

BR 9228285

ISSN 0101-3084



**CNEN/SP**

---

***ipen*** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

ANÁLISES ISOTÓPICAS DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE  
MASSA TERMOIÔNICA

Maurício Hiromitu KAKAZU, Jorge Eduardo de Souza SARKIS e Isabel Moreno  
da Silva SOUZA

IPEN-Pub-340 ,

JULHO/1991

SÃO PAULO

**ANÁLISES ISOTÓPICAS DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA  
TERMOIÔNICA**

**Maurício Hiromitu KAKAZU, Jorge Eduardo de Souza SARKIS e Isabel Moreno da Silva SOUZA**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.20**

**BORON  
MASS SPECTROSCOPY  
IONIZATION**

---

**IPEN - Doc - 4011**

**Aprovado para publicação em 29/05/91.**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

**ANÁLISES ISOTÓPICAS DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE  
MASSA TERMOIÔNICA**

**Maurício Hiromitu KAKAZU, Jorge Eduardo de Souza SARKIS  
e Isabel Moreno da Silva SOUZA**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL**

**RESUMO**

Este trabalho apresenta uma metodologia para análise isotópica de boro pela técnica de espectrometria de massa termoiônica por meio da medida de intensidade do íon  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  em amostras de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}^0$  e  $\text{B}_4\text{C}$ . As amostras foram depositadas em filamentos simples de tântalo por diferentes métodos. Para o  $\text{H}_3\text{BO}_3$  foi utilizado a neutralização com  $\text{NaOH}$ ; para o  $\text{B}_4\text{C}$  foi usado o método da fusão alcalina com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e para  $\text{B}^0$  foi usado a dissolução com mistura ácida nítrica-sulfúrica 1:1, seguida de neutralização com  $\text{NaOH}$ . Os resultados de razões isotópicas foram obtidos com a utilização de detetor tipo copo de Faraday com precisão externa de  $\pm 0,4\%$  e exatidão de  $\pm 0,1\%$ , relativo ao  $\text{H}_3\text{BO}_3$  padrão isotópico NBS 951. O fracionamento isotópico foi estudado durante a medida e em função das diferentes formas químicas de deposição.

ISOTOPIC ANALYSIS OF BORON BY THERMAL IONIZATION  
MASS SPECTROMETRY

Maurício Hiromitu KAKAZU, Jorge Eduardo de Souza SARKIS  
and Isabel Moreno da Silva SOUZA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

This paper presents a methodology for isotopic analysis of boron by thermal ionization mass spectrometry technique through the ion intensity measurement of  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  in  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}^0$  and  $\text{B}_4\text{C}$ . The samples were loaded on single tantalum filaments by different methods. In the case of  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , the method of neutralization with NaOH was used. For  $\text{B}_4\text{C}$  the alkaline fusion with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and for  $\text{B}^0$  dissolution with 1:1 nitric sulfuric acid mixture followed by neutralization with NaOH was used. The isotopic ratio measurements were obtained by the use of a Faraday cup detector with external precision of  $\pm 0,4\%$  and accuracy of  $\pm 0,1\%$ , relative to  $\text{H}_3\text{BO}_3$  isotopic standard NBS 951. The effect of isotopic fractionation was studied in function of the time during the analyses and the different chemical forms of deposition.

## 1. INTRODUÇÃO

O boro natural é constituído de dois isótopos, o  $^{10}\text{B}$  e o  $^{11}\text{B}$ , com cerca de 20% e 80% em peso respectivamente (Weast, 1983). Entretanto, segundo Agyei e McMullen (1965), Thode e Macnamara (1948) e Shima (1963), foram observadas diferenças de até 3% na razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  em amostras naturais provenientes de diferentes regiões.

A importância do elemento boro na tecnologia nuclear está vinculado ao fato do isótopo  $^{10}\text{B}$  ser um excelente absorvedor de neutrons (secção de choque de absorção = 3837 barns) (Weast, 1983). Suas principais aplicações nesta área consistem na fabricação de barreiras contra radiação de neutrons, em barras de controle na forma de carbeto de boro (ASTM, 1983), e em detetores de neutrons na forma de boro elementar.

Assim sendo a determinação da composição isotópica do elemento boro nestes materiais é um dos requisitos da maior importância quer sob aspectos econômicos e operacionais em reatores nucleares quer sob o ponto de vista de segurança e proteção radiológica.

Os métodos normalmente empregados para a determinação da composição isotópica do boro baseiam-se na técnica de espectrometria de massa termoiônica quer por meio da medida de íons negativos, como o  $\text{BO}_2^-$  (Duchateau e De Bievre, 1983; Zeiniger e Heumann, 1983), quer por meio da medida de íons positivos, tais como  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  (Agyei e McMullen, 1968; De Bievre e Debus, 1969; Catanzaro et al., 1970) ou  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  (Ramakumar, 1985; Spivack, 1986).

