

CNEN/SP**ipen** Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA DO URÂNIO
E SUA DETERMINAÇÃO COM A APLICAÇÃO DA TÉCNICA
DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA
USANDO O TRAÇADOR ENRIQUECIDO COM ^{233}U**

Helena Miho Shihomatsu e Sundaram S. S. Iyer

PUB. B
✓
PUBLIÇÃO IPEN 214

OUTUBRO/1968

SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA DO URÂNIO
E SUA DETERMINAÇÃO COM A APLICAÇÃO DA TÉCNICA
DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA
USANDO O TRAÇADOR ENRIQUECIDO COM ^{233}U**

Helena Miho Shihomatsu e Sundaram S. S. Iyer

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

**ISOTOPE DILUTION
MASS SPECTROSCOPY
ROCKS
THERMIONIC EMISSION
URANIUM 233**

IPEN - Doc - 3084

Aprovado para publicação em 05/09/88.

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

CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA DO URÂNIO E SUA DETERMINAÇÃO COM
A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE
MASSA USANDO O TRAÇADOR ENRIQUECIDO COM ^{233}U

HELENA MIHO SHIHOMATSU e SUNDARAM S.S.IYER

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, detalhes experimentais da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) empregando o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U para determinação de urânio em amostras geológicas na faixa de concentração de 50-1500 ppm. Para este fim, realizou-se estudo da emissão termoiônica do urânio no filamento de rênio com arranjos simples plano, simples barco e duplo para análise isotópica de urânio por espectrometria de massa e, estabeleceu-se procedimentos de dissolução e separação química de urânio.

Os resultados experimentais de urânio determinados pela técnica de DIEM com traçador ^{233}U apresentaram precisão e exatidão de 0,5% e 1%, respectivamente.

Discute-se a importância da amostragem na determinação precisa de urânio em amostra de rocha, onde este está distribuído heterogeneamente.

THERMOIONIC EMISSION CHARACTERISTICS OF URANIUM WITH APPLICATION
TO ITS DETERMINATION BY MSID TECHNIQUE USING ^{233}U TRACER

ABSTRACT

Experimental details of the uranium determination in geological samples (50-1500 ppm range) by mass spectrometric isotope dilution technique (MSID) employing ^{233}U tracer are presented. For this purpose the thermoionic emission characteristics of uranium in various filament arrangements like simple plane, filament boat, double, are studied and the most efficient one selected for the isotope dilution analysis. The various experimental procedures involved in the MSID like sample

dissolution, chemical separation and mass spectrometric analysis are developed and optimised.

The experimental results on the uranium determination by MSID with ^{233}U tracer yielded precision and accuracy of 0,5% and 1% respectively. The importance of the sampling in the precise and accuracy determination of uranium in geological samples, where it is heterogeneously distributed, is discussed.

I. INTRODUÇÃO

A diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) é a única técnica a oferecer alta sensibilidade e liberdade do efeito matriz nas determinações precisa e exata de elementos como urânio em nível de traços em materiais geológicos. O traçador isotópico geralmente empregado na determinação de urânio nesta técnica para amostras geológicas é o enriquecido em ^{235}U . Entretanto, para matrizes complexas, tal como as soluções altamente radioativas provenientes de combustíveis nucleares irradiados, De Bièvre et al (1979) recomendam o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U devido a sua ausência nas reações nucleares de fissão. Cabe ressaltar que isto elimina conseqüentemente a necessidade de determinar separadamente a composição isotópica do urânio na amostra. O emprego do traçador ^{235}U nas amostras geológicas requer entre outras a medida da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ que segundo Chen et al (1981) este valor é constante e está dentro da precisão da análise. Mas esta constatação não pode ser adotada para minérios de urânio de Oklo (Boyer et al, 1975), Gabão, onde houve uma grande variação desta razão isotópica, devido ao funcionamento do reator nuclear natural. Assim o emprego do traçador isotópico enriquecido em ^{235}U requer pelo menos uma determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra. Por outro lado, ao usar o traçador enriquecido em ^{233}U para amostras geológicas observa-se que além de não necessitar da análise da composição isotópica da amostra, este simplifica a equação empregada no cálculo da concentração do urânio pela técnica de DIEM.

Este trabalho apresenta detalhadamente os procedimentos experimentais envolvidos na escolha do arranjo de filamento com a melhor emissão termoiônica de urânio e, na determinação do urânio em amostras de rochas e minérios com aplicação da técnica de DIEM empregando o tra

gador isotópico enriquecido em ^{235}U .

A precisão e a exatidão dos valores obtidos nas amostras são discutidos baseando-se nos valores obtidos pela técnica de DIEM usando o traçador ^{235}U e por outros métodos analíticos.

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II.1. Espectrometria de Massa Termoiónica

Os princípios básicos envolvidos nos espectrômetros de massa incluem a formação, aceleração, separação, coleção e medidas dos feixes de íons.

Nos espectrômetros de massa por termoionização a formação de íons ocorre pela evaporação térmica dos átomos da amostra depositada em um filamento e subsequente ionização. Esses íons são posteriormente acelerados por um campo elétrico, e separados por um campo magnético de acordo com a razão massa/carga dos íons. A seguir, o resultado da interação dos feixes de íons separados com o detetor é transformado em corrente elétrica, que por sua vez é amplificada e registrada.

A espectrometria de massa é empregada nas determinações precisas de abundâncias isotópicas e concentrações a níveis de traços, neste último caso com o auxílio da técnica de diluição isotópica.

Atualmente, no ciclo do combustível nuclear a espectrometria de massa por termoionização é universalmente empregada nas determinações precisa e exata da composição isotópica e da concentração dos actínídeos, onde se enquadram os elementos físseis e férteis; e dos lantanídeos, onde se encontram os produtos de fissão estáveis. Outros elementos de interesse nuclear cuja composição isotópica e concentração podem ser determinadas por esta técnica são: boro, cádmio e lítio.

