

VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE UMA FONTE DE ^{75}Se NA ANÁLISE DE HÁFNIO, BISMUTO E TUNGSTÊNIO EM FLUORESCÊNCIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

Wagner da N. Mussel, Hyedda N. S. Mansur

Departamento de Química - UFMG, 31270 Belo Horizonte - MG.

Elias Mansur Netto

Departamento de Bioquímica - UFMG.

Recebido em 16/10/90; cópia revisada em 14/8/91

The use of one ^{75}Se source in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDRXF) is described. The used metal solutions were Hafnium 1%, Bismuth 1% and Wolfram 9%. The ^{75}Se radionuclide, 1 mCi, was prepared in a Mark Triga I Nuclear Reactor in CNEN - BH laboratories, for 2 hours in central tube. The samples, exposed to a flux of gamma radiation, emitted X-ray photons, suitable for qualitative and quantitative measurements. Simultaneous analysis of those elements, by computing the appropriate lines, was performed.

Keywords: energy dispersive X-ray fluorescence

INTRODUÇÃO

Quando fótons ou partículas colidem com um elétron orbital, desde que possuam energia suficiente para arrancá-lo de sua posição, observam-se linhas de emissão quantificadas para o átomo alvo em questão.

A remoção de um elétron de seu nível fundamental, leva o átomo à excitação. O estado excitado é instável e tende a perder esta instabilidade por diversos processos, principalmente via uma ou mais transições eletrônicas, ocorrendo por intermédio de um elétron situado em um nível superior a uma vacância situada em nível inferior, $n_{L,M} > n_K$, e pelo processo Auger, que consiste em uma autoexcitação, provocada pela radiação gerada no processo de retirada do primeiro elétron.

Fenômenos opostos podem concorrer no processo de desexcitação do átomo, fazendo com que a quantidade de radiação produzida por determinado nível seja dependente da eficiência de cada processo envolvido.

Estas transições eletrônicas, podem dar origem a linhas satélites, linhas de baixa intensidade e bandas largas, que surgem nos processos de dupla excitação, "autoexcitação", assim como nas transições geradas nos orbitais moleculares.

UMA BREVE APRESENTAÇÃO DA TEORIA

Uma transição normal, permitida é definida por três regras simples^{6,7}:

$$\begin{aligned} \Delta n &\geq 1 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ ou } 0 \end{aligned}$$

As linhas de emissão são denominadas em função das transições que lhes deram origem (Figura 1). Uma transição de $L \rightarrow K$ origina as linhas $K\alpha$, $M \rightarrow K$ a linha $K\beta_1$, de $N \rightarrow K$ a linha $K\beta_2$ e assim sucessivamente. Os índices das transições K ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) são determinados como função dos níveis das transições possíveis permitidas na camada L .

Três transições são possíveis do nível L para o nível K . (Tabela I). No entanto a transição de $L_I \rightarrow K$, onde $\Delta l = 0$, é proibida, sendo permitida apenas as transições $L_{II} \rightarrow K$ e $L_{III} \rightarrow K$, dando origem as linhas $K\alpha_2$ e $K\alpha_1$ respectivamente.

As linhas K ($K\alpha$, $K\beta$), são as preferidas para análise, uma vez que apresentam maior penetração, melhor resolução e um campo fluorescente^{1,6} (ω) maior, fornecendo leituras de me-

