



**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE CONTRÔLE DE MATERIAIS
DE ALTA PUREZA**

FAUSTO W. LIMA

INFORMAÇÕES IEA N.º 9

Setembro — 1967



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Caixa Postal 11049 (Pinheiros)

CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E CONTRÔLE DE MATERIAIS DE ALTA PUREZA

Fausto W. Lima

DIVISÃO DE RADIOQUÍMICA
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Informações nº 9
Setembro - 1967

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidentes: Prof. Uris] da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Dr. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof. Dr. José Augusto Martins		
Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEA
Prof. Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcidio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E CONTRÔLE DE MATERIAIS DE ALTA PUREZA

Fausto W. Lima

RESUMO

Após examina-se a importância atual da produção e existência de materiais constituídos por elementos químicos de pureza quase absoluta e a aplicação desses materiais na indústria nuclear, na eletrônica moderna, na obtenção de semi-condutores, etc faz-se um exame dos métodos analíticos que permitem determinar níveis de impurezas da ordem de partes por bilhão ou mesmo partes por trilhão, visto que determinados materiais, tais como os semi-condutores, perdem as suas propriedades se tiverem certas impurezas naqueles níveis de concentração. Examina-se em seguida as técnicas gerais e os princípios de análise por ativação, as peculiaridades dos trabalhos com soluções diluídas e as técnicas dos carregadores. Mostram-se as vantagens do método, em particular a de evitar contaminação com os mesmos elementos químicos a serem analisados em uma determinada matriz. São feitas considerações que evidenciam que o método da análise por ativação, embora sendo o método analítico "par excellence" quando as concentrações das impurezas são muito baixas, pode também ser aplicado no domínio das concentrações de impurezas ao nível comum de porcentagem. Apresentam-se alguns exemplos importantes do método nos campos da metalurgia, da geologia, da eletrônica e dos materiais nucleares.

INTRODUÇÃO

Em reunião da Sociedade Americana de Metais cujo tema versou sobre "Ultra-High-Purity Metals", foram abordados tópicos relativos aos processos de produção daqueles metais, utilização, propriedades e, discutidos com grande ênfase, métodos de análise das impurezas presentes. Será paradoxal, em reunião desse caráter constituir problema de determinação de impurezas um dos principais tópicos da mesma, desde que num metal "puro" não existem "impurezas"? Acontece que esta situação ideal de inexistência, de modo absoluto, de impurezas, em um dado material, não é alcançada e o que se procura, nos processos e métodos de produção, é atingir-se o nível mínimo de elementos estranhos em um dado metal, nível este ainda com-

patível com propriedades específicas desse metal e necessários para uma utilização também específica.

Há um certo número de anos atrás o uso de vários materiais não era prejudicado por alguns por cento de elementos estranhos, mas não críticos, ao material em questão. Há algumas décadas, metais de pureza chamada três noves (99,9%) não eram encontrados com grande facilidade, comercialmente falando. Entretanto, hoje, vários materiais são produzidos, analisados e utilizados em nível de pureza correspondente a cinco noves. Materiais destinados a vários usos na indústria nuclear são produzidos e distribuídos comercialmente, contendo impurezas da ordem de uma parte por milhão (um grama de impureza total presente em uma tonelada do material principal ou matriz). Radioisótopos para aplicação médica também não podem ter determinados elementos químicos em níveis superiores à aqueles limites, isto é, partes por milhão. Semicondutores são produzidos contendo impurezas ao nível de partes por bilhão.

A necessidade de materiais ultra-puros pode ser encarada de dois modos: a necessidade industrial e a de pesquisa. Na categoria industrial estão os vários exemplos em que impurezas têm efeito prejudicial nas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas ou químicas de metais, ligas ou outros materiais. Não raro este efeito só é verificado a custo de duras penas, após apreciáveis quantidades de material já terem sido produzidas e, ao ser usado, falha em razão de efeitos não previstos e causados pela presença de impurezas.