II.1.1. Mecanismo de Termoionização

A termoionização baseia-se na produção de íons de uma amostra depositada sobre um filamento de metal com alta função trabalho. Quando um sólido é aquecido nestas condições uma fração das moléculas e átomos é evaporada, e conseqüentemente ionizada com a perda de elétrons para a superfície. A relação da temperatura $T(K)$ da superfície com a razão de íons positivos (n^+) e neutros (n^0) é dada pela equação

de Saha - Langmuir (Elliot, 1963; Stevens, 1964; Kiser, 1965).

$$\frac{n^+}{n^0} = A \exp - \frac{(I - \phi) e}{k T} \quad \text{II.1}$$

onde:

- n^+ / n^0 = razão dos íons positivos e neutros;
- e = carga eletrônica;
- k = constante de gás de Boltzman;
- T = temperatura absoluta;
- I = potencial de ionização da molécula ou átomo;
- ϕ = função trabalho da superfície; e
- A = constante de proporcionalidade.

A eficiência de ionização, de acordo com a equação II.1, depende do compromisso entre a função trabalho da superfície (ϕ) e o potencial de ionização (I). Assim, a eficiência da produção de íons positivos será maior quando $\phi > I$. Para o caso contrário a eficiência pode ser melhorada aumentando a temperatura da superfície, que na maioria dos casos leva a perda grande de amostra e instabilidade dos feixes de íons positivos, ou com a adição de agentes redutores dos íons óxidos. Assim, os fatores a serem considerados na otimização do processo de emissão dos íons positivos nas análises isotópicas por espectrometria de massa termoiónica são:

1. material do filamento, e
2. arranjo do filamento

II.1.1.1. Material do filamento

O material ideal para o filamento deve apresentar, além de alta função trabalho, outras características importantes tais como: alto grau de pureza, para minimizar as contaminações; insolubilidade nos solventes normalmente utilizados na preparação de amostra (por exemplo ácido nítrico); alto ponto de fusão; facilidade de manuseio e baixo custo. A tabela II.1. apresenta os valores de função trabalho (ϕ), ponto de fusão e resistência ao ácido nítrico da platina, tântalo, tungstênio e rênio, os quais são os materiais de filamento mais comu

mente empregados.

Tabela II.1. Propriedades Física e Química dos Materiais de Filamento (Tyrrell, 1978).

| FILAMENTO | FUNÇÃO TRABALHO ϕ (eV) | PONTO DE FUSÃO (K) | RESISTÊNCIA AO ÁCIDO NÍTRICO |
|-----------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Pt | 5,36 | 1769 | insolúvel |
| Ta | 4,19 | 2996 | insolúvel |
| W | 4,52 | 3410 | pouco solúvel |
| Re | 5,10 | 3180 | solúvel em ácido concentrado |

Nas análises isotópicas por espectrometria de massa termoiónica, o rênio é o material de filamento mais extensivamente empregado por apresentar as melhores condições físicas, ver Tabela II.1, além de ser um material extremamente puro obtido pela técnica de refinamento por zona. A solubilidade do rênio em ácido nítrico, que é um fator limitante para o seu emprego, pode ser contornada com o uso de soluções diluídas (Tyrrell, 1978).

Outro material de filamento também bastante empregado na espectrometria de massa termoiónica é o tungstênio. Mas, de acordo com Tyrrell (1978), este se torna frágil a temperatura alta.

II.1.1.2. Arranjo de filamento

A produção de emissão de íons positivos na fonte por termoionização pode ser obtida com dois tipos de arranjos:

- A) Ionização em filamento simples, onde a evaporação e a ionização dos átomos ou moléculas ocorrem na mesma superfície, e
- B) Ionização em filamento múltiplo, onde a evaporação e a ionização dos átomos ou moléculas ocorrem em superfícies independentes.

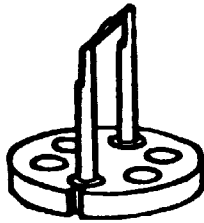
Na ionização em filamento múltiplo os filamentos podem assumir duas geometrias: filamento duplo e triplo, ver Figura II.1. No filamento triplo (Inghram et al, 1953; Mathews, 1978) a amostra é depositada em um ou ambos os filamentos laterais, ficando o filamento central para a ionização. Assim, no arranjo de filamento múltiplo, os átomos ou moléculas da amostra depositada sofrem um processo inicial de evaporação e posterior ionização, a partir de um outro filamento aquecido a uma temperatura mais alta. A vantagem destes arranjos é o controle independente da temperatura de evaporação e ionização, que possibilita análises das amostras cuja ionização ocorre em temperatura maior que a de evaporação.

Na ionização de superfície com arranjo de filamento simples os átomos ou moléculas da amostra sofrem um processo de evaporação e ionização simultaneamente, ver Figura II.1. Este tipo de arranjo é utilizado nas análises isotópicas de elemento cuja razão entre o potencial de ionização e temperatura de evaporação é pequena ($I/T \ll 1$). As vantagens no emprego do arranjo de filamento simples são: a facilidade na sua montagem e um custo inferior ao do filamento múltiplo.

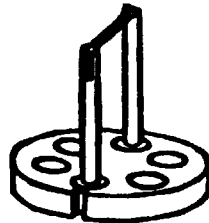
Na análise isotópica de amostra de urânio a nível de traços realizada com o arranjo de filamento simples, observa-se emissão termiônica quase exclusiva de íons oxidados (Studier et al, 1962). As medidas de abundâncias isotópicas considerando esses íons podem resultar valores imprecisos devido à instabilidade dos feixes iônicos e a incerteza na correção pela presença do oxigênio.

Com a finalidade de diminuir a produção de íons UO^+ e UO_2^+ para obtenção de feixes U^+ em filamento simples com intensidade e estabilidade adequadas, foram desenvolvidas várias técnicas de deposição e geometria neste tipo de arranjo. (Mchugh, 1969; Carter et al, 1975; Smith et al, 1979; Mckown et al, 1981; Smith et al, 1981).

