

B28817377

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MATERIAIS
GEOLÓGICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Elizabeth Mizue Miura e Mitiko Seiki

IPEN - PUB - - 126

PUBLICAÇÃO IPEN 126

OUTUBRO/1987

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 126

OUTUBRO/1987

**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MATERIAIS
GEOLÓGICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

Elizabeth Mizue Miura e Mitiko Saiki

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

**MOBYBDENUM
NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS
GEOLOGICAL DEPOSITS
INTERFERING ELEMENTS
ION EXCHANGE**

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Elizabeth Mizue Miura e Mitiko Saiki

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a determinação de Mo em materiais geológicos pelo método de análise por ativação com nêutrons visto que esse método não tem sido utilizado rotineiramente devido ao problema de interferências. O estudo foi realizado efetuando-se irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos no reator IEA-R1 e medindo-se a atividade do ^{99}Mo no detector de Ge(Li) ligado a um multianalisador de raios gama de 4096 canais. Para separar Mo dos interferentes como U, Na, Fe e lantanídeos foi empregada uma coluna de resina aniônica. Foram examinadas as condições adequadas para esta separação, obtendo-se para $\text{pH} = 2,0$ em meio cloreto uma recuperação de $(93 \pm 3)\%$ de Mo e obtendo-se praticamente todo U no efluente. Na análise de Mo em amostras simuladas contendo interferentes ^{59}Fe e ^{141}Ce obteve-se uma precisão de 6,9% e um erro relativo de 2,6%. Na determinação do fator de interferência devida a fissão de U foi obtido na irradiação com nêutrons térmicos, o valor $0,84 (\mu\text{gMo}/\mu\text{gU})$ e na irradiação com nêutrons epitérmicos esse fator passou para 0,038. Concluiu-se que é possível determinar Mo em materiais geológicos pelo método de análise por ativação desde que se faça a correção devida a interferência da fissão do ^{235}U e em alguns casos a separação de radioisótopos interferentes no pico de 140 keV do ^{99}Mo . O método de análise por ativação foi aplicado na análise de rochas padrões AGV-1 e BCR-1 da United States Geological Survey e na rocha vulcânica de Poços de Caldas, MG Brasil. A sensibilidade do método obtida para determinação quantitativa de Mo, na ausência de interferentes foi de $0,014\mu\text{g}$.

STUDY OF THE DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN GEOLOGICAL MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

ABSTRACT

The determination of molybdenum in geological materials by instrumental neutron activation analysis frequently does not present satisfactory results due to spectral interferences of radioisotopes and due to ^{99}Mo produced by fission of uranium.

In order to eliminate interfering elements such as Na, Fe, U and lanthanides a chemical separation procedure was studied using an anionic exchange resin. In this separation, a recovery of $(93 \pm 3)\%$ of Mo was obtained and practically all the uranium was found in the effluent.

Activation with epithermal neutrons reduced the interferences mainly those originating from uranium. Interference factors of $0.84\mu\text{g Mo}/\mu\text{g U}$ and $0.038\mu\text{g Mo}/\mu\text{g U}$, respectively for thermal and epithermal irradiations, were determined experimentally.

The separation method applied to the analysis of synthetic samples containing ^{141}Ce and ^{59}Fe interferences presented results with a precision of 6.9% and relative error of 2.6%.

Analysis of Mo was also carried out in two international geological samples (AGV-1 and BCR-1) and in a sample of volcanic rock from Poços de Caldas, MG Brazil. A sensitivity of $0.014\mu\text{g}$ of Mo was attained by this method in the absence of interfering elements.

INTRODUÇÃO

O molibdênio é um elemento que apresenta afinidades siderófila e calcófila e portanto as suas determinações em materiais geológicos fornecem informações de interesse na geoquímica e na cosmoquímica.