A segunda categoria, isto é, a necessidade de materiais ultra-puros para pesquisa, não é menos importante que a primeira, a industrial. Razão praticamente óbvia para se ter materiais puros é que só então se conhecerão as verdadeiras propriedades dos mesmos, incluindo suas constantes físicas. Além do mais, novas e não suspeitadas propriedades podem tornar-se evidentes no mate-

rial puro como é o caso da solubilidade extremamente baixa de oxigênio em ferro quando este é de extrema pureza. O uso principal de tungstênio estêve muito tempo relegado ao de filamento de lâmpadas de incandescência, sendo o material produzido extremamente quebradiço; esta indesejável propriedade foi eliminada com a possibilidade de produção do metal em alta pureza e o mesmo é hoje empregado em teleguiados como material de extrema importância. Óxido de berílio, usado como moderador em reatores nucleares, é um material difícil de ser trabalhado a menos que seja de alto grau de pureza, maior mesmo que o exigido para evitar absorção parasítica de neutrons. A produção e estudo das propriedades de alumínio extremamente puro é de mais alto interêsse às companhias produtoras de materiais para aeronáutica, pois que as impurezas em alumínio são responsáveis pela fadiga metálica e outras propriedades não desejáveis e que conduzem à falha da estrutura metálica. Grafita para uso em reatores nucleares deve ser isenta de materiais de alta secção de choque de absorção de neutrons. Ainda no caso de grafita, verifica-se que pequenas quantidades de ferro aumentam a velocidade de oxidação da mesma em cerca de 500 vêzes. Razões econômicas impõem também a necessidade, para os trabalhos de pesquisas, de materiais puros pois com frequência tempo e dinheiro são empregados em investigações de resultados negativos por serem executadas com materiais não puros. São conhecidos os efeitos nefastos de alguns elementos químicos nos semi-condutores no que diz respeito ao comportamento de transistores. É inútil procurar-se obter transistores e estudar as propriedades dos mesmos quando o material utilizado apresenta grau de pureza insuficiente.

O problema de produção de materiais puros é hoje enfrentado por industriais de alto nível em quaisquer dos campos: metalúrgico, químico, biológico e outros. Expressões como extra-puro, ultra-puro, alta-qualidade, grau-semi-condutor, grau-eletrônico, grau-transistor vêm sendo rapidamente introduzidas no vocabulário normal do cientista e do engenheiro. O attingir-se a perfeição química

de vários elementos é hoje ponto de honra de muitos empreendimentos industriais. Há alguns anos, elementos como germânio, silício, gálio, arsênico e outros, puros, eram considerados como meras curiosidades sem maior utilidade; hoje são industrialmente produzidos em grandes quantidades para satisfazer as necessidades da indústria eletrônica. Os elementos chamados terras raras têm um mercado nunca antes visto pois que a pureza dos mesmos os coloca em situação de serem também usados pela indústria eletrônica. Quantos outros elementos passarão a ter uso nobre tão logo as suas propriedades intrínsecas possam ser realmente estudadas e tão logo possam ser produzidos em alto grau de pureza? É difícil dizê-lo, mas as perspectivas neste campo levam às expectativas as mais otimistas.

Mas, uma vez estabelecida a necessidade do material puro e a possibilidade de sua produção, em pequena ou larga escala, qual o meio a disposição para se constatar esta pureza, identificar os elementos químicos ainda presentes e determinar a quantidade dos mesmos de modo a, eventualmente, poder-se correlacionar as propriedades do material com aquelas quantidades e poder-se determinar as novas propriedades que surgem em função da variação da porcentagem de impurezas? A sensibilidade do método analítico é o único requisito, ou pelo menos o mais importante, a ser preenchido? A especificidade, exatidão e a precisão do método são também requisitos tão importantes quanto a sensibilidade?