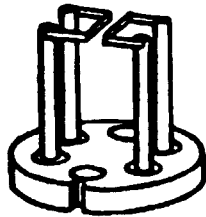
Para reduzir os íons oxidados de urânio em filamento de urânio simples tipo barco, Fenner (1964) introduziu quantidades conhecidas de hidrogênio e oxigênio durante a análise, e conseguiu aumentar a produção de íons metálicos para uma ordem de grandeza de três vezes. A explicação deste aumento é dada pela redução do nitrato de urânio a uma forma química onde os íons metálicos são mais facilmente produzidos e, pelo aumento da função trabalho da superfície causado pela oxidação de



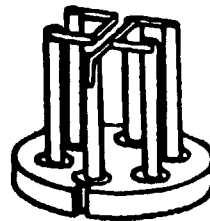
FILAMENTO SIMPLES
TIPO V



FILAMENTO SIMPLES
TIPO PLANO



FILAMENTO DUPLO



FILAMENTO TRIPLO

FIGURA II.1 - TIPOS DE ARRANJOS DE FILAMENTO

rênio.

Arden et al (1974) estudando a emissão positiva de íons metálicos em filamento de rênio simples tipo barco, com depósito de uma pequena quantidade de suspensão coloidal de grafita sobre a amostra de urânio em meio fosfórico, obteve para uma amostra de 10^{-8} gramas de urânio uma corrente de íons U^+ estável da ordem de 10^{-13} A durante várias horas e com temperatura do filamento entre 1500 a 1600°C.

Por outro lado, Baldock (1966) e o grupo de pesquisadores da National Bureau of Standards (1970) realizando estudos da emissão termoiônica de íons U^+ no mesmo tipo de arranjo de filamento, mas sem adição de agentes redutores sobre a amostra, constataram que o comportamento da emissão termoiônica de íons U^+ neste filamento é semelhante ao do processo de emissão observado no filamento triplo.

Kakazu (1980) em nosso laboratório, estudando a influenciado tipo de deposição e do efeito do agente redutor na emissão termoiônica de urânio no filamento de rênio simples plano, obteve melhores resultados com o urânio em meio nítrico e com a aplicação de suspensão coloidal de grafita.

Recentemente, vários pesquisadores (Carter et al, 1975; Smith et al, 1979; Carter et al, 1980; Mckown et al, 1981) verificaram um aumento na eficiência de ionização de urânio e plutônio, quando estes são retidos em grão de resina e depositados no filamento de rênio. Concluíram, também que com esta técnica de deposição o arranjo de filamento "V", empregado por apresentar condição óptica ideal para os íons, pode ser substituído pelo arranjo de filamento simples uma vez que não há possibilidade da amostra escoar ao longo do filamento. Esta técnica permite analisar amostras da ordem de nanogramas apresentando assim, grande aplicação na área de salvaguarda.

Smith et al (1981) estudaram a influência da adição do pó de rênio e solução de sacarose em água no filamento de rênio tipo "V" para aumentar a emissão de urânio e plutônio e reduzir o fracionamento isotópico.

Devido à variedade de estudos referentes à emissão termoiônica do urânio, diferenciados tanto pela forma química do urânio na deposição como pela geometria do arranjo de filamento, propomos estudar a

emissão de íons U^+ nos arranjos de filamentos simples plano, simples barco e duplo, mantendo a mesma forma química de urânio na deposição. A forma química de urânio adotada, neste trabalho, é a descrita por Kakazu (1980) uma vez que foi desenvolvido em nosso laboratório.

II.2. Técnica de Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa Termoiônica

A técnica de diluição isotópica consiste em adicionar à amostra uma quantidade conhecida de um traçador de composição isotópica relativa diferente daquela encontrada na amostra. Determina-se a concentração do elemento na amostra pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa termoiônica (DIEM) a partir das medidas da razão isotópica desse elemento, antes e após a adição do traçador.

As vantagens da técnica de diluição isotópica são a alta sensibilidade para um grande número de elementos, a seletividade e a capacidade de ser empregada num intervalo grande de concentração e a não necessidade de uma separação química quantitativa.

As etapas básicas envolvidas no procedimento de análise por diluição isotópica são:

- A) Preparação e calibração do traçador isotópico;
- B) Adição de uma alíquota da solução do traçador isotópico de concentração conhecida à amostra. As alíquotas devem ser tomadas em função de peso, uma vez que são mais precisas do que em função de volume;
- C) Dissolução da mistura contendo uma alíquota da solução do traçador isotópico e da amostra, troca química e isotópica;
- D) Separação química dos elementos de interesse;
- E) Deposição das amostras para análise;
- F) Medida das razões isotópicas e cálculo da concentração do elemento.

A equação utilizada neste trabalho para calcular a concentração do urânio na amostra pela técnica de DIEM tendo como traçador isotópico o urânio enriquecido em ^{233}U , é dada por:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(233)_T}{(238)_A} \left[\frac{1 - (R_{3/8})_M \cdot (R_{8/3})_T}{(R_{3/8})_M - (R_{3/8})_A} \right] \quad \text{II.2}$$

onde:

- C_A, C_T = concentrações do urânio total das soluções amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (gU/g sol.);
- m_A, m_T = massas das alíquotas da amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- M_A, M_T = massas atômicas do urânio total na amostra e no traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- $(238)_A$ = porcentagem atômica do ^{238}U na amostra;
- $(233)_T$ = porcentagem atômica do ^{233}U no traçador ^{233}U ;
- $(R_{8/3})_T$ = razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U ; e
- $(R_{3/8})_A, (R_{3/8})_M$ = razões isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra e mistura, respectivamente.

A equação acima mostra que a precisão na determinação da concentração do urânio nas amostras depende principalmente das precisões do valor da concentração de urânio no traçador e das medidas de razões isotópicas.