Neste trabalho foram desenvolvidos procedimentos para análise isotópica de boro pela técnica de espectrometria de massa termoiônica por meio da medida de íons positivos do tipo  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  usando amostras de ácido bórico padrão isotópico, carbeto de boro com composição isotópica

do boro natural e boro elementar enriquecido em  $^{10}\text{B}$ . Foram investigados os diversos fatores que afetam a precisão e exatidão das análises isotópicas, tais como a quantidade de boro depositada no filamento, o tempo de análise, o fracionamento isotópico, a forma química e método de deposição das amostras e o arranjo do tipo de filamento.

## 2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA

A técnica de termoionização consiste basicamente na ionização de uma amostra, na forma sólida quando aquecida na superfície de um metal com uma alta função trabalho, como por exemplo tântalo, rênio e platina (Turnbull, 1963). Assim sendo ao depositarmos uma amostra em uma superfície metálica e aquecermos a temperaturas suficientemente elevadas, a emissão de moléculas neutras é também acompanhada por íons positivos, isto é, alguns átomos ou mesmo moléculas irão perder um elétron para a superfície. A relação entre a quantidade de íons produzidos,  $n_+$  e o número de partículas neutras evaporadas,  $n_0$ , pode ser expressa pela equação simplificada de Langmuir e Saha (Duchateau e De Bievre, 1983)

$$\frac{n_+}{n_0} = \exp \left[ \frac{e (W - I)}{KT} \right]$$

onde:

W - Função trabalho da superfície (eV);

I - Potencial de ionização do elemento a ser analisado (eV);

K - Constante de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/ $^{\circ}\text{K}$ );

T - Temperatura da superfície ( $^{\circ}\text{K}$ );

e - Carga do elétron (C).

Como pode ser observado pela equação anterior o fe-

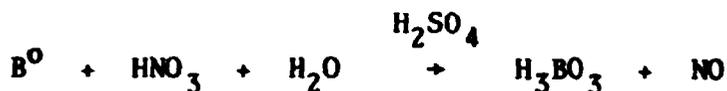
nômeno da termoionização é bastante seletivo já que  $T$  e  $I$  são parâmetros característicos para cada elemento. Portanto deve-se procurar obter para cada elemento a ser analisado um compromisso entre  $W$  e  $I$  de modo a obter-se uma razão  $n_+/n_0$  máxima dentro de um período suficientemente longo para a realização das medidas e de forma que o material não se evapore totalmente antes de se processar a ionização.

No caso específico do boro, as análises isotópicas por meio das medidas de íons  $B^+$ , tornam-se difíceis, uma vez que este elemento possui um potencial de ionização,  $I = 8,29$  eV (Turnbull, 1963), muito maior do que a função trabalho dos materiais normalmente utilizados como filamentos. As funções trabalho destes metais, tais como, Ta, Re, W e Pt, varia na faixa de 4,19 a 5,32 eV (Turnbull, 1963), resultando em uma relação  $n_+/n_0$  extremamente baixa, mesmo a altas temperaturas. Assim sendo, para a análise deste elemento o método mais amplamente empregado consiste na ionização molecular do borato de sódio (Agyei e McMullen, 1968; De Bievre e Debus, 1969; Catanzaro et al, 1970), que pode ser conseguida a temperaturas mais baixas.

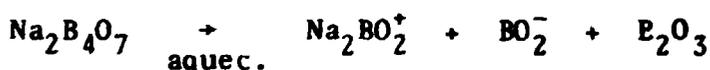
As reações envolvidas no preparo das amostras de  $H_3BO_3$ ,  $B^0$  e  $B_4C$  são indicadas abaixo:



e para o caso do borato de sódio obtido por dissolução do  $B^0$  tem-se:



A possível reação que se processa na fonte de íons na temperatura de análise, segundo Duchateau e De Bievre (1983) é dada por:



A espécie iônica  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  com massas moleculares 88 e 89, correspondendo respectivamente aos isótopos  $^{10}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}$ , é obtida com o emprego de arranjo de filamento triplo de rênio (De Bievre e Debus, 1969), ou com arranjo triplo de tungstênio (Agyei e McMullen, 1968) ou com arranjo simples de tântalo (Catanzaro e outros, 1970).

A presença de isótopos do oxigênio produz uma interferência isobárica na medição do  $^{11}\text{B}$  por meio da formação do íon  $(\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O})^+$ . A correção para esta interferência, segundo De Bievre e Debus (1969), é feita subtraindo-se da intensidade iônica do pico 89 a intensidade iônica do íon interferente, ou seja:

$$\begin{aligned} \text{intensidade iônica } (\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2)^+ &= \text{intensidade iônica} \\ & \text{(pico 89)} - 0,00079 \\ & \times \text{intensidade iônica} \\ & \text{ca } (\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O})^+ \end{aligned}$$

Essa correção normalmente é aplicada em trabalhos que requerem medidas com alta exatidão e precisão, como na certificação de padrões e interpretações geológicas. A aplicação desta correção em análises isotópicas de boro

natural mostram que os resultados sofrem uma alteração de apenas 0,002%.

Entretanto em trabalhos para aplicações na área nuclear esta interferência pode ser considerada desprezível, não sendo necessária a correção.

