

# Análise de radioelementos, a níveis de traços, utilizando espectrometria de massa de íons secundários

Ademir Amaral<sup>1,2</sup>, P. Galle<sup>2</sup>, C. Cossonnet<sup>3</sup>, D. Franck<sup>3</sup>, P. Pihet<sup>3</sup>, O. Stéphan<sup>4</sup>, M. Carrier<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal Rural de Pernambuco.

<sup>2</sup>Laboratoire de Biophysique - INSERME - Faculté de Médecine  
8, rue du Général Sarrail, F-94010 - Créteil - France.

<sup>3</sup>Institut de Protection et Sûreté Nucléaire, Département de Protection de la Santé de l'Homme et de Dosimétrie,  
Service de Dosimétrie, IPSN, B.P. n°6, F-92265 - Fontenay-aux-Roses Cedex - France.

<sup>4</sup>Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, UECC, INSTN,  
F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France.

**Resumo** - A espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) permite a detecção rápida de elementos estáveis ou radioativos, bem como o cálculo de seu percentual isotópico. Ademais, essa técnica possibilita a localização de radioisótopos, a níveis de traços, em amostras biológicas. Neste trabalho procurou-se estudar a utilização dessa metodologia na detecção de urânio natural à baixa concentração. Estudos sobre a preparação de amostras e limites de detecção foram também realizados.

**Abstract** - The secondary ion mass spectrometry (SIMS) allows a rapid detection of the elements of the periodic table as well as their isotopic ratio. Besides, this method permits the localization of trace elements in biological samples. In this work the SIMS was used to detect natural uranium at low concentration. The sample preparation and the detection limits have been studied.

## Introdução

A detecção e medida de baixos níveis de radioatividade é do interesse de vários ramos das aplicações nucleares. Especial interesse existe no campo da radioecologia e na monitoração individual de trabalhadores de indústrias nucleares, expostos à riscos de contaminação por actínidos. As metodologias usadas em rotina são baseadas na detecção da radiação ionizante. Em se tratando de emissores beta ou alpha, de meia-vida longa, a metodologia torna-se mais complicada, exigindo uma preparação prévia da amostra e um tempo de contagem geralmente longo. A redução do tempo de detecção e medida é objeto de várias pesquisas, principalmente por ser o tempo um fator muito importante em caso de acidentes.

O método de análise de íons secundários através da espectrometria de massa (SIMS) foi desenvolvida na França [1]. Sua aplicação à pesquisa biológica foi primeiramente proposta por P. Galle [2]. Esse método é baseado no bombardeio de uma amostra sólida através de um feixe de íons (tais como Cs<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>), denominado feixe de íons primários. Como resultado desse bombardeio, átomos ou grupos de átomos são liberados em forma de partículas carregadas, denominados assim de íons secundários. Esses são acelerados em direção ao setor eletrostático do aparelho e em seguida direcionados ao setor magnético, onde são analisados segundo a relação m/q (m = massa do íon e q = carga elétrica). O fato de analisar massa

faz com que esse método não dependa da probabilidade de decaimento do elemento em análise, o que representa uma vantagem com relação aos métodos clássicos de detecção radioativa; daí o interesse de sua aplicação na pesquisa biológica. Entretanto, uma desvantagem do SIMS está relacionado ao fato de se tratar de um método destrutivo. Porém, ainda nesse caso, a erosão da amostra no tempo fornece uma informação adicional: o perfil da amostra versus sua profundidade. Por intermédio dessa informação pode-se conhecer como varia a distribuição de um elemento químico com relação à profundidade. Além disso, pode-se fazer com esse estudo o cálculo do percentual isotópico do elemento analisado.

## Metodologia

O desempenho da análise através do SIMS depende das características físico-químicas da amostra, tais como sua espessura e natureza das ligações químicas. Neste estudo, filmes à base do polímero polypyrrole (PPy) foram utilizados como matrizes das amostras. A síntese desses filmes foi realizada segundo trabalho de Carrier et al. [3]. Para a incorporação do radioelemento a ser analisado, os filmes são imersos em solução com quantidade conhecida de urânio. Graças às propriedades de intercâmbio de íons do PPy, ocorre a fixação do urânio ao filme. Após 24 h de imersão os filmes são retirados, secados à temperatura

ambiente e levados para análise num espectrômetro alfa (Eurisyss - França) que utiliza como detector um diodo barreira-superfície. A espectrometria alfa tem dupla função : a verificação do rendimento de incorporação e a utilização como método comparativo. A espectrometria de massa foi realizada utilizando-se um aparelho SIMS modelo IMS 4F (Cameca, França). Esse modelo possui uma resolução em massa ( $m/\Delta m$ ) que pode atingir 15000. O oxigênio ( $O_2^+$ ) foi escolhido para constituir o feixe de íons primários devido sua eletronegatividade. Essa escolha favorece um aumento da taxa de emissão do urânio na forma de íons positivos ( $U^+$ ). A energia do feixe primário foi regulada para 5 keV, bombardeando a amostra numa área de 250  $\mu m$  de diâmetro. Foram estudadas amostras de urânio natural ( $^{239}U = 99,6\%$ ,  $^{235}U = 0,711\%$  e  $^{234}U = 0,00059\%$ ) incorporado em filmes, à base de PPy, de 1  $cm^2$  de área e 0,25  $\mu m$  de espessura.