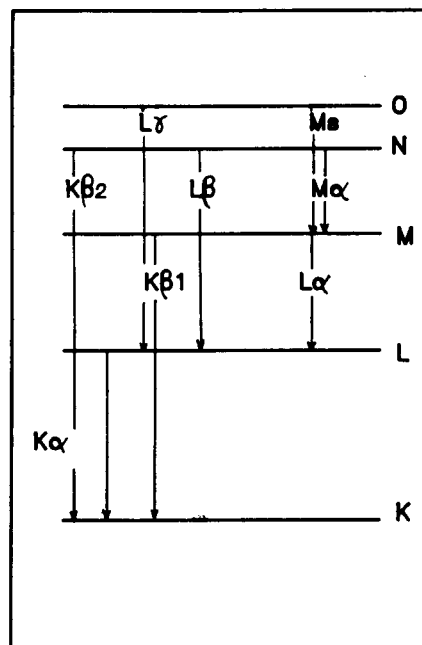


Figura 1 - Transições Eletrônicas do Átomo

TABELA I - Níveis de Transições

Nível Transição	l	s	j	Nº Níveis
K	0	+1/2	1/2	1
L _I	0	+1/2	1/2	3
L _{II}	1	-1/2	1/2	
L _{III}	1	+1/2	3/2	
M _I	0	+1/2	1/2	5
M _{II}	1	-1/2	1/2	
M _{III}	1	+1/2	3/2	
M _{IV}	2	-1/2	3/2	
M _V	2	+1/2	5/2	

lhor valor estatístico^{3,5}. O campo fluorescente é dependente do número atômico do elemento, e do comprimento de onda (λ). Um estudo detalhado do campo fluorescente pode indicar qual detector é mais apropriado para determinada medida, uma vez que a eficiência destes detectores é dependente dos comprimentos de onda dos fótons incidentes.

A FONTE DE ⁷⁵Se

A fonte^{2,4} para uso em Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios-X (EDXRF) deve apresentar algumas características fundamentais, tais como tempo de meia vida longo, alta porcentagem de desintegração- γ , ter as energias de emissão- γ o mais próximo possível das energias envolvidas na análise, assim como não apresentar espectro complexo na região de interesse.

Para este estudo, a região de interesse situa-se na faixa de energia compreendida entre 40.00 e 90.00 Kev. O isótopo ⁷⁵Se possui um fóton- γ de 66.00 Kev, com 1% de emissão, não acarretando em problemas para a análise.

A fonte foi preparada, por irradiação do ácido selenoso, H₂SeO₃, 128.98g/mol, 95% de pureza, no reator MARK TRIGA I da CNEN - BH, por um período de 2 horas no tubo central, resultando em uma fonte de 1 mCi de atividade.

O tempo de meia vida do isótopo⁸ ⁷⁵Se é de 120 dias, o processo de decaimento se dá via captura-K e emissão de fótons- γ .

A Tabela II mostra as energias de decaimento da fonte de ⁷⁵Se.

TABELA II - Energias de Emissão da Fonte

⁷⁵ ₃₄ Se	ENERGIA(Kev)	% EMISSÃO
	66.00	1.0
	121.00	17.0
	136.00	57.0
	198.00	1.4
	265.00	60.0
	280.00	25.0
	304.00	1.3
	401.00	12.0

O fóton gama responsável pela excitação das raiais é o de 136.00 Kev. Os demais fótons de maior energia, também promovem a excitação, porém o peso de sua contribuição é baixo, pois quanto mais afastado da energia de emissão das linhas K dos elementos a determinar, menor a probabilidade de obter-se a ressonância, entre o fóton emitido e o(s) elétron(s) orbital(is) alvo(s).

O sistema foi aferido com os isótopos ¹²⁹I (40.00 Kev), ²⁴¹Am (60.00 Kev) e ¹³³Ba (80.00 Kev). Os isótopos foram escolhidos de forma a englobar a região de estudo, com a finalidade de avaliar a precisão e a exatidão do instrumental utilizado, nesta região do espectro.

A curva de calibração resultante, Figura 2, apresenta o coeficiente de correlação $r = 0.999$.

O SISTEMA DE BLINDAGEM

O sistema de blindagem¹ utilizado foi projetado e construído visando diminuir o background na região de interesse (Figura 3).

A distância x foi variada de 3 a 6 cm de altura, sendo $x = 4$ cm, correspondendo a um ângulo $\theta = 30^\circ$, o valor que

resultou na melhor taxa contagem/background.