Um dos principais problemas encontrados na análise isotópica de boro por espectrometria de massa está no efeito do fracionamento isotópico, que consiste na evaporação preferencial dos íons mais leves frente aos mais pesados. Existem meios de minimizar o efeito do fracionamento isotópico, determinando-se os fatores que influenciam este fenômeno. Dois destes fatores controláveis muito conhecidos são os que se referem a quantidade de amostra (Cattanzaro et al., 1970 e De Bievre, 1985) e a forma química da amostra (Moore et al., 1978). Consequentemente foram estudados a influência destes parâmetros, visando garantir uma intensidade de feixe iônico durante um período de tempo suficiente para a análise, e que defina um comportamento reprodutível de fracionamento isotópico e principalmente aumentar a sensibilidade da técnica sem comprometer os resultados da análise.

De Bievre e Debus (1969) apresentam uma metodologia de preparo e certificação de padrão isotópico de boro onde determinam o fator de correção, K, para corrigir o efeito do fracionamento isotópico. Este fator foi determinado pela análise de várias misturas sintéticas com a porcentagem atômica de  $^{10}\text{B}$  variando de 10 a 90%. Segundo os autores, este fator é constante e independe da porcentagem atômica de boro.

Neste trabalho, adotando-se uma metodologia simplificada, fez-se a determinação do fator de correção para o efeito do fracionamento isotópico utilizando-se de medidas de dois padrões isotópicos, um na forma de ácido bó-

rico natural, e outro na forma de boro elementar enriquecido a 96% em  $^{10}\text{B}$ .

Os resultados também podem ser afetados pela presença do nuclídeo  $^{88}\text{Sr}$ , interferindo isobaricamente na massa do  $\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$  mesmo considerando-se que a emissão do estrôncio ocorra a uma temperatura mais alta que a do boro. Assim, por medida de segurança, as análises foram feitas efetuando-se um rigoroso controle da temperatura de análise e monitoração do estrôncio por meio do  $^{86}\text{Sr}$ .

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente procurou-se estabelecer os procedimentos para a análise isotópica por espectrometria de massa estudando-se, os seguintes parâmetros: forma química de deposição, quantidade de boro, a relação B/Na, a temperatura de análise e o fracionamento isotópico do boro, de modo a obter-se um procedimento reprodutivo e a partir deste estudo calcular-se os fatores de correção para o "bias" do espectrômetro de massa.

O procedimento de preparo das amostras a partir do composto carbeto de boro foi baseado no trabalho descrito pela ASTM (1983). Os procedimentos de preparo das amostras a partir do boro elementar e ácido bórico foram desenvolvidos a partir dos métodos descritos por Spitzer e Sites (1963). A técnica foi melhorada pela adição de solução de sacarose 0,01M as soluções de modo a acentuar-se o caráter ácido do ácido bórico (Mikan e Bartusek, 1980), facilitando a reação de formação do borato de sódio.

Neste trabalho, para a análise das amostras procurou-se manter a relação B/Na na faixa de 0,5 a 2 (Catanzaro et al., 1970), de modo a obter-se uma emissão iônica alta e estável.

### 3.1 Equipamento

As medidas foram realizadas usando um espectrômetro de massa termoiônico de focalização simples tipo setor magnético modelo TH-5, fabricado pela Varian Mat, com detetor copo de Faraday e detetor multiplicador de elétrons. A ionização térmica da amostra foi obtida com o uso de fita de tântalo refinada por zona, fabricada pela Rembar Co. com 0,7mm de largura, 0,04mm de espessura e 10mm de comprimento, montado em arranjo de filamento tipo simples.

As medições foram feitas por meio de sistema automatizado, controlando-se a seleção de massas de interesse, atenuações dos sinais analógicos, leitura do sinal em um voltímetro digital, aquisição e processamento de dados feitos por micro-computador de 8 bits, operadas através de programa computacional via interfaceamento. O micro-computador armazena os sinais digitais e processa-os, corrigindo o efeito do decaimento ou crescimento do sinal por meio de programa de interpolação linear, e rejeita dados incorretos até no máximo duas interações, eliminando até 30% dos dados (Kakazu et al., 1986).

### 3.2 Tratamento Químico das Amostras

Todos os procedimentos químicos desenvolvidos neste trabalho tiveram como objetivo a obtenção do composto borato de sódio utilizado na análise isotópica por espectrometria de massa.

#### 3.2.1 Tratamento Químico do Carbeto de Boro para Análise

O carbeto de boro empregado como amostra foi um reagente comercial PA fabricado pela VENTRON.

Este composto é de difícil conversão a tetraborato de sódio e somente é possível por fusão, utilizando-se carbonato de sódio como fundente.

Foram feitas duas suspensões de carbeto de boro em

carbonato de sódio da seguinte forma: pesaram-se cerca de 5mg de carbeto de boro em pó em um tubo de ensaio e adicionou-se 1mL de solução de carbonato de sódio 0,14M; a outra suspensão foi feita pesando-se 5mg de carbeto de boro em pó em um tubo de ensaio e adicionando-se 2mL de carbonato de sódio 0,07M.