O método de análise por ativação apresenta alta sensibilidade para análise de molibdênio, entretanto ele não tem sido aplicado, rotineiramente, na análise desse elemento em materiais geológicos. Devido ao problema de interferências Mo nem sempre pode ser determinado pelo método puramente instrumental de ativação com nêutrons.

O ^{99}Mo formado na irradiação apresentando-se uma meia vida relativamente curta de 66 horas requer que as suas medidas sejam efetuadas dentro de um tempo de resfriamento não muito longo de cerca de uma semana. Porém, isto nem sempre é possível de ser realizado, devido a alta atividade de ^{24}Na , de 15,4 horas de meia vida, que impede a execução das contagens com a saturação do detector.

Uma outra dificuldade na análise por ativação do Mo decorre da fissão do ^{235}U . O ^{99}Mo formado na fissão do ^{235}U corresponde ao mesmo radioisótopo daquele formado na reação (n,γ) do ^{98}Mo . Quando o teor de urânio é muito baixo, Mo pode ser determinado livre desta interferência. Dependendo da rocha o conteúdo de U é tão alto e a maior fração da atividade de ^{99}Mo induzida numa amostra pode ser devida a fissão do urânio.

A ativação com nêutrons epitérmicos reduz consideravelmente a interferência da fissão de U e favorece a análise de Mo visto que ^{98}Mo apresenta alto valor para integral de ressonância para nêutrons epitérmicos comparada com a secção de choque para nêutrons térmicos.

Além desses problemas podem ocorrer ainda as interferências espectrais com a ativação de outros elementos constituintes da amostra e formação de isótopos como ^{59}Fe , ^{141}Ce e ^{175}Yb que emitem, respectivamente, raios gama com energias 143, 145 e 145 keV bastante próximas do pico de 140 keV do ^{99}Mo .

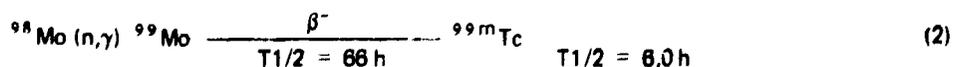
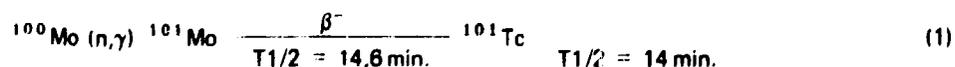
Para eliminar os interferentes na análise por ativação do Mo, as técnicas como a extração com solventes^(7,10), precipitação⁽⁸⁾ e troca iônica⁽⁴⁾ tem sido desenvolvidas.

No presente trabalho foi estudada a técnica de troca iônica para isolar Mo dos interferentes como U, Na, Fe e lantanídeos. Os fatores para correção da interferência provocada pela fissão do ^{235}U pelos nêutrons térmicos e epitérmicos também foram obtidos.

O método de análise por ativação foi aplicado na análise de uma amostra simulada contendo os interferentes ^{59}Fe e ^{141}Ce e também na análise de rochas padrões AGV-1 (andesita), BCR-1 (basalto) da United States Geological Survey (USGS) e na rocha vulcânica de caráter alcalino-silício dos tipos fenólito, tiaguaito e foiaito, originária de Poços de Caldas, MG, Brasil.

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO PELO MÉTODO DE ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Na ativação do molibdênio com nêutrons ocorrem as seguintes reações nucleares:



A reação (2) é a mais favorecida e é a mais empregada na análise por ativação do Mo. O ^{99}Mo formado emite principais raios gama de 140 e 180 keV. Na medida da atividade do ^{99}Mo pelo seu pico principal de 140 keV, esse pico coincide com o fotopico de 140 keV do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, seu descendente. Desse modo na medida da atividade do ^{99}Mo por esse pico deve ser considerada a contribuição da atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ conforme Tanase⁽⁹⁾ ou medir a atividade após o par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ tenha atingido o equilíbrio radioativo.

