35%	40%	44%	70%	37%	24%	36%
<b>5</b>	~75%	~75%	~69%	~99%	~99%	~99%	~78%	~70%	~62%
<b>6</b>	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~99%	~94%	~98%

## 4. Conclusions

A chemical methodology was proposed for stable zirconium determination in synthetic samples by ICP-MS. The protocol was developed on Zr synthetic solutions prepared with standard solutions for chemical recovery and decontamination factor evaluation.

Zirconium recovery yield obtained was better than 65% and decontamination factor obtained was better than 95%.



Waste samples from nuclear Power plants will be submitted to the same separation procedure.

This experiment showed a uniform behaviour and consistent results according to the found results by LSC.

TRU and TEVA resins showed good zirconium recovery. It is concluded that both resins may be used in the process of zirconium selective separation because other separation steps are performed before the separation step with resins.

### ACKNOWLEDGMENTS

The research was sponsored by the Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). In addition the authors wish to thank the staff of the Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Departamento de Engenharia Nuclear (DEN/UFMG), Service Central d'Analyse (SCA/CNRS) and to Eletrobrás Termonuclear for their support and assistance.

### REFERENCES

1. Electric Power Research Institute (US) Low-level waste characterization guidelines. Pleasant Hill, 1996. (EPRI-TR-1072).
2. IAEA Nuclear Energy Series (2009) Determination and use of scaling factors for waste characterization in nuclear power plants. IAEA, Vienna (No. NW-T-1.18).
3. Environmental Protection Agency (US). Inventory of radiological methodologies; for sites contaminated with radioactive materials. Montgomery: EPA, 2006. (EPA 402-R-06-007).
4. A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, G.L. Molnár (2003) Handbook of nuclear chemistry, vol 2 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
5. P. Cassete, F. Chartier, H. Isnard, C. Fréchou, I. Laszak, J.P Degrous, M.M. Bé, M.C. Lépy, I Tartes (2009) Determination of  $^{93}\text{Zr}$  decay scheme and half-life. *Appl Radiat Isot* 56:41–46.
6. R.E. Connick, W.H. McVey (1949) The aqueous chemistry of zirconium. *J Am Chem Soc* 71(9):3182–3191.
7. A.G. Espartero, J.A. Suárez, M. Rodríguez, G. Pina (2002) Radiochemical analysis of  $^{93}\text{Zr}$ . *Appl Radiat Isot* 56:41–46.
8. P.E. Warwick, I.W. Croudace, N.G. Holland (2006) Environmental radiochemical analysis. The proceedings of the 10th international symposium on environmental radiochemical analysis held 2006 in Oxford, UK. The Royal Society of Chemistry, London, pp 169–175.
9. T.C. Oliveira, R.P.G. Monteiro, A.H. Oliveira (2011) A selective separation method for  $^{93}\text{Zr}$  in radiochemical analysis of low and intermediate level wastes from nuclear Power plants. *J Radioanal Nucl Chem*, (2011) 289:497–501.
10. A.S. Reis Jr, E.S.C. Temba, R.P.G. Monteiro (2010) Combined procedure using radiochemical separation of plutonium, americium and uranium radionuclides for alpha-spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem*, (2011) 287:567–572.