### 3.2.2 Tratamento Químico do Boro Elementar para Análise

O boro elementar usado na análise foi um traçador isotópico fabricado pelo Oak Ridge National Laboratories (ORNL), com 96,19% enriquecido em  $^{10}\text{B}$ . O valor de razão isotópica  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  certificado é igual a  $25,25 \pm 1,3\%$ .

O boro elementar também apresenta dificuldade em ser convertido a tetraborato. A sua conversão é feita por fusão alcalina ou por dissolução em mistura ácida nítrica-sulfúrica na proporção 1:1.

Pesaram-se 11mg de boro elementar em bēquer de vidro e adicionaram-se cerca de 10mL de  $\text{HNO}_3$  conc. e 10mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., deixou-se em repouso por uma noite. Resíduos de boro não dissolvidos foram removidos da solução, filtrando-se a solução em papel de filtro e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL, e o volume foi completado com  $\text{H}_2\text{O}$  bi-destilada.

Uma determinação feita posteriormente, por espectrometria de emissão ótica por plasma, resultou em uma concentração de 104 $\mu\text{g}$  de B/mL.

O método de fusão alcalina foi também testado visando a definição do melhor meio de preparo de amostras de boro elementar para análise por espectrometria de massa. Assim sendo, pesaram-se 4mg de  $\text{B}^0$  (ORNL) em tubo de ensaio de vidro, e adicionou-se 1mL de carbonato de sódio 0,1N.

### 3.2.3 Tratamento Químico de Ácido Bórico para Análise

O ácido bórico é facilmente solúvel e sendo assim a preparação das amostras é feita simplesmente por dissolução do ácido bórico em água e neutralização desta solução com hidróxido de sódio.

O ácido bórico usado neste estudo foi um padrão isotópico de boro, NBS 951, certificado pelo National Bureau of Standards (NBS), com composição isotópica de boro natural. O valor de razão isotópica  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  certificado é igual a  $0,2473 \pm 0,08\%$ .

Pesaram-se 90mg de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em um béquer de vidro, dissolveram-se com 20mL de água bidestilada, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100mL, completou-se o volume com água bidestilada. Desta solução retirou-se 1mL e evaporou-se a secura, adicionou-se em sequência, 100 $\mu\text{L}$  de solução de NaOH 0,08M.

### 3.3 Deposição das Amostras

Foram depositadas no filamento de tântalo de um arranjo tipo simples, cerca de 5 $\mu\text{L}$  de cada solução descrita no ítem 3.1, com o auxílio de uma micropipeta calibrada com ponteiras descartáveis.

O filamento foi aquecido por passagem de corrente elétrica de 0,5A durante cerca de 15min., até o depósito apresentar aspecto seco. No caso do ácido bórico e boro elementar foi adicionado também 5 $\mu\text{L}$  de uma solução de sacarose 0,01M. A seguir a corrente foi gradativamente aumentada até a incandescência, cerca de 2,5A; abaixando-se em seguida a corrente a zero, obtendo-se um depósito visualmente perceptível, de cor preta e homogênea.

As amostras depositadas por fusão direta do  $\text{B}_4\text{C}$  com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , foram de cerca de 10 e 20 $\mu\text{g}$  de boro no filamento. No caso do  $\text{B}^0$ , pelo método da fusão direta, foram deposi-

tados 20µg de B no filamento e cerca de 8µg pelo método da dissolução; e para o  $H_3BO_3$ , a quantidade de boro no filamento foi de cerca de 7µg.

### 3.4 Análise

Cada amostra depositada no filamento de tântalo em arranjo tipo simples foi introduzida no espectrômetro de massa e após a obtenção de uma pressão de  $10^{-7}$  Torr na fonte de íons, a análise foi iniciada. A amostra foi aquecida gradualmente com passagem de corrente elétrica controlada, até a obtenção de sinal estável de  $Na_2BO_2^+$  da ordem de  $10^{-13}$  A. Foi feita uma varredura manual na região de massa 86 de modo a monitorar uma possível contaminação isobárica do estrôncio na massa 88. Não havendo sinal na região de massa 86, os picos dos isótopos de boro e as linhas bases foram fixados nos canais da unidade de "salto de pico" e iniciadas as análises. As medidas foram feitas com a utilização de detetores tipo copo de Faraday e multiplicador de elétrons (SEM), obtendo-se razões isotópicas  $^{10}B/^{11}B$  medindo-se em 5 blocos de 24 medidas cada, resultando em um tempo total de medidas de 100 min..

## 4. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A eficiência da técnica de sacarose em análises isotópicas de ácido bórico e boro elementar foi comprovada pela obtenção de medidas com emissões iônicas suficientemente altas, cerca de  $10^{-12}$  A, e estáveis.

As análises de carbeto de boro por fusão direta no filamento mostraram que a técnica é muito simples e rápida, conseguindo-se uma emissão iônica de  $10^{-12}$  A estável.

Para o boro elementar, a técnica de dissolução com mistura ácida possibilitou uma maior facilidade para a obtenção de uma relação B/Na igual a um e para deposição de quantidade de boro de forma controlada.