Recomenda-se que a concentração da solução do traçador seja determinada pela técnica de DIEM, uma vez que esta apresenta uma boa precisão. Nesta calibração é vital empregar um padrão do elemento altamente purificado e calibrado ou um composto de composição química bem definida. Neste trabalho empregamos o padrão de urânio natural da National Bureau of Standards denominada NBSU-950^a para calibrar a solução do traçador isotópico enriquecido em ^{233}U .

A equação empregada no cálculo da concentração do urânio na solução do traçador ^{233}U é dada por:

$$C_T = C_P \frac{m_P}{m_T} \frac{M_T}{M_P} \frac{(238)_P}{(233)_T} \left[\frac{1 - (R_{8/3})_M \cdot (R_{3/8})_P}{(R_{8/3})_M - (R_{8/3})_T} \right] \quad \text{II.3}$$

onde:

| | |
|----------------------------|---|
| C_T, C_P | = concentrações do urânio total nas soluções do traçador ^{233}U e do padrão, respectivamente (gU/g sol.); |
| m_T, m_P | = massas das alíquotas nas soluções traçador ^{233}U e do padrão, respectivamente (g); |
| M_T, M_P | = massas atômicas do urânio total no traçador ^{233}U e no padrão, respectivamente (g); |
| $(238)_P$ | = porcentagem atômica do ^{238}U no padrão; |
| $(233)_T$ | = porcentagem atômica do ^{233}U no traçador ^{233}U ; |
| $(R_{3/8})_P$ | = razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ no padrão; e |
| $(R_{8/3})_T, (R_{8/3})_M$ | = razões isotópicas $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U e na mistura, respectivamente. |

Uma etapa importante do procedimento de análise por diluição isotópica é a troca isotópica. A troca isotópica consiste em submeter a mistura (amostra e traçador) à etapa vigorosa de oxidação e redução para que todos os isótopos do elemento de interesse estejam no mesmo estado de valência e de complexação.

A precisão da técnica é afetada pelos erros já mencionados acima e também por erros instrumentais e sistemáticos.

O erro instrumental, conforme a análise da equação II.2 e II.3, está relacionado com as medidas das razões isotópicas da mistura, além dos erros das pesagens da amostra e do traçador. Por razões de ordem instrumental obtêm-se medidas precisas quando R_M é próximo de 1 (Webster, 1956).

As medidas de abundância isotópica por espectrometria de massa termoiónica sofre um erro sistemático devido ao fenômeno inerente à técnica denominado discriminação de massa ou fracionamento isotópico. Este fenômeno ocorre por causa da evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos isótopos mais pesados e é, portanto, extremamente dependente da temperatura de análise e da massa relativa dos isótopos. O fator para corrigir o efeito de discriminação de massa pode ser determinado usando a técnica de normalização isotópica (Long et al, 1974; Moore et al, 1974), quando o elemento possui outros isótopos cujas ra-

zões são bem conhecidas (caso do estrôncio, do neodímio, do gadolínio, etc.). Nos casos em que não existe a possibilidade de normalização, são usados padrões isotópicos precisamente conhecidos (Ridley et al, 1965; Moraes, 1978). Por exemplo, nas medidas de razões isotópicas de urânio é usado o padrão da National Bureau of Standards NBSU-500. O fator de correção é determinado experimentalmente e aplicado aos valores medidos das razões isotópicas do elemento. Por outro lado Webster (1956) e Michiels and De Bièvre (1983) concluíram em seus trabalhos que a influência do fracionamento isotópico nos resultados obtidos pela técnica de DIEM é desprezível, quando a solução do traçador é calibrada pela mesma técnica.

A precisão total da técnica de DIEM é da ordem de 0,5% em operação de rotina (Fudge, 1978).

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Espectrômetro de Massa TH-5

As análises isotópicas foram realizadas no espectrômetro de massa termoiônico modelo TH-5, da Varian Mat, projetado e construído especialmente para determinações precisas de razões isotópicas.

O sistema analisador é do tipo magnético, de focalização simples, tubo espectrométrico de 21,4cm de raio de curvatura e deflexão iônica de 90° , cujo esquema é mostrado na Figura III.1.

A fonte de ionização aceita arranjos de filamento simples e múltiplo, os quais são escolhidos de acordo com o tipo de análise e precisão desejada.

A voltagem de aceleração máxima aplicável aos íons extraídos da região de ionização é de 10 kV com uma estabilidade superior a 2×10^{-5} .

A pressão inicial de análise dada pelo sistema de vácuo do espectrômetro é de 10^{-6} Torr na fonte iônica, e inferior a 10^{-6} Torr tanto no sistema analisador quanto no sistema detetor.

Os detetores disponíveis no espectrômetro TH-5 são o Copo Faraday e o sistema de multiplicador de elétrons de 23 estágios.