A fonte é alojada de forma excêntrica no castelo, desta maneira ao se girar o castelo, proporciona-se uma maior ou menor espessura na parede de chumbo que separa a fonte do

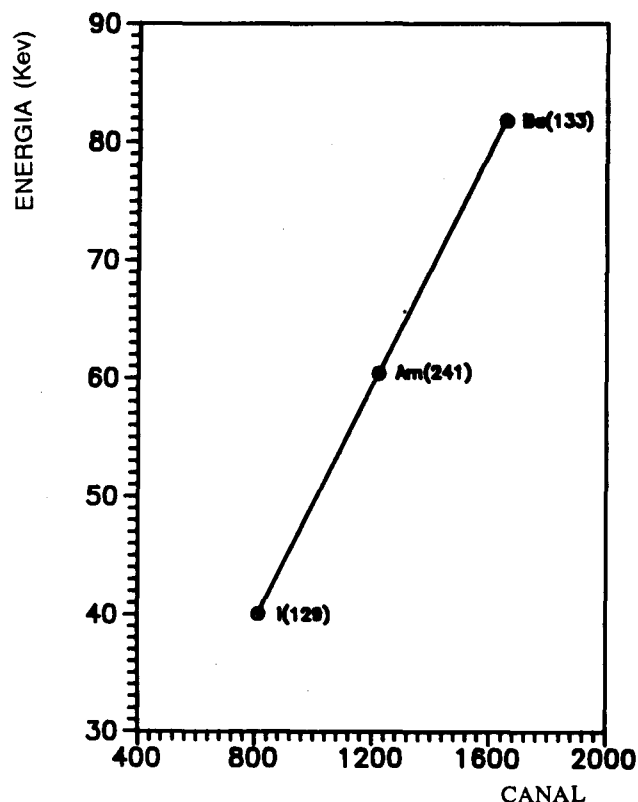


Figura 2 - Curva de calibração - Espectrometria Gama - DIREA.CN

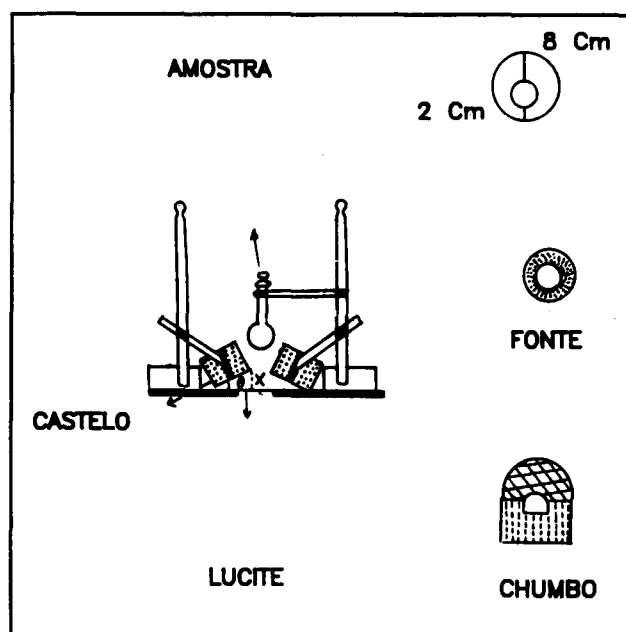


Figura 3 - Sistema de blindagem desenvolvido. A distância X variou-se de 3 a 6 cm.

detetor, acarretando em uma melhor blindagem do sistema de detecção, sem contudo aumentar consideravelmente o diâmetro do castelo.

PARTE EXPERIMENTAL

O uso de uma fonte de ^{75}Se e de um detector de GeHP, permitiu a leitura das raias $K\alpha$ e $K\beta$, listados na Tabela III.

A fonte ao ser empregada na determinação de Hf, W e Bi, apresentava atividade igual a 0.69 mCi, sendo o tempo de contagem igual a 20 minutos.

Com o arranjo experimental descrito na Figura III, uma grande diminuição da taxa de contagem do background foi obtida na região de estudo.

TABELA III - Energia das Raias em Kev.