Quando a amostra e o padrão são ativados nas condições idênticas de irradiação e as contagens são feitas na mesma geometria, a massa de Mo na amostra pode ser calculada pelo método comparativo. Conhecendo-se a massa do Mo no padrão, e medindo-se as atividades induzidas na amostra e no padrão, pode-se calcular a massa do elemento existente na amostra, por meio da fórmula clássica de análise por ativação:

$$m_a / m_p = A_a / A_p \quad (3)$$

onde

m_a e m_p são as massas do elemento na amostra e no padrão, respectivamente.

A_a e A_p são atividades do elemento na amostra e no padrão, respectivamente.

Essa comparação de atividade é feita com os valores das contagens corrigidos para o mesmo tempo de resfriamento da amostra e padrão. A concentração do elemento é determinada conhecendo-se a massa da amostra.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinação do Molibdênio pelo Método Puramente Instrumental de Ativação com Nêutrons

Para a determinação experimental do fator ou nível da interferência do U na análise de Mo foram realizadas irradiações dos padrões de urânio e molibdênio por 8 horas e fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Posição 26 Prateleira 6 do reator IEA-P.1).

O padrão de urânio natural (0,72% de ^{235}U) foi preparado pipetando 50 μl da solução contendo 500 μg U/ml sobre uma tira de papel de filtro WHATMAN 42 e secando-se com o auxílio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos. O padrão de Mo foi preparado dissolvendo MoO_3 (p.a., Riedel), com NH_4OH . Cinquenta microlitros da solução 50 μg Mo/ml foram pipetados sobre uma tira de papel. No caso da irradiação com nêutrons epitérmicos foi utilizado um invólucro de cádmio com 1 mm de espessura.

As contagens foram realizadas após 2 a 4 dias de resfriamento no detetor de Ge(Li) ligado a um multianalisador de raios gama de 4096 canais da marca ORTEC modelo 8240B. A resolução do detetor foi de 2,7 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co . Foram utilizados os picos de 140 e 739 keV do ^{99}Mo para o cálculo do fator de interferência $M_{\text{Mo}}/M_{\text{U}}$.

Para obter a real concentração de Mo em amostras com alto teor de U a quantidade de U na amostra foi previamente determinada e depois multiplicado pelo fator $M_{\text{Mo}}/M_{\text{U}}$. Essa contribuição de interferência foi subtraída da concentração de Mo medida.

Separação do Molibdênio de Elementos Interferentes pelo Método de Troca Iônica

O ânion molibdato foi retido numa coluna de resina aniônica enquanto que os cations interferentes como UO_2^{2+} , Na^{1+} , Fe^{3+} e lantanídeos trivalentes passaram para o efluente. A coluna utilizada foi de 5 mm de diâmetro contendo 1 ml de resina AG2X8 de 100 a 200 mesh da marca BIO-RAD pre-

viamente acondicionada com solução de ácido clorídrico com a mesma acidez da solução amostra a ser percolada. Para estabelecer as condições para retenção do Mo utilizou-se 20 ml da solução amostra contendo traçador de ^{99}Mo na concentração 10^{-4}M e urânio na concentração 10^{-4}M . Foi feito o ajuste do pH da solução a ser percolada para o valor desejado. A vazão na coluna foi de $0,35\text{cm}^3/\text{min}$ e cerca de 7 ml da solução diluída de HCl apresentando o mesmo pH da solução amostra foi utilizada para lavagem. A influência da matriz na retenção foi examinada usando uma solução de rocha previamente dissolvida com a mistura de ácidos fluorídrico, perclórico e nítrico num sistema fechado de teflon (bomba de teflon), a quente.

O Mo retido na coluna foi determinado pela medida da atividade do ^{99}Mo no detector de NaI(Tl) ligado a um analisador monocanal. Após a separação esperou-se cerca de 2 dias para realizar as constagens. O U eventualmente retido na coluna foi analisado pela técnica de ativação com nêutrons epitérmicos⁽¹⁾.