Indiscutivelmente alta sensibilidade deve ser o requisito primordial dos métodos analíticos para as impurezas dos materiais em discussão. Em recente publicação sobre métodos analíticos aplicáveis à análise de traços de elementos químicos em materiais semi-condutores⁽¹⁾ são considerados e examinados seis métodos: análise por ativação com neutrons, espectroscopia de emissão, espectrometria de massa, absorção, fluorescência e polarografia. Dos seis métodos discutidos o de análise por ativação cobre mais de metade do livro, restando apenas menos que um décimo para cada

um dos demais cinco métodos. Na reunião mencionada antes, na Sociedade Americana de Metais, apenas dois métodos analíticos para determinação de impurezas em metais puros são discutidos: o método de análise por ativação e o de espectrografia de massa, sendo que o primeiro cobre 87% do total de páginas dedicadas ao tema de análise⁽²⁾.

A importância que o método de análise por ativação passou a ter após o advento dos reatores nucleares, não apenas no campo de análises de materiais puros, mas em vários outros, competindo com métodos químicos ou instrumentais clássicos, justifica uma divulgação mais ampla das possibilidades e limitações de tal método.

Nas considerações a serem feitas a seguir sobre o método de análise por ativação, admitir-se-á que o trabalho analítico a ser levado a cabo se-lo-á numa instituição ou local em que apenas algumas análises são feitas em caráter rotineiro e que a maioria dos problemas analíticos surgidos são de natureza e importância que justifiquem ou exijam um estudo particular para cada caso.

Admitir-se-á também que se trata de análise elementar, isto é, a análise deverá identificar os elementos químicos presentes na matriz e determinar as quantidades dos mesmos mas não a sua forma ou composto químico. O material importante a ser determinado, no caso, não é a matriz, isto é, o material em maior proporção, mas sim as impurezas ao nível de 100 partes por milhão ou menos. E, finalmente, admitir-se-á ainda que há a possibilidade de uso de um reator nuclear, não necessariamente pertencente à instituição onde a análise é feita, para irradiação do material.

Antes de um exame e um paralelo entre o método de análise por ativação e alguns métodos aplicáveis à análise das impurezas em discussão, cabe um rápido exame do princípio em que se baseia aquêlé método analítico.

Em linhas gerais o método consiste em irradiar-se, em

um fluxo de neutrons, uma pequena massa de matriz, massa esta que, em geral, vai de alguns microgramas até um ou dois gramas. Contem porânea e conjuntamente, no mesmo fluxo de neutron, é irradiada uma quantidade conhecida do elemento que se deseja analisar na ma triz.

Como consequência da reação nuclear entre os neutrons e os átomos do elemento a analisar forma-se um ou mais isótopos, em geral radioativos, daquele elemento, quer na matriz, quer no pa drão de massa conhecida. Para um mesmo fluxo de neutrons e para o mesmo tempo de irradiação, a atividade do radioisótopo do elemento em estudo é proporcional à massa irradiada; como as atividades da amostra e do padrão podem ser medidas, após a irradiação, e co mo a massa do padrão é conhecida, determina-se, por simples pro porção, a massa do elemento que está sendo analisado.

Em princípio o método é simples. As dificuldades que surgem são as inerentes a qualquer método analítico, principalmen te as decorrentes da interferência de outros elementos químicos presentes na matriz, aproximadamente nas mesmas proporções que a impureza a ser determinada, e para os quais o método é tão sensível quanto para o elemento a ser analisado. Nesse caso a atividade total da amostra é devida à atividades dos radioisótopos do ele mento sendo analisado, dos radioisótopos das demais impurezas e, principalmente, dos radioisótopos do elemento que constitui a ma triz. Em geral como elemento que constitui a matriz está numa pro porção que envolve várias ordens de grandeza as quantidades de im purezas (cêrca de um milhão de vêzes), a atividade principal, após a irradiação, é devida à matriz. Isto exige, então, que se separe, quimicamente, o elemento a ser analisado, ou que, pelo menos, se determine apenas as radiações dos radioisótopos daquele elemento, o que, entretanto, nem sempre é possível.