ELEMENTOS	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\beta_2$
HÁFNIO				
TAB.	55.76	54.58	63.20	64.94
EXP.	55.73	54.59	63.01	64.83
TUNGSTÊNIO				
TAB.	59.31	57.97	67.23	69.09
EXP.	59.55	58.09	67.06	69.26
BISMUTO				
TAB.	77.10	74.80	87.34	89.83
EXP.	77.12	S	S	89.85

S = Superposição dos picos de emissão do chumbo das paredes do castelo, a saber $\text{Pb}(K\alpha_1) = 74.96$ e $\text{Pb}(K\beta_2) = 87.34$ com as raias do Bismuto, $\text{Bi}(K\alpha_2) = 74.80$ e $\text{Bi}(K\beta_1) = 87.34$.

Foram empregadas as soluções dos metais, contidas em um balão de 50.00 ml como porta amostra. Utilizou-se em todas as leituras o mesmo balão, em posição fixa, para submeter cada amostra aos mesmos efeitos de absorção de radiação pelas paredes do balão.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

O emprego de uma fonte radioativa de ^{75}Se na excitação das raias $K\alpha$ e $K\beta$ dos elementos Hf, W e Bi em Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios-X é plenamente viável e apresenta resultados com excelente valor estatístico^{3,5}.

Os espectros destes elementos são apresentados nas Figuras 4, 5 e 6 respectivamente. As energias estão listadas em Kev (10^3ev).

Os gráficos apresentam as raias do chumbo cuja origem vem da excitação do metal pelo bombardeamento das paredes do castelo, pelos fótons- γ provenientes da fonte.

Na Figura 6, as linhas superpostas do Bismuto $\text{Bi}(K\alpha_2)$ com $\text{Pb}(K\alpha_1)$ e $\text{Bi}(K\beta_1)$ com $\text{Pb}(K\beta_2)$, encontram-se assinaladas com um S.

A análise destes elementos, está condicionada a escolha de uma raia apropriada, "limpa", para que se determine área e posição de forma confiável.

Para o Háfênio, as linhas $\text{Hf}(K\alpha_1)$ e $\text{Hf}(K\beta_1)$ apresentam as características necessárias para sua utilização em determinações quantitativas e qualitativas.

O Tungstênio, isoladamente, pode ser determinado a partir do estudo de todas as suas linhas de emissão. Preferencialmente, $\text{W}(K\alpha_1)$ e $\text{W}(K\beta_1)$.

Na análise do Bismuto, em presença de uma fonte de ^{75}Se , apenas a linha $\text{Bi}(K\alpha_1)$ pode ser utilizada devido a forte su-