O método da fusão alcalina para a análise de boro elementar não produziu resultados satisfatórios, devido a dificuldade em se conseguir uma fusão completa pelo procedimento empregado.

Nas tabelas 1, 2, 4 e 5 são apresentados os dados obtidos para o estudo do fracionamento isotópico com a variação do tempo de análise. Nas linhas 3 a 6 são apresentados os valores de razões isotópicas para cada amostra com as respectivas precisões internas. Na linha 7 das tabelas são apresentados os valores médios de cada razão isotópica para cada amostra e as respectivas precisões externas em cada intervalo de tempo. Na coluna 7 são apresentados os valores médios de razão durante os 100 minutos de análise e na coluna 8 são apresentados os fatores de correção para fracionamento isotópico para cada valor médio de razão.

Na tabela 1 são apresentados os dados para 4 amostras de ácido bórico NBS 951, com o uso de detetor copo de Faraday.

As médias de razões isotópicas obtidas tanto para a flutuação de medidas relativas as amostras, dados apresentados nas colunas, quanto para a flutuação de medidas relativas ao tempo de análise, dados apresentados nas linhas, mostram haver homogeneidade de resultados, com precisões internas em torno de  $\pm 0,2\%$  e precisões externas de  $\pm 0,4\%$ .

Estes resultados levam a concluir que não há uma alteração significativa das medidas durante o período de 100 minutos, o que reflete na determinação de um fator de correção para fracionamento isotópico de  $1,0046 \pm 0,02\%$ , constante para qualquer tempo e amostragem. Conclui-se que nas condições estabelecidas, a tomada de dados pode ser realizada dentro deste intervalo de tempo de forma precisa e reprodutiva.

Na tabela 2 são apresentados os dados obtidos para 4 amostras de ácido bórico NBS 951, com o uso de detetor multiplicador de elétrons. As precisões internas para a medida das razões isotópicas ficaram em torno de  $\pm 0,3$  e as externas em torno de  $\pm 0,4\%$ . Neste caso o fator de fracionamento isotópico encontrado foi de 1,016, um fator cerca de 1% maior em relação aquele encontrado para o detetor copo de Faraday. Segundo Catanzaro et al (1970), no multiplicador de elétrons ocorre um significativo fracionamento isotópico. Neste trabalho, este elevado valor encontrado foi atribuído a uma possível degeneração dos dinodos e fuga de corrente do sistema multiplicador de elétrons, como consequência natural de um longo tempo de uso. Entretanto os resultados foram considerados satisfatórios uma vez que o fator encontrado foi reprodutivo para as várias análises.

Os procedimentos acima estabelecidos foram aplicados em 7 análises de rotina, adotando-se o tempo de 20 minutos para a aquisição de dados, com o uso dos detetores Faraday e multiplicador de elétrons. Estes resultados são apresentados na tabela 3. As medidas das razões isotópicas apresentaram precisões internas de  $\pm 0,2$  e  $\pm 0,4\%$  e externas de  $\pm 0,4$  e  $\pm 0,4\%$  respectivamente para ambos os detetores. Comparando-se os resultados médios de razões isotópicas obtidos com aquele certificado pelo NBS para este padrão tem-se uma exatidão de cerca de  $\pm 0,2\%$  e  $\pm 1,2\%$ , respectivamente. As precisões obtidas nas medidas mostram que estas também estão de acordo com os valores obtidos por Shima (1963) e Agyei e McMullen (1968) ou seja, precisões internas e externas de cerca de  $\pm 0,2\%$ .

A tabela 4 mostra os dados obtidos para 4 amostras de boro elementar ORNL, com o uso de detetor copo de Faraday.

A precisão externa de cerca de  $\pm 1\%$  obtida para esta

amostra, aparentemente alta, se deve ao fato da razão isotópica estar extremamente afastada do valor unitário que produz os melhores resultados de análise. Isto pode ser confirmado pelo valor de precisão externa apresentado pelo certificado de análise que é de  $\pm 1,3\%$ , o que mostra a igual qualidade de medidas que o laboratório de referência.

O fator de fracionamento isotópico do boro obtido dentro do período de aquisição de dados de 100 minutos, com uma média final de 1,043 com precisão externa de  $\pm 0,2\%$ , foi praticamente constante durante o tempo investigado.

A tabela 5 mostra os dados obtidos para 4 amostras de boro elementar ORNL, com o uso de detetor multiplicador de elétrons.

As precisões externas para cada grupo de 20 minutos de análise mostram uma variação de  $\pm 0,2$  a  $\pm 1\%$ , indicando haver uma alta dispersão de resultados, devido à deficiência do detetor multiplicador de elétrons, como já foi mencionado, porém ainda assim apresentando resultados dentro do certificado pelo ORNL. O fator para correção do fracionamento isotópico calculado foi de 1,057 com uma precisão externa de  $\pm 7\%$ . Cabe aqui a mesma consideração feita anteriormente para o uso do detetor multiplicador de elétrons para explicar esta baixa precisão em relação ao Faraday.