A Figura 1 mostra que o pH adequado para isolar Mo de U está entre 1,5 a 3,0. A determinação do rendimento da separação de Mo foi então realizada em $\text{pH} = 2,0$ na presença da solução de material geológico.

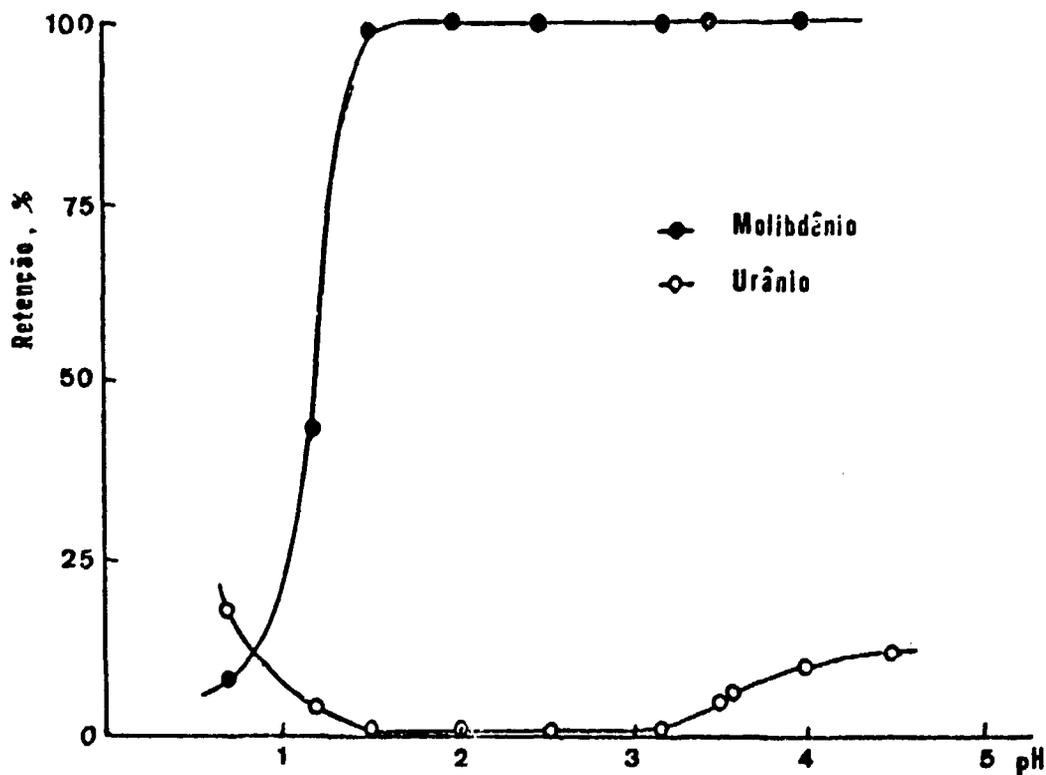


Figura 1 – Porcentagem de Retenção dos Elementos na Resina em Função de pH

Aplicação do Método de Análise por Ativação na Análise de Molibdênio

O método de separação proposto foi aplicado em amostras simuladas contendo traçadores de ^{59}Fe , ^{141}Ce e ^{99}Mo respectivamente com as seguintes concentrações em molaridade: $4,5 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-5}$ e $7,3 \times 10^{-5}$.