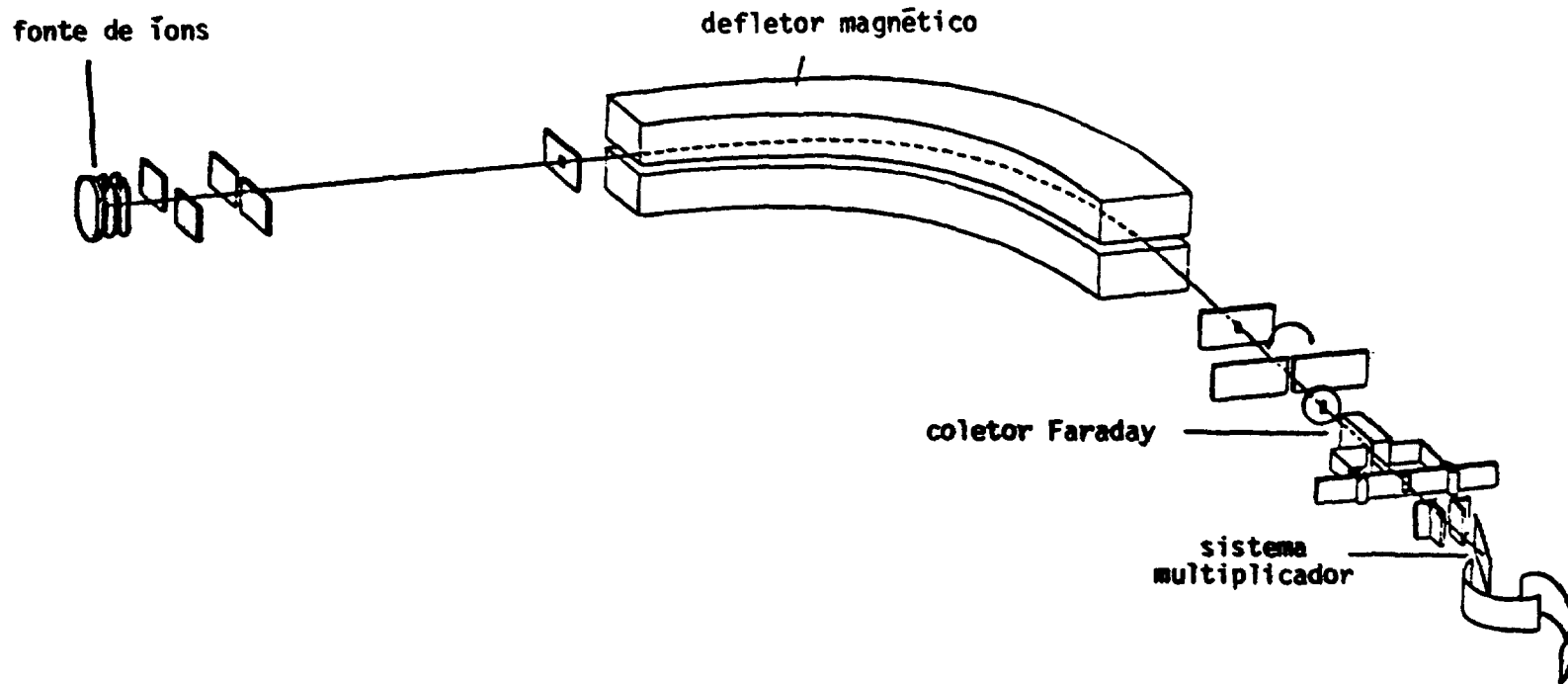


FIGURA III.1. - ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5.

III.2. Sistema de Aquisição e Processamento de Dados

A automatização do espectrômetro de massa foi realizada pelo acoplamento de um microcomputador composto por equipamentos nacionais, e pelo desenvolvimento dos programas de aquisição e processamento de dados e do cálculo da concentração do elemento na amostra e/ou no traçador (Kakazu et al, 1986). A Figura III.2. mostra a interação do espectrômetro de massa com o microcomputador, enquanto que as características das unidades do sistema de aquisição e processamento de dados são apresentadas na Tabela III.1.

O programa de aquisição e processamento de dados das análises isotópicas por espectrometria de massa compreende as seguintes etapas:

1. Entrada de dados da amostra para os comandos.
2. Operação do instrumento visando a focalização dos picos de massa de interesse, e centralização dos picos na altura máxima.
3. Início da aquisição: as intensidades iônicas enviadas ao detector são convertidas em tensões e posteriormente em sinais digitais através do voltímetro, que os envia ao microcomputador para serem processados.
4. Medidas das razões isotópicas estipuladas através do método da interpolação alternada para a correção da variação linear do sinal (ver Apêndice 1).
5. Cálculo da média das razões isotópicas com os respectivos desvios padrão ($1,5 \sigma$), das porcentagens atômicas e porcentagens em peso dos isótopos.
6. Impressão dos dados calculados na etapa 5.
(o número de repetições estipuladas na etapa 1 indicará quantas vezes as etapas de 2 a 5 serão repetidas).
7. Cálculo e impressão da média das médias das razões isotópicas obtidas na etapa 5 com os respectivos desvios padrões, porcentagens atômicas e porcentagens em peso.