Foi observado nesta série de medidas que a utilização de um detetor tipo multiplicador de elétrons, embora aumente o limite de detecção em cerca de 50 vezes resulta em uma redução na precisão das medidas, comparado com aquelas obtidas com o detetor copo de Faraday.

A escolha do detetor depende das condições e quantidade de amostras disponível e do tipo do trabalho que se pretende realizar.

A tabela 6 mostra os resultados de análises isotópi-

cas de boro a partir de amostras de boro elementar em condições rotineiras de análise.

As precisões externas das medidas de razões isotópicas ficaram em torno de  $\pm 0,2\%$  e  $\pm 2\%$  obtidas respectivamente com os detetores copo de Faraday e multiplicador de elétrons. A comparação destes resultados com o valor certificado para a razão isotópica apresentou uma exatidão de  $\pm 4\%$  para ambos os detetores.

Os resultados mostram que a técnica de fusão direta foi mais eficiente para amostras de carbeto de boro do que para as amostras de boro elementar

Com relação as amostras de carbeto de boro, por não se dispor de um padrão isotópico na forma química de carbeto de boro, não foi possível fazer a determinação do fator de correção para fracionamento isotópico. Nesse caso, foi feito um estudo da influência da quantidade de amostra depositada no filamento sobre o fracionamento isotópico.

Nas tabelas 7 e 8 são apresentados os dados obtidos para este estudo, com o uso de detetor copo de Faraday. Nas linhas 3 a 5 são apresentados os valores de razão isotópica para cada amostra com as respectivas precisões internas. Na coluna 7 são apresentados os valores médios de razões isotópicas durante os 100 min. de análise.

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para amostras com  $20\mu\text{g}$  de boro no filamento. Como nos demais estudos verifica-se que a precisão interna da análise para cada grupo de 20 minutos de aquisição de dados resultou em cerca de  $\pm 0,04\%$ , o que indica haver uma boa reprodutibilidade ao longo do tempo. A média final da razão isotópica para a série de 3 amostras após o tempo de 100 minutos de análise foi de 0,2498 com precisão externa de  $\pm 0,02\%$ .

A tabela 8 mostra os resultados obtidos para amos-

tras com 10 $\mu$ g de boro no filamento. A média final das razões isotópicas para a série de 2 amostras após o tempo de 100 minutos de análise foi de 0,2504 com precisão externa de  $\pm 0,03\%$ .

Uma comparação destes valores mostra haver uma concordância de cerca de  $\pm 0,2\%$ . Portanto uma variação na quantidade de boro depositada no filamento de cerca de duas vezes praticamente obtém-se os mesmos resultados.

A tabela 9 mostra os resultados de análise isotópica de boro em sete amostras de carbetto de boro realizadas segundo o procedimento desenvolvido no estudo anterior, executando-os como análises de rotina.

Os resultados de razão isotópica mostram que obtem-se uma ótima reprodutibilidade, dado por cerca de  $\pm 0,2\%$  precisão externa, uma média final de 0,2501.

A consistência dos resultados encontrados neste trabalho dão validade aos procedimentos desenvolvidos ficando assim estabelecidos os métodos de análise isotópica de boro em diferentes matrizes por meio da técnica de espectrometria de massa termoiônica.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as valiosas sugestões de Noêmia M.P. de Moraes e Helena M. Shihomatsu que contribuíram para a redação deste trabalho, Luiz C.P. Reino pela determinação de boro pela técnica de ICP-emissão ótica e ao trabalho de datilografia de Laurelisa Nolla.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGYEI, E.K. & MCMULLEN, C.E. A study of the isotopic abundance of boron from various sources. Can. J. of Earth Sci., 5:921-27, 1968.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade boron carbide, 1983. (ASTM-C-791-83). In: 1983 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, section 12: nuclear, solar and geothermal energy. V.12.01, p.510-12.
3. CATANZARO, E.J.; CHAMPION, C.E.; GARNER, E.L.; MARINENKO, G.; SAPPENFIELD, K.M.; SHIELDS, W.R. Standard reference materials: boric acid; isotopic and assay. Standard Reference Materials. Feb. 1970, 60p. (NBS Special Publication 266-17).
4. DE BIEVRE, P. & DEBUS, G.H. Absolute isotopic ratio determination of a natural boron standard. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2:15-23, 1969.
5. DE BIEVRE, P. Isotopic characterization of targets for nuclear measurements at CBNM. Nucl. Instrum. Methods Phys. Research, A 236:617-26, 1985.
6. DUCHATEAU, N.L. & DE BIEVRE, P. Boron isotopic measurements by thermal ionization mass spectrometry using the negative  $BO_2^-$  ion. Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics, 54:280-97, 1983.
7. KAKAZU, M.H.; SATO, K.; DE MORAES, N.M.P.; SHIHOMATSU, H. M.; IYER, S.S. Precisão e exatidão na análise isotópica de urânio com espectrômetro de massa termoiônico - aquisição de dados. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Espectrometria de massa: Anais do 1º Encontro Latino-Americano de Espectrometria de Massas, Rio de Janeiro, 20-21 março de 1986.