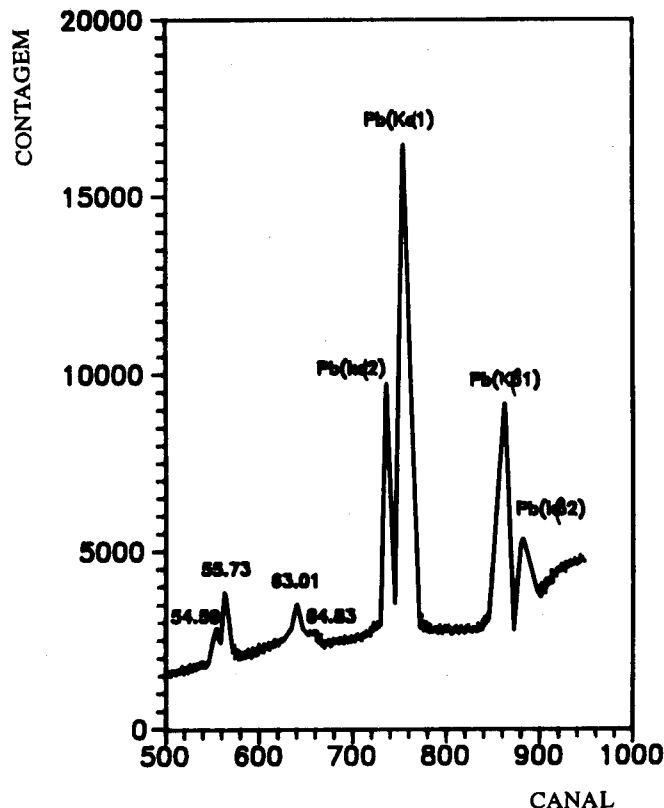


Figura 4 - Háfênio 1%. Energias em Kev. Espectrometria Gama - DIREA.CN

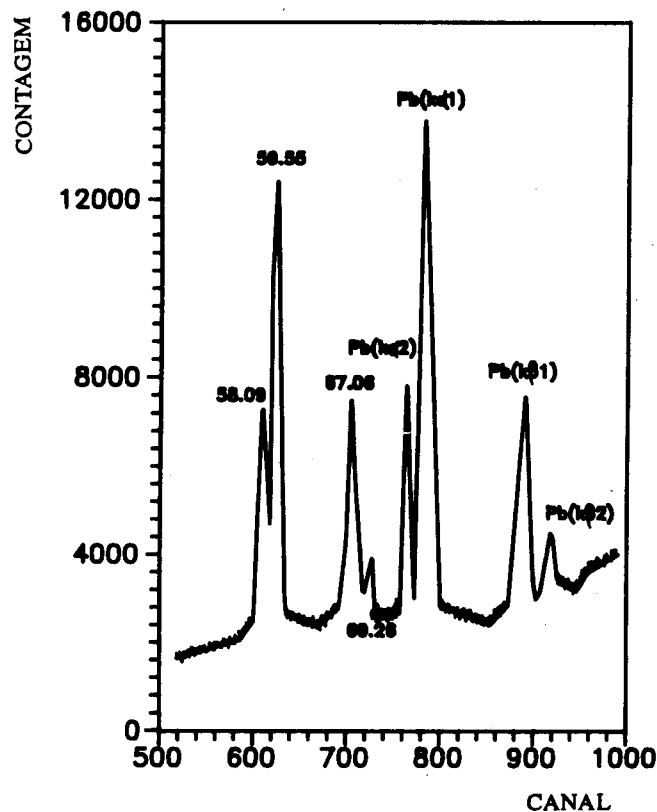


Figura 5 - Tungstênio 9%. Energias em Kev. Espectrometria Gama - DIREA.CN.

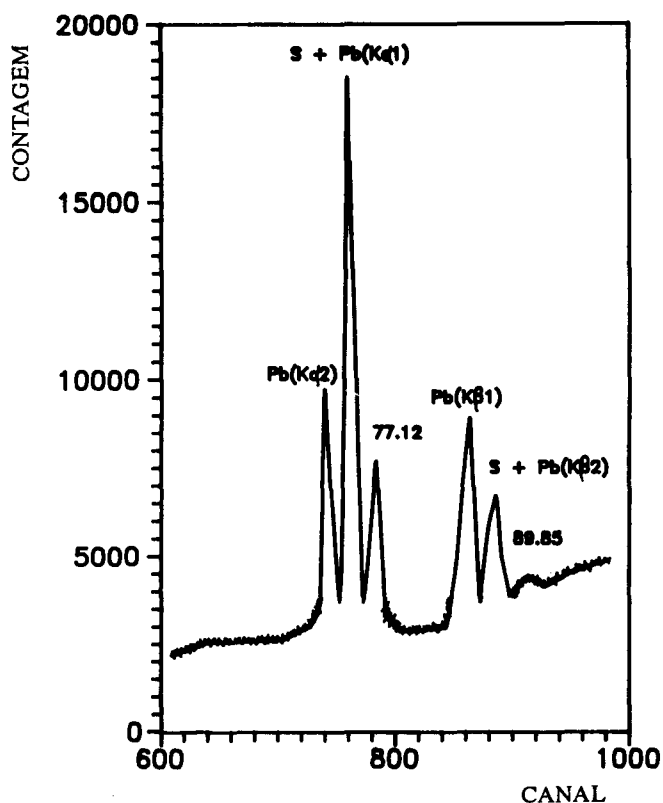


Figura 6 - Bismuto 1%. Energias em Kev - S → superposição de raias Espectrometria Gama - DIREA.CN