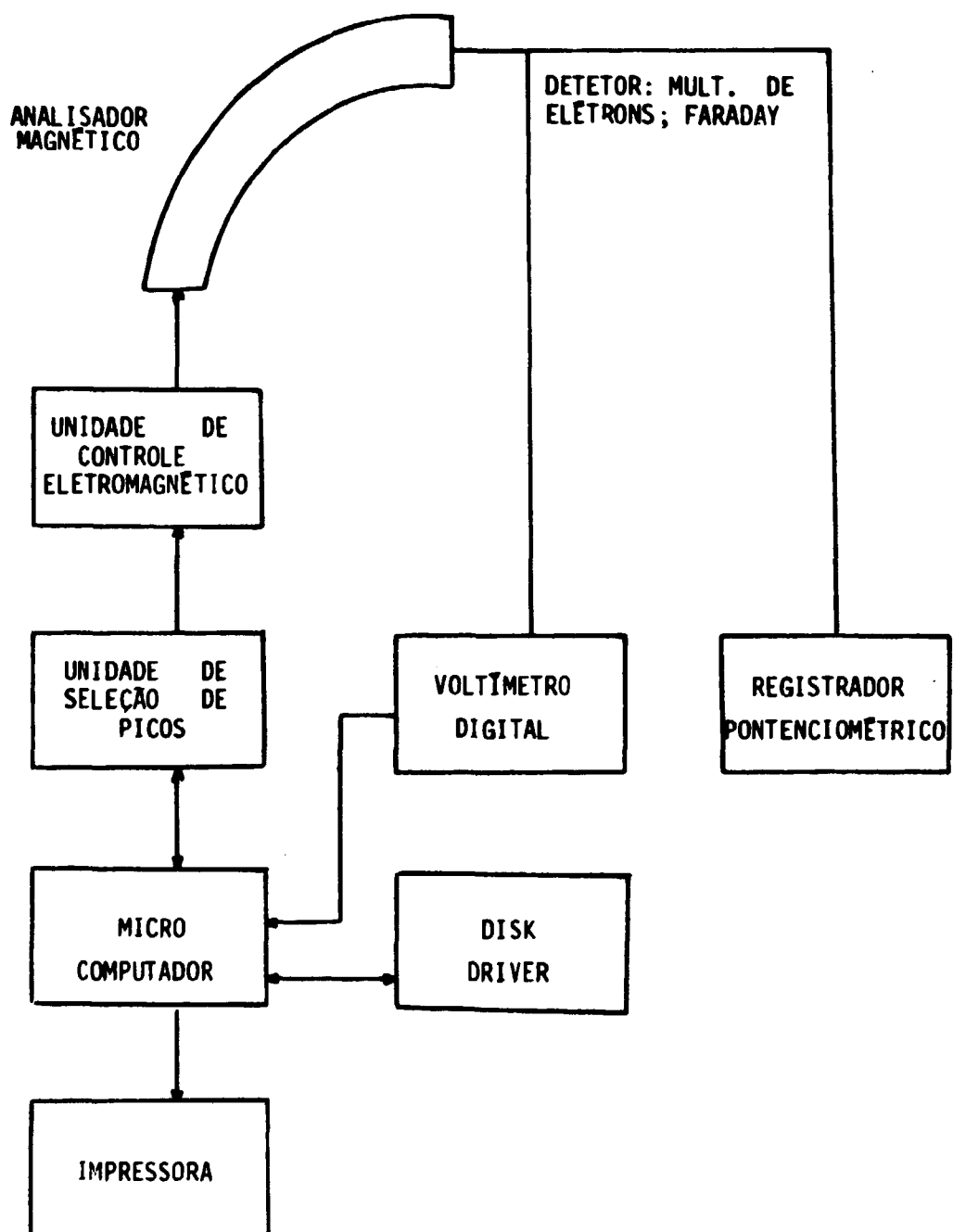


FIGURA III.2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA INTERAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM O MICROCOMPUTADOR.

Tabela III.1. - Unidades e Características do Sistema de Aquisição e Processamento de Dados

| UNIDADE | CARACTERÍSTICA |
|--------------------------|---|
| UNIDADE SELETORA DE PICO | <ul style="list-style-type: none"> - capacidade de selecionar 8 picos - seleção contínua de picos - tempo de integração do pico = 1 a 6 segundos - atenuação de saída de sinal controlável - chaveamento automático através de reles - controle manual ou por microcomputador |
| MICROCOMPUTADOR | <ul style="list-style-type: none"> - memória RAM - 48 Kbytes - memória ROM - 12 kbytes - expansão de memória - 32 kbytes - oito conectores para periféricos - linguagem basic |
| MONITOR DE VÍDEO | <ul style="list-style-type: none"> - tela de 24 linhas x 40 colunas - fósforo verde |
| VOLTÍMETRO DIGITAL | <ul style="list-style-type: none"> - 4 1/2 dígitos - usado para a conversão do sinal analógico para digital |
| IMPRESSORA | <ul style="list-style-type: none"> - matriz de pontos 7 x 4 - 132 colunas - 100 caracteres por segundo - di-direcional |
| DISK-DRIVE | <ul style="list-style-type: none"> - disco flexível de 5 1/4" |
| INTERFACE | <ul style="list-style-type: none"> - desenvolvida para enviar sinais de controle de ativação e comutação dos canais pré-selecionados na unidade seletora de picos e receber os sinais provenientes do detetor do espectrometro de massa. |

O diagrama representativo da execução do programa de aquisição e processamento de dados de análises isotópicas é apresentado na Figura III.3 e um exemplo encontra-se no Apêndice 2.

O programa para calcular a concentração do urânio na amostra ou no traçador compreende as seguintes etapas:

- A) Entrada de dados.
- B) Cálculo da concentração de urânio pela técnica de DIEM.
- C) Cálculo do desvio padrão através da propagação de erro na determinação de urânio pela técnica de DIEM.
- D) Entrada da subrotina para exprimir os resultados em número significativo.
- E) Impressão dos resultados.
(o número de repetições estipuladas nas etapa A indicará quantas vezes as etapas de B e D serão repetidas).

O diagrama simplificado do programa para calcular a concentração de um elemento pela técnica de DIEM é apresentado na Figura III.4. e um exemplo encontra-se no Apêndice 2.

III.3. Estudo da Emissão Termoiônica de Urânio

Para o estudo da emissão termoiônica de urânio foram observadas a influência da geometria do filamento e o efeito do agente redutor sobre os íons óxidos de urânio. Desta forma prepararam-se filamentos tipos simples plano, simples barco e duplo com amostra depositada na forma de nitrato de urânio e aplicação de suspensão coloidal de grafita quando necessário. As espécies iônicas investigadas foram: UO_2^+ , UO^+ e U^+ .

A escolha do melhor arranjo de filamento foi de acordo com a reprodutibilidade, estabilidade iônica, precisão, exatidão e tempo de análise.

Os filamentos de urânio foram, antes da deposição da amostra, pré-aquecidos a aproximadamente $1500^{\circ}C$ sob uma pressão de 10^{-6} Torr durante 15 minutos, com a finalidade de eliminar as impurezas (sódio, potássio, etc.) adquiridos na montagem.