8. MARTIN, J.R. & HAYES, J.R. Application of ion exchange to determination of boron. Anal. Chem., 24:182-85, 1952.
9. MIKAN, A. & BARTUSEK, M. The reactions of oligoalcohols with arsenic, arsenous, boric and germanic acids. Collect. Czech. Chem. Commun., 45(10):2645-55, 1980.
10. MOORE, L.J.; HEALD, E.F.; FILLIBEN, J.J. An isotopic fractionation model for the multiple filament thermal ion source. Adv. Mass Spectrom., 7A:448-74, 1978.
11. RAMAKUMAR, K.L.; PARAB, A.R.; KHODADE, P.S.; ALMAULA, A. I.; CHITAMBAR, S.A.; JAIN, H.C. Determination of isotopic composition of boron. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 94(1):53-62, 1985.
12. SHIMA, M. Geochemical study of boron isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 27:911-13, 1963.
13. SPITZER, E.J. & SITES, J.R. Isotopic mass spectrometry of the elements. Dec. 1963. (ORNL-3528).
14. SPIVACK, A.J. & EDMOND, J.M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation. Anal. Chem., 58:31-35, 1986.
15. THODE, H.G.; MACNAMARA, J.; LOSSING, F.P.; COLLINS, C.B. Natural variations in the isotopic content of boron and its chemical atomic weight. J. Amer. Chem. Soc., 70:3008-11, 1948.
16. TURNBULL, A.H. Surface ionisation techniques in mass spectrometry. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Mar. 1963. (AERE-R 4295).
17. WEAST, R.C., ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64 ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 1983.

18. ZEINIGER, H. & HEUMANN, K.G. Boron isotope ratio measurement by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48:377-80, 1983.

TABELA 1. Análise isotópica de boro em ácido bórico padrão NBS 951  
 Detetor copo de Faraday

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$					MÉDIA	FATOR K
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.	100 min.		
1	0,2460 ±2E-4	0,2463 ±4E-4	0,2462 ±6E-4	0,2459 ±3E-4	0,2465 ±4E-4	0,2462 ±2E-4	1,004
2	0,2473 ±1E-4	0,2474 ±1E-4	0,2475 ±1E-4	0,2477 ±4E-4	0,2476 ±2E-4	0,2475 ±2E-4	0,999
3	0,2455 ±5E-4	0,2446 ±1E-4	0,2448 ±2E-4	0,2447 ±9E-4	0,2444 ±9E-4	0,2448 ±4E-4	1,010
4	0,2468 ±1E-4	0,2464 ±5E-4	0,2464 ±7E-4	0,2457 ±1E-4	0,2459 ±3E-4	0,2462 ±4E-4	1,004
MÉDIA	0,2464 ±8E-4	0,2462 ±1E-3	0,2462 ±1E-3	0,2460 ±1E-3	0,2461 ±1E-3	0,2462 ±1E-3	1,0046 ±6E-4

E = potência de dez

TABELA 2. Análise isotópica de boro em ácido bórico padrão NBS 951  
 Detetor multiplicador de elétrons

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$					MÉDIA	FATOR K
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.	100 min.		
1	0,2421 ±2E-4	0,2419 ±2E-4	0,2425 ±2E-4	0,2427 ±2E-4	0,2431 ±3E-4	0,2425 ±5E-4	1,020
2	0,2441 ±1E-4	0,24444 ±4E-5	0,2443 ±2E-4	0,2412 ±1E-4	0,2411 ±3E-4	0,2430 ±2E-3	1,018
3	0,2446 ±4E-4	0,24446 ±8E-5	0,2441 ±1E-4	0,2449 ±1E-4	0,24528 ±2E-5	0,2448 ±3E-4	1,010
4	0,2431 ±1E-4	0,2422 ±1E-4	0,24199 ±9E-5	0,2453 ±2E-4	0,2453 ±2E-4	0,2436 ±2E-3	1,015
<b>MÉDIA</b>	<b>0,243 ±1E-3</b>	<b>0,243 ±1E-3</b>	<b>0,243 ±1E-3</b>	<b>0,244 ±2E-3</b>	<b>0,244 ±2E-3</b>	<b>0,244 ±1E-3</b>	<b>1,016 ±4E-3</b>

TABELA 3. Análise isotópica de boro em ácido bórico padrão NBS 951  
 Detetores copo de Faraday e Multiplicador de elétrons

Detetor Copo de Faraday

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$
1	0,246 ±1E-3
2	0,248 ±1E-4
3	0,2460 ±2E-4
4	0,248 ±2E-3
5	0,2473 ±1E-4
6	0,2455 ±5E-4
7	0,2468 ±1E-4
<b>MÉDIA</b>	<b>0,247</b> <b>±1E-4</b>

Detetor Multiplicador de elétrons

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$
1	0,2461 ±2E-4
2	0,2451 ±2E-4
3	0,2444 ±1E-4
4	0,2442 ±1E-4
5	0,2421 ±2E-4
6	0,24446 ±8E-5
7	0,2431 ±1E-4
<b>MÉDIA</b>	<b>0,244</b> <b>±1E-4</b>