Mas como se vai separar, quimicamente, um micrograma de, por exemplo, arsênico presente em um grama de germânio? (êste é, aliás, um problema analítico extremamente importante na indústria

de transistores, pois a quantidade de arsênico conferirá as propriedades do transistor; deve-se lembrar que uma das matérias primas para produção de germânio é constituída por fuligem, que por sua vez pode decorrer da queima de carvão contendo arsêno-piritas). Procurar-se uma reação de precipitação para o arsênico, no caso, é tarefa fadada a insucesso, pois face à pequena concentração do mesmo não se atingirá o produto de solubilidade ou, quando nada, perder-se-á uma grande parte do arsênico. Outros métodos de separação, que não o de precipitação, teriam que ser adotados. Entretanto, antes mesmo de se pensar em outros métodos, é necessário enfrentar-se os peculiares problemas inerentes ao comportamento das soluções extremamente diluídas. É sabido que as perdas dos solutos, quando em baixas concentrações, especialmente por adsorção nas paredes dos recipientes, em precipitados formados no seio das soluções, é apreciável. Como contornar o problema de determinar-se o elemento em baixa concentração e, ao mesmo tempo, não perdê-lo como consequência daqueles fenômenos de adsorção? Voltando ao caso do arsênico, uma vez irradiada, no reator, a matriz de germânio e posta esta matriz em solução, o arsênico-impureza ali presente está perfeitamente caracterizado pois é arsênico radioativo. Qualquer arsênico não ativo que se juntar à solução decorrente da dissolução do germânio não interferirá na análise, pois esta será feita por determinação de atividade em um contador Geiger, por exemplo, e o contador acusará apenas o arsênico originariamente presente, mas não o arsênico juntado após a amostra ter sido irradiada. A adição deste último permite apenas que a baixa concentração de arsênico, tão baixa que um precipitado do mesmo não podia ser formado, passe a concentrações comuns. Dessa maneira os problemas de perdas por adsorção podem ser contornados, e as reações químicas, incluindo as de formação de precipitados, podem também ser levadas a cabo de maneira normal. Esta técnica de juntar-se isótopo inativo do elemento que está sendo analisado, quer na amostra propriamente dita, quer na amostra constituída pelo padrão, é clássica em problemas

de análise por ativação e denomina-se de "técnica dos carregadores" ("carrier-technique"). A finalidade é sempre elevar-se a concentração do elemento em concentração ultra-microquímica a um nível de concentração onde as reações químicas se processem normalmente; não há interferência com o elemento a ser determinado pois, conforme dito, a quantidade de elemento originariamente presente foi tornada radioativa e é esta atividade que será medida após isolamento de um composto químico adequado do arsênico (ativo e não ativo).

Em alguns casos a utilização de espectrômetros de raios gama ou de dispositivos simples tais como um conjunto de absorvedores de alumínio, permite separar-se a radiação do radioisótopo em estudo sem que haja necessidade de separação química daquele radioisótopo. Em casos como este é possível preservar-se a matriz original o que frequentemente é de alta importância como no caso de peças de valor histórico, em numismática, em problemas de criminalística e medicina legal, na análise de elementos químicos presentes em meteoritos e outros casos.

O que torna o método de análise por ativação importante e o único a poder ser aplicado em determinadas circunstâncias? Inegavelmente a alta sensibilidade do método constitui o seu maior mérito. Com reatores nucleares com fluxos da ordem de dez à potência treze ou quatorze neutrons por segundo e por centímetro quadrado é possível determinações de proporções de elementos ao nível de partes por bilhão e valores absolutos de massas da ordem de décimos de milésimos de micrograma. E o que é extremamente importante, os problemas de contaminações pelos próprios elementos que se deseja analisar, contaminações estas introduzidas pelos reagentes, pela dissolução dos frascos onde as reações se processam, pela poeira existente na atmosfera, podem ser evitados em larga escala. Após a irradiação quaisquer reagentes de grau analítico podem ser usados sem maiores cuidados, mesmo que tenham o elemento a ser analisado, pois este elemento se tornou radioativo na amostra irradiada e o adicionado com os reagentes, ou acidentalmente por partículas de poeira,