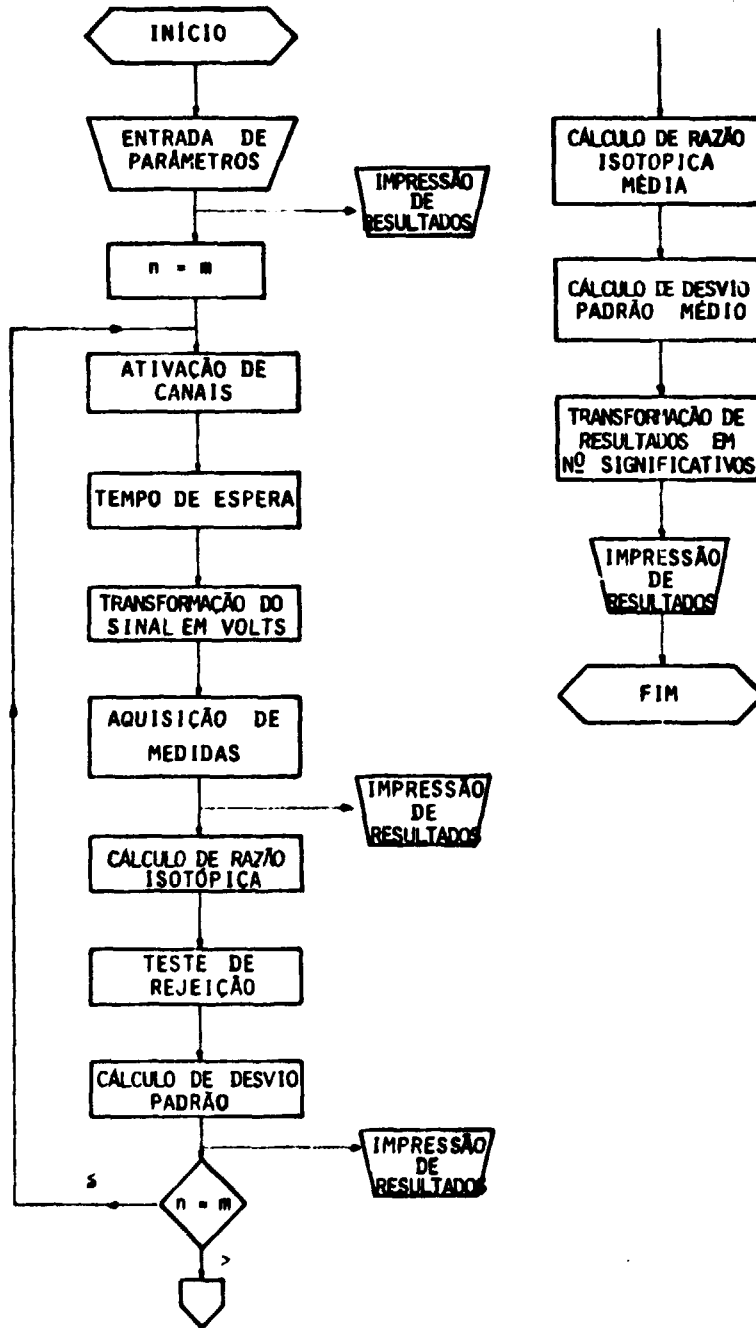


FIGURA III.3 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA EXECUÇÃO DO PROGRAMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS.