TABELA 4. Análise isotópica de boro em boro elementar ORNL.  
 Detetor copo de Faraday

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$				FATOR K		
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.		100 min.	
	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA		
1	24,08 ±0,02	24,01 ±0,05	24,79 ±0,04	24,09 ±0,06	24,09 ±0,10	24,21 ±0,32	1,043
2	24,225 ±0,002	24,219 ±0,002	24,34 ±0,05	24,32 ±0,05	24,31 ±0,06	24,28 ±0,06	1,040
3	24,201 ±0,006	24,20 ±0,02	24,20 ±0,01	24,21 ±0,02	24,21 ±0,01	24,204 ±0,005	1,043
4	24,15 ±0,10	24,18 ±0,02	24,12 ±0,05	24,24 ±0,10	24,09 ±0,06	24,16 ±0,06	1,045
5	24,15 ±0,07	24,15 ±0,09	24,36 ±0,30	24,21 ±0,09	24,18 ±0,10	24,21 ±0,09	1,043
MÉDIA	24,16 ±0,06	24,15 ±0,08	24,36 ±0,26	24,21 ±0,08	24,18 ±0,09	24,21 ±0,04	1,043 ±0,002

TABELA 5. Análise isotópica de boro em boro elementar ORNL  
 Detetor multiplicador de elétrons

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$					MÉDIA	FATOR K
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.	100 min.		
1	24,57 ±0,18	25,06 ±0,04	25,17 ±0,06	25,27 ±0,06	25,20 ±0,13	25,05 ±0,28	1,008
2	26,17 ±0,20	25,38 ±0,64	24,34 ±0,04	24,84 ±0,49	23,67 ±0,06	24,92 ±0,89	1,013
3	25,99 ±0,04	25,80 ±0,13	25,52 ±0,03	25,38 ±0,04	25,54 ±0,06	25,65 ±0,24	0,984
4	21,87 ±0,02	22,52 ±0,51	22,54 ±0,03	22,52 ±0,03	24,38 ±0,02	22,77 ±0,95	1,109
5	21,91 ±0,09	21,63 ±0,03	21,41 ±0,04	21,20 ±0,04	21,64 ±0,04	21,56 ±0,27	1,171
MÉDIA	24,1 ±2,1	24,0 ±1,9	23,8 ±1,8	23,8 ±1,9	24,1 ±1,5	24,0 ±1,7	1,057 ±0,079

TABELA 6. Análise isotópica de boro em boro elementar ORNL  
Detetores copo de Faraday e multiplicador de elétrons

Detetor copo de Faraday

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$
1	24,08 ±0,02
2	24,22 ±0,04
3	24,20 ±0,006
4	24,15 ±0,12
MÉDIA	24,16 ±0,06

Detetor Multiplicador  
de elétrons

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$
1	24,57 ±0,06
2	22,95 ±0,03
3	24,03 ±0,31
4	25,18 ±0,11
MÉDIA	24,18 ±0,95

TABELA 7. Análise isotópica de boro em carvão de boro PA  
 Detetor copo de Faraday - 20µg

AMOSTRA	10B / 11B				MÉDIA	
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.		100 min.
1	0,25007 ±7E-5	0,24979 ±2E-5	0,2493 ±1E-4	0,24838 ±8E-5	0,2485 ±1E-4	0,2492 ±7E-4
2	0,2495 ±1E-4	0,24968 ±6E-5	0,24958 ±2E-5	0,24957 ±3E-5	0,25045 ±9E-5	0,2498 ±4E-4
3	0,2500 ±1E-4	0,25062 ±5E-5	0,25063 ±3E-5	0,25053 ±3E-5	0,25054 ±3E-5	0,2505 ±3E-4
MÉDIA	0,2498 ±3E-4	0,2500 ±5E-4	0,2498 ±7E-4	0,2495 ±1E-3	0,2498 ±1E-3	0,2498 ±6E-4

TABELA 8. Análise isotópica de boro em carvão de boro PA  
 Detetor copo de Faraday - 10µg

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$				MÉDIA
	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.	
1	0,2509 ±1E-4	0,251 ±2E-3	0,250 ±4E-3	0,249 ±2E-3	0,2483 ±1E-4
2	0,2507 ±1E-4	0,25045 ±9E-5	0,25081 ±6E-5	0,25074 ±7E-5	0,25085 ±6E-5
MÉDIA	0,2508 ±1E-4	0,2507 ±4E-4	0,2504 ±6E-4	0,250 ±1E-3	0,250 ±2E-3
					0,250 ±5E-4

TABELA 9. Análise isotópica de boro em carbeto de boro PA  
 Detetor copo de Faraday

Detetor copo de Faraday

AMOSTRA	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$
1	0,2508 ±1E-4
2	0,2501 ±2E-4
3	0,2498 ±2E-4
4	0,2503 ±1E-4
5	0,25007 ±7E-5
6	0,2495 ±7E-5
7	0,2500 ±1E-4
MÉDIA	0,2501 ±4E-4