não o é. Isto não acontece, entretanto, com outros métodos adotados para análises de traços, tais como espectroscopia de absorção, de fluorescência, de emissão, métodos polarográficos e outros, pois nesses casos o eventual material de contaminação é o mesmo a ser analisado.

O método de análise por ativação permite, comparativamente com outros métodos, uma determinação satisfazendo os vários requisitos para que um método analítico seja considerado bom? Isto é, podem ser analisados vários elementos simultaneamente? Com que sensibilidade, especificidade e exatidão? O método evita a contaminação introduzida por reagentes, contornando assim a necessidade de operações em branco? Possibilita evitar-se contaminação de amostra por elementos iguais aos que estão sendo analisados? Algumas dessas perguntas foram já esclarecidas acima e, em realidade, não é possível responder-se com um "sim" categórico e absoluto a todas elas, relativamente ao processo de análise por ativação. A.A. Smalles⁽³⁾, da Autoridade de Energia Atômica do Reino Unido, em artigo apresentado à 2a. Conferência Internacional sobre Análise por Ativação, realizada em 1965 nos Estados Unidos cataloga todas estas perguntas em função dos seguintes métodos: espectroscopia de absorção, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de emissão, espectroscopia de fluorescência com raios X, espectrometria de massa, espectroscopia de ressonância, cromatografia em fase gasosa, métodos eletroquímicos e, finalmente, análise por ativação. Para todas as perguntas feitas, na ordem acima apresentada, o único método que permitiu resposta positiva a todas elas foi o de análise por ativação. Com exceção da primeira pergunta, relativa à possibilidade de análise simultânea de vários elementos, em que os métodos de espectroscopia de emissão, por fluorescência com raios X e espectrometria de massa permitem em quase todos os casos tal determinação simultânea, o que nem sempre acontece com a análise por ativação, as demais perguntas, em seu conjunto, são vantajosamente respondidas no caso desse método, em comparação com os demais enumera

dos.

A concepção de que a análise por ativação seria apenas aplicável no caso de determinações relativas a concentrações ou massas muito pequenas e que tal método só pode ser levado a cabo quando se dispõe de um reator nuclear no local em que a análise será executada não mais subsiste hoje. Nenhuma dessas idéias prevalece e uma vez existindo apenas os equipamentos de contagem pode-se fazer análise de materiais em concentrações comuns; dá-se ênfase ao aspecto da alta sensibilidade do método por ativação porque, em muitas ocasiões, é o único que permite a análise de impurezas quando os demais métodos já atingiram os seus limites de sensibilidade. Quanto ao problema de irradiação das amostras, isto pode ser resolvido numa instituição que disponha do reator sendo que, após a irradiação, a amostra é devolvida ao interessado para que execute sua própria análise. Somente quando a análise a ser feita o é por meio de radioisótopos de meias-vidas curtas, isto é, até alguns minutos, é necessário que o local onde a análise é executada e o do reator, sejam próximos.

O campo de aplicação do método é amplo: em metalurgia determina-se, hoje, por este método, mais de cinquenta elementos em matrizes tais como ferro, aço, alumínio, tungstênio, magnésio, berílio, chumbo e outros; em química, da mesma forma, em reagentes químicos, produtos de petróleo, catalisadores, plásticos, borracha, vidros, papel etc; em geologia pode-se analisar amostras de minerais, água, meteoritos; em biologia, materiais como sangue, soro, ossos, tecidos, etc; em eletrônica, analisam-se semi-condutores, eletrodos para válvulas, lasers, este último principalmente no que diz respeito ao conteúdo em cromo. Estas análises podem ser executadas quer para os elementos, presentes nas matrizes indicadas, em concentrações sub-microquímicas, como em concentrações comuns.