O método de separação foi aplicado também na análise das rochas padrões AGV-1 e BCR-1 e na rocha vulvânica de Poços de Caldas. Cerca de 100 mg da amostra e o padrão contendo 2,5µg de Mo foram irradiados por 16 horas sob um fluxo de nêutrons epitérmicos (fluxo total de nêutrons: $10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Após a irradiação a amostra foi transferida para um copo de teflon contendo 2 ml de cada um dos ácidos concentrados (HF, HNO₃ e HClO₄) e foi feita a dissolução, a quente, num sistema fechado. Em seguida com o copo aberto evaporou-se o excesso dos ácidos e diluiu-se o resíduo com água destilada a 25 ml. Ajustou-se o pH da solução para igual a 2,0 e percolou-se na coluna de resina. As contagens da resina e do padrão foram feitas 3 dias após a separação no detector de Ge(Li). No cálculo da concentração do Mo foram considerados o rendimento da separação e o fator de interferência $M_{\text{Mo}}/M_{\text{U}}$, quando a separação do U não foi realizada antes da irradiação.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os fatores de interferência foram determinados experimentalmente visto que os cálculos teóricos desses fatores requerem o conhecimento dos parâmetros nucleares e medidas de fluxo de nêutrons com alto grau de exatidão. Além disso como esses fatores dependem da relação entre os fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos eles variam não somente entre os diferentes reatores mas também entre as diversas posições de irradiação em um mesmo reator.

Irradiando na Posição 26 Prateleira 06 do reator IEA-R1 obteve-se na ativação com nêutrons térmicos o valor 0,84µg Mo/µg U para o fator de interferência de U e o valor 0,038µg Mo/µg U na ativação com nêutrons epitérmicos. Os valores obtidos mostram que dependendo do teor de U na amostra é necessário fazer a correção devida a fissão de U ou realizar uma separação prévia do U antes da irradiação.

A condição mais favorável para irradiação é a ativação com nêutrons epitérmicos em que há uma redução da fissão de urânio e da ativação do sódio.

Os resultados do rendimento da separação de Mo apresentados na Tabela I mostram a reprodutibilidade obtida na separação pelo método de troca iônica.

Tabela I

Rendimento da Separação de Molibdênio

Determinação	Rendimento (%)
1	95,34
2	89,35
3	94,01
4	94,22
Média	93±3 ^(*)

(*) desvio padrão individual

Os resultados das análises de Mo na amostra simulada e nas rochas estão apresentados na Tabela II juntamente com os valores da literatura. Os resultados obtidos para as rochas AGV-1 e BCR-1 estão bastante próximos daqueles apresentados por Kawobuchi e Kuroda⁽⁵⁾ que usaram o método espectrofotométrico e por Steines⁽⁸⁾ que aplicou a técnica de análise por ativação com separação química. Na análise da amostra simulada foram obtidos resultados com desvio padrão de 6,9% e erro relativo de 2,6%.

Tabela II

Resultados das Análises de Molibdênio pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons

Amostras	Presente Trabalho	Outros Pesquisadores			
		Ref(5)	Ref(3)	Ref(6)	Ref(8)
AGV-1 (ppm)	1,92 ± 0,09	1,66	3 ± 1	10,0	1,71
BCR-1 (ppm)	1,05 ± 0,05	1,21	1,2 ± 0,2	2,3	1 15
Rocha Poços Caldas (ppm)	47 ± 3				
Amostra Simulada (μg)	72 ± 5	69,852 ^(*)			

(*) - massa colocada

O método de separação proposto é bastante seletivo para análise de molibdênio. Os elementos que não formam espécies aniônicas em pH = 2,0 (meio cloreto) são isolados do molibdênio. A Figura 2 indica a eficiência da separação entre Mo e os interferentes ferro e lantanídeos.

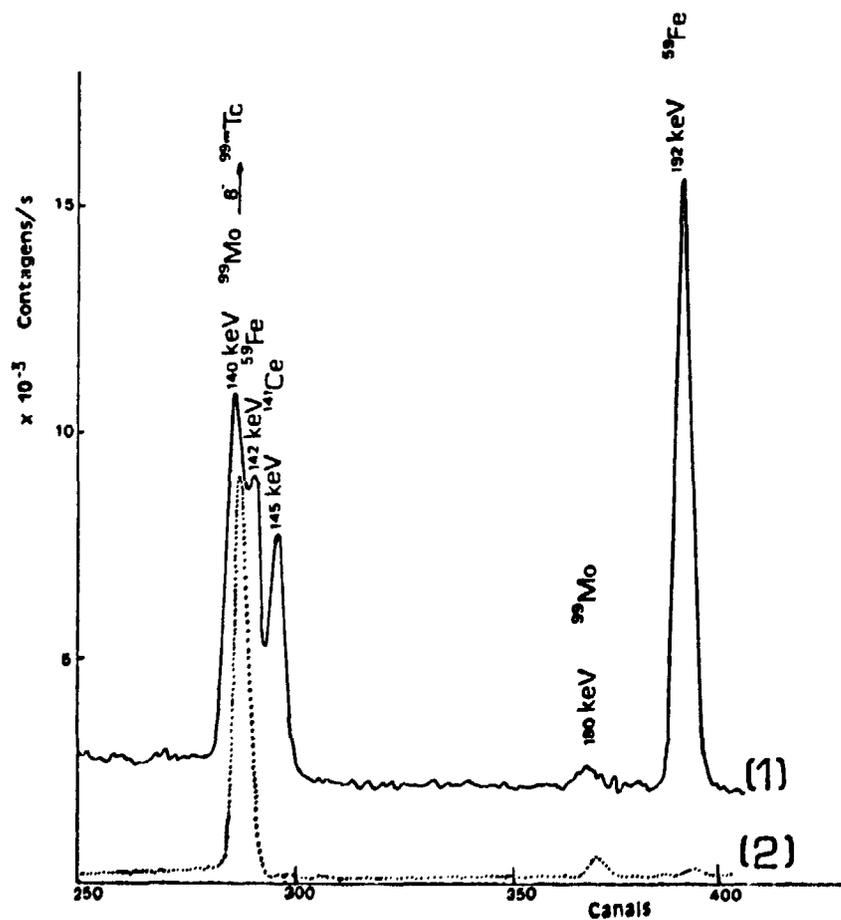


Figura 2 – Espectro de Raios Gama das Soluções: 1) antes da separação; 2) após separação.

Para ter uma idéia da sensibilidade do método de análise por ativação para determinação de Mo, aplicando-se o método de Currie⁽²⁾ foi encontrado o valor 0,014 µg para o limite de detecção quantitativa na ausência de interferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATALLA, L. T. & LIMA, F. W. Determination of uranium in thorium matrixes by epithermal neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 20:607-18, 1974.
2. CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Anal. Chem.*, 40(8):586-93, 1968
3. GLADNEY, E. S. & BURNS, C. E. 1982 compilation of elemental concentration in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostand. Newsl.*, 7(1):3-226, 1983.
4. HADZISTELIOS, I. & PAPADOPOULOU, C. Radiochemical determination of molybdenum in biological tissues by ion exchange. *J. Radioanal. Chem.*, 72(1/2):597-607, 1982.
5. KAWOBUCHI, K. & KURODA, R. Anion-exchange separation and spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks. *Talanta*, 17:67-73, 1970.
6. LAUL, J. C.; CASE, D. R.; WECHTER, M.; SCHMIDT-BLEEK, F.; LIPSCHUTZ, M. E. An activation analysis technique for determining groups of trace elements in rocks and chondrites. *J. Radioanal. Chem.*, 4:241-64, 1970.
7. MELO, M. A. M. O. *Utilização de nêutrons epitérmicos na determinação de molibdênio em presença de urânio*. Belo Horizonte, 1984. (Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais).
8. STEINNES, E. Determination of molybdenum in rocks by epithermal neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, 57:249-55, 1971.
9. TANASE, M. Separation of ⁹⁹Tc from neutron-irradiated MoO₃ by precipitation as CoMoO₄. *J. Radioanal. Chem.*, 41:23-7, 1977.
10. WEERS, C. A.; SLOOT, H. A. van der; DAS, H. A. Determination of molybdenum in biological materials by combined extraction of ⁹⁹Mo and ⁹⁹Tc. *J. Radioanal. Chem.*, 20:529-40, 1974.