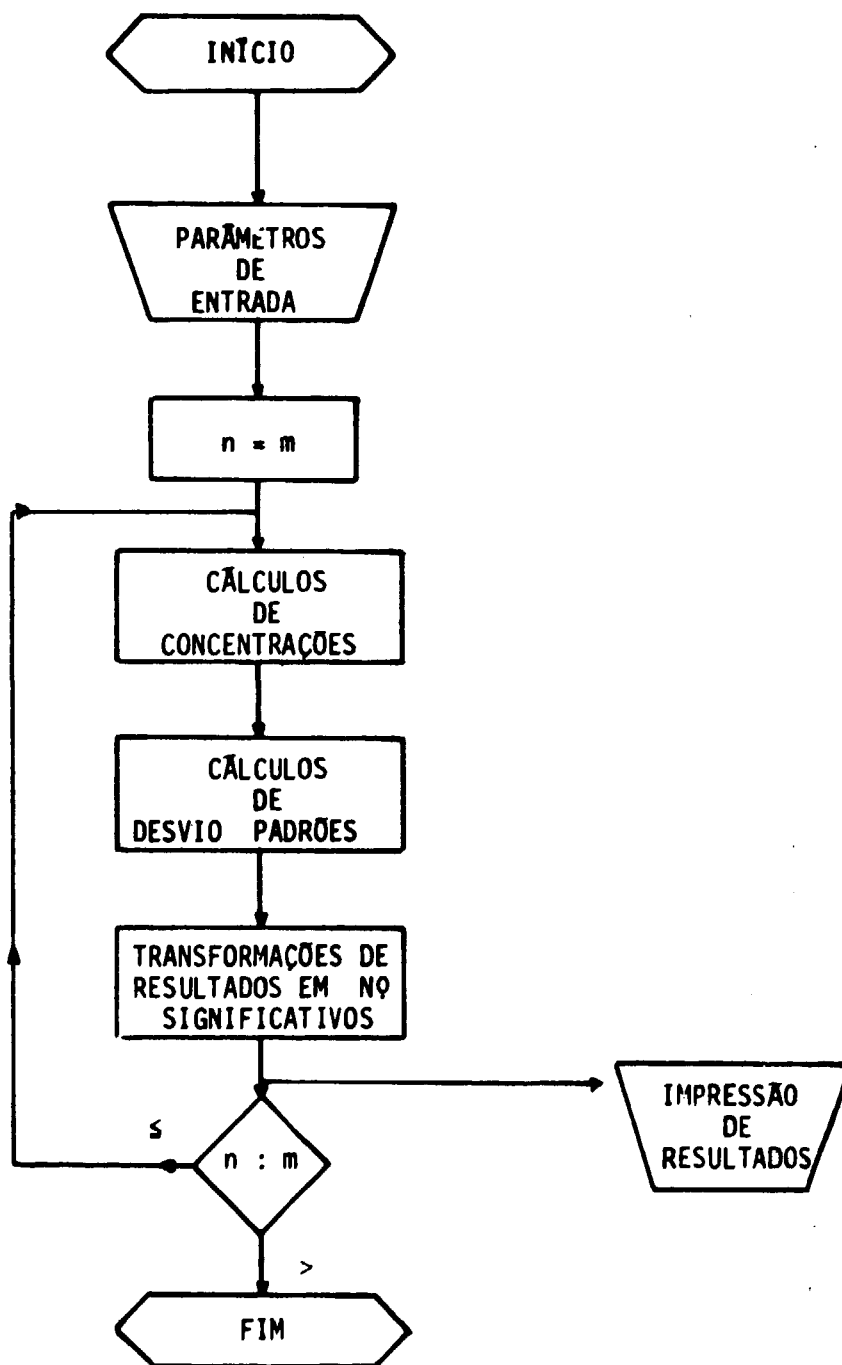


FIGURA III.4 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR DIEM

III.3.1. Montagem dos Arranjos

Os arranjos de filamentos empregados são compostos basicamente por base de aço inoxidável, postes com isolamento de covar e fita de rênio refinado por zona com dimensões de 0,04 x 0,76mm (espessura x largura) para os arranjos duplo e simples plano e de 0,03 x 1,21 (espessura e largura) para o arranjo de filamento barco. O comprimento da fita de rênio utilizado nos arranjos de filamentos simples plano e barco foi de 25mm, e no filamento duplo foi de 20mm em cada lado.

A confecção dos arranjos é realizada em duas etapas: colocação dos postes na posição vertical à base e fixação das fitas de rênio. Os dispositivos necessários na montagem dos arranjos de filamento duplo encontram-se na Figura III.5 e dos arranjos de filamentos simples plano e simples barco na Figura III.6.

III.3.2. Preparação das Soluções de Estudo

Neste estudo empregou-se a solução do padrão isotópico de urânio NBSU-500 da National Bureau of Standards, uma vez que este padrão apresenta mesma intensidade para os isótopos ^{235}U e ^{238}U na região de massa de interesse, ver Tabela III.2

Tabela III.2. - Valores de Urânio nos Padrões da NBS e CEA

| PADRÕES DE URÂNIO | PESO ATÔMICO | % DE ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA | | | | |
|-----------------------|--------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | ^{233}U | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U |
| ^{233}U | 233,0506 | 99,44 | 0,52 | 0,016 | - | 0,018 |
| NBSU-950 ^a | 238,0289 | - | 0,0055 | 0,7203 | - | 99,2742 |
| NBSU-500 | 236,534 | - | 0,5181 | 49,696 | 0,0755 | 49,711 |

A solução de nitrato de urânio foi preparada a partir da dissolução do óxido de urânio, U_3O_8 , com 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. A concentração final da solução foi de aproximadamente 10^{-5} gU/ml em ácido nítrico.

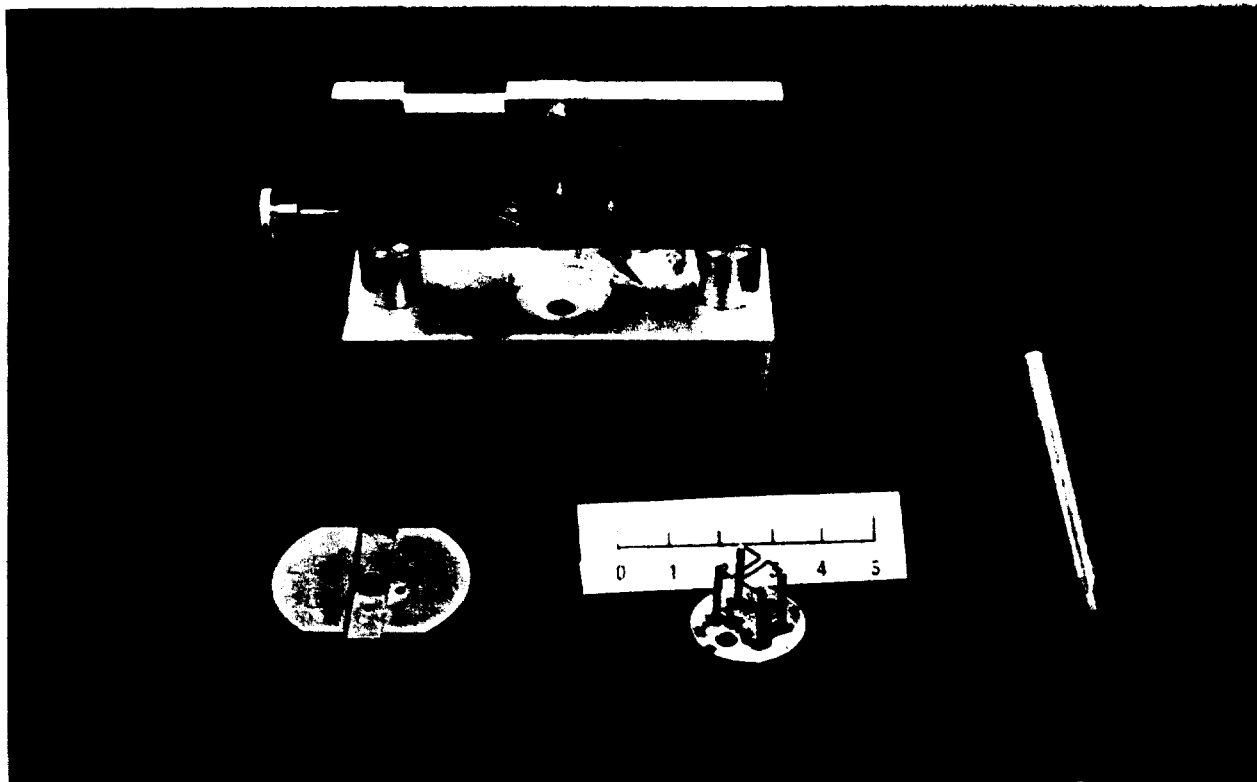


FIGURA III.5. - DISPOSITIVOS PARA MONTAGEM DO ARRANJO DE FILAMENTO DUPLO