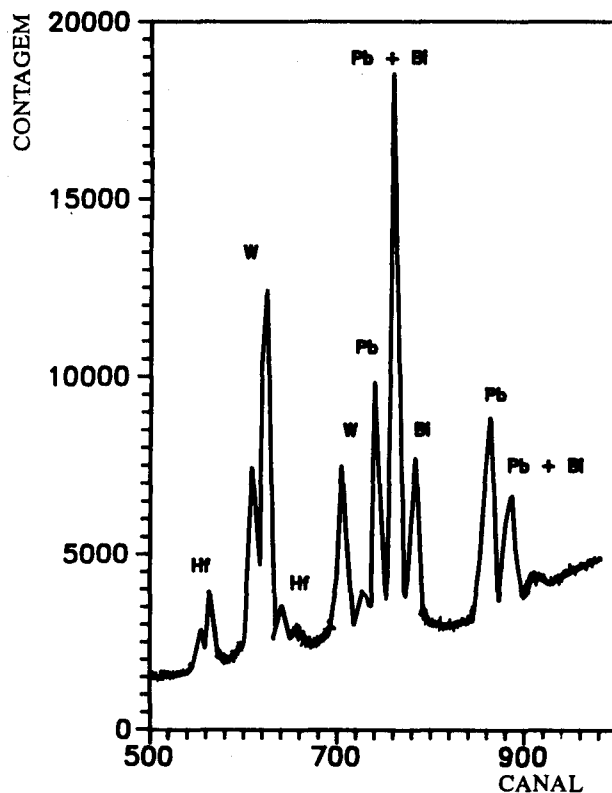


Figura 7 - Análise simultânea dos elementos. Espectrometria Gama - DIREA.CN

perposição que sofre nas demais raias.

O estudo simultâneo dos elementos é possível, uma vez que raias específicas, com boa porcentagem de emissão para cada elemento em questão podem ser tomadas sem superposição. Desta forma, poderiam ser utilizadas para a análise da mistura as raias Hf($K\alpha_1$) para o Háfnio, W($K\alpha_1$) e W($K\beta_1$) para o Tungstênio e Bi($K\alpha_1$) para o Bismuto. A Figura 7 mostra o espectro da mistura das soluções.

A proposição do sistema de blindagem por utilização de duplo castelo, onde a fonte é alojada de forma excêntrica, permitiu baixar suficientemente o background na região de estudo.

O sistema proposto é de simples montagem, necessitando apenas de uma instrumentação de contagem compatível com a análise desejada, podendo ser facilmente realizada.

O arranjo experimental, Figura 3, é de simples manipulação, baixo custo, e de material facilmente acessível a qualquer laboratório.

O uso de fontes com maior atividade abre a perspectiva de se utilizarem amostras sólidas pastilhadas para a análise, otimizando o método.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro do CNPq e a Mirian Paiano, chefe do Reator CNEN - BH pela importante ajuda prestada.

REFERÊNCIAS

1. Mussel, W. N.; *Tese de Mestrado UFMG - BH - 1989.*
2. Hofmann, T.; Hoffmann, P.; Lieser, K. H.; *J. Radioanal. Nuclear Chem.* (1987), **109**, 419.
3. Rachetti, A.; Wegscheider, W.; *Anal. Chim. Acta*, (1986), **188**, 37.
4. Salvador, V. L. R.; Imakuma, K.; *Anal. Chim. Acta*, (1986), **188**, 67.
5. Christensen, L. H.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **188**, 15.
6. Jenkins, R.; *"An Introduction to X-Ray Spectrometry"*, Heyden, London, N. Y Pluine, 1976.
7. Tauhata, L.; Almeida, E. S.; *"Energia Nuclear e suas Aplicações"*, Ministério da Minas e Energia. CNEN - 1984.
8. Sargent - Welch, *Periodic table of the elements*, Scientific Company, Skokie, Illinois.