No que diz respeito à análise de materiais nucleares,

entendendo como tais os materiais que serão usados nos reatores nucleares, dois tipos principais devem ser considerados sob o ponto de vista da análise: os materiais físséis, e que constituem os elementos combustíveis propriamente ditos, e enquadrando nesta classe, sob o ponto de vista analítico, também os materiais férteis, e os materiais tais como moderadores, fluidos refrigerantes e, eventualmente, materiais estruturais e outros para os quais a pureza seja também requisito importante.

Quanto ao segundo grupo, moderadores e fluidos refrigerantes, o método da análise por ativação para verificação do grau de pureza nuclear não apresenta problemas adicionais, pois neste caso a matriz é constituída por elemento de baixa secção de choque para ativação. Isto simplifica em muito o trabalho pois a não ativação da matriz permite, em muitos casos, uma análise puramente instrumental, sem separação química. O caso da análise de certas terras raras como impurezas de matrizes constituídas, por sua vez, também por terras raras, mas de baixa secção de choque, é um exemplo típico. Assim é que se pode analisar, instrumentalmente, sem destruição da amostra, disprósio em holmio e itérbio em túlio.

Se, entretanto, o material a ser analisado é material físsel ou fértil o problema complica-se, sem entretanto se tornar impossível. Se as impurezas que se desejam analisar em materiais físseis são aquelas constituídas por elementos químicos cujos isótopos formam-se na fissão é indispensável uma separação prévia impureza-matriz. O aspecto mais sério desta separação prévia consiste na possibilidade de, através de reagentes químicos utilizados para a separação, introduzir-se impureza constituída pelo mesmo elemento químico que se deseja analisar. Outra restrição que poderia ser séria é que estando a impureza em baixa proporção, relativamente à matriz, as separações químicas, antes de irradiação, estariam sujeitas a um rendimento inferior a 100%.

Deve-se lembrar, em compensação, que a separação química-

ca prévia, em casos de impurezas de urânio, não é restrição exclusiva da análise por ativação, sendo que a análise espectrográfica de terras raras em urânio exige um processamento químico prévio da amostra de urânio, para separar as terras raras da matriz constituída pelo urânio. Além do mais, o progresso havido nas técnicas analíticas e de trabalho em sub-microconcentrações, notadamente as técnicas relativas ao uso de resinas trocadoras de íons, cromatografia em papel e de camada delgada e de pré-concentração por eletrólise, permitem, com alto rendimento e eficiência, a separação e concentração de elementos químicos nas proporções de partes por milhão e até menos, em várias matrizes, sem o risco de contaminação com elementos da mesma natureza que os que devem ser analisados.

A análise por ativação de matrizes mais simples que as constituídas por elementos físséis ou férteis, isto é, matrizes tais como grafita, berílio, aço, alumínio, magnésio, permite obter-se resultados excelentes, para não dizer espetaculares, indicando, em definitivo, que a análise por ativação em geral, e também aplicada a materiais de pureza nuclear, não pode ser considerada como um método sofisticado e cheio de subtilezas, mas que é aceita como fazendo parte do corpo da Química Analítica propriamente dita e ensinada e utilizada em tôdas as instituições de renome, de pesquisa e ensino, no mundo.

REFERÊNCIAS

- (1) "Trace Analysis of Semiconductor Materials", editado por J. P. Cali, Pergamon Press, 1964.
- (2) "Ultra-High-Purity Metals", paper presented at a Seminar of the American Society of Metals, Reinhold Publishing Corp, 1962.

- (3) A.A. Smales, "The Place of Activation Analysis in a Research Establishment Dealing with Pure Materials" - 2a. Conferência Internacional sobre Análise por Ativação, College Station , Texas, 1965.