## Resultados

A Fig. 1 apresenta o perfil em profundidade obtido pelo SIMS de uma amostra de urânio de atividade de 0,75 mBq. Este estudo permitiu, através do chaveamento constante entre as massas dos isótopos 238 e 235 do urânio, a obtenção da relação isotópica  $^{238}U/^{235}U$ , com diferença de 0,5% do valor teórico (139,6).

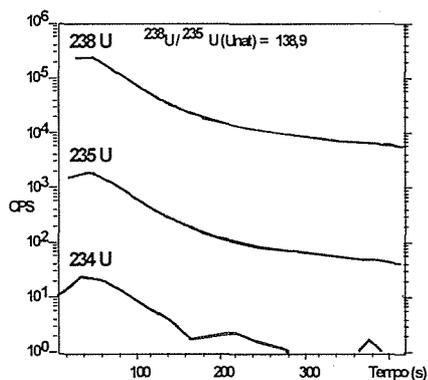


Fig 1 - Variação da concentração de urânio numa amostra de 0,75 Bq/cm<sup>2</sup>.

Ao final do estudo em profundidade, foi feita uma varredura no intervalo de massas que compreendia os isótopos naturais do urânio. O tempo para obtenção desse espectro foi de 1 min. e o resultado é apresentado na figura 2.

## Discussão e Conclusão

A proximidade entre os valores teórico e prático, no cálculo da relação isotópica, indica a possibilidade de utilização da técnica do padrão interno na quantificação das amostras utilizando o método SIMS. Na figura 1

observa-se à presença do  $^{234}U$  que, devido ao seu percentual com relação ao isótopo de  $^{238}U$  (da ordem de  $10^{-4}$ ) em amostras de urânio natural, permite inferir que valores da ordem de  $10^{-7}$  Bq ( $\sim 10^{-11}$  g) de urânio  $^{238}U$  podem ser rapidamente detectáveis por essa técnica.

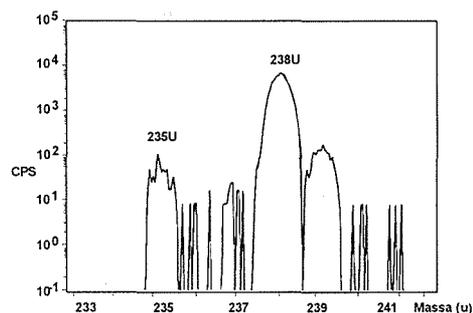


Fig .2 - Espectro de massa, usando SIMS, à partir da amostra com atividade de 0,75 Bq.cm<sup>-2</sup>.

No espectro de massa apresentado acima, além dos picos correspondentes às massas de  $^{235}U$  e  $^{238}U$ , pode-se observar um pico na região correspondente à massa 239 u que, neste caso, refere-se à presença do íon molecular  $HU^+$ . A falta do pico concernente à massa do  $^{234}U$  é explicado devido à taxa de contagem desse radioisótopo, nesse instante, ser inferior à  $10^{-1} s^{-1}$ . Entretanto, a rápida identificação da amostra pelo espectro de massa demonstra bem o potencial do SIMS quando comparado à espectrometria alfa.

A utilização do SIMS oferece novas perspectivas na pesquisa biológica, particularmente no que tange às análises quantitativas envolvendo contaminação interna. Além disso, observou-se que a utilização de filmes à base de PPy, como matriz das amostras, parece ser conveniente. Como etapa seguinte a este trabalho, amostras de urina contendo urânio e plutônio têm sido estudadas no intuito de se estabelecer a utilização do SIMS, como método de rotina, na detecção e medida desses radioisótopos em amostras reais.

## Referências

1. Castaing, R. and Slodzian, G. Microanalyse par émission ionique secondaire. *J. Microscopie*, I, 395-410 (1960).
2. Galle, P. Sur une nouvelle méthode d'analyse cellulaire utilisant le phénomène d'émission ionique secondaire. *Ann. Phy. Biol. Med.*, 84-94 (1970).
3. Carrier, M., Burger, P., Stéphan, O., Frontier, J.P., Trouslard, P. Caractérisation physico-chimiques d'un pyrrole fonctionnalisé par un groupement ammonium quaternaire, électropolymérisé en filme mince. *Analisis*, 22, 471-477 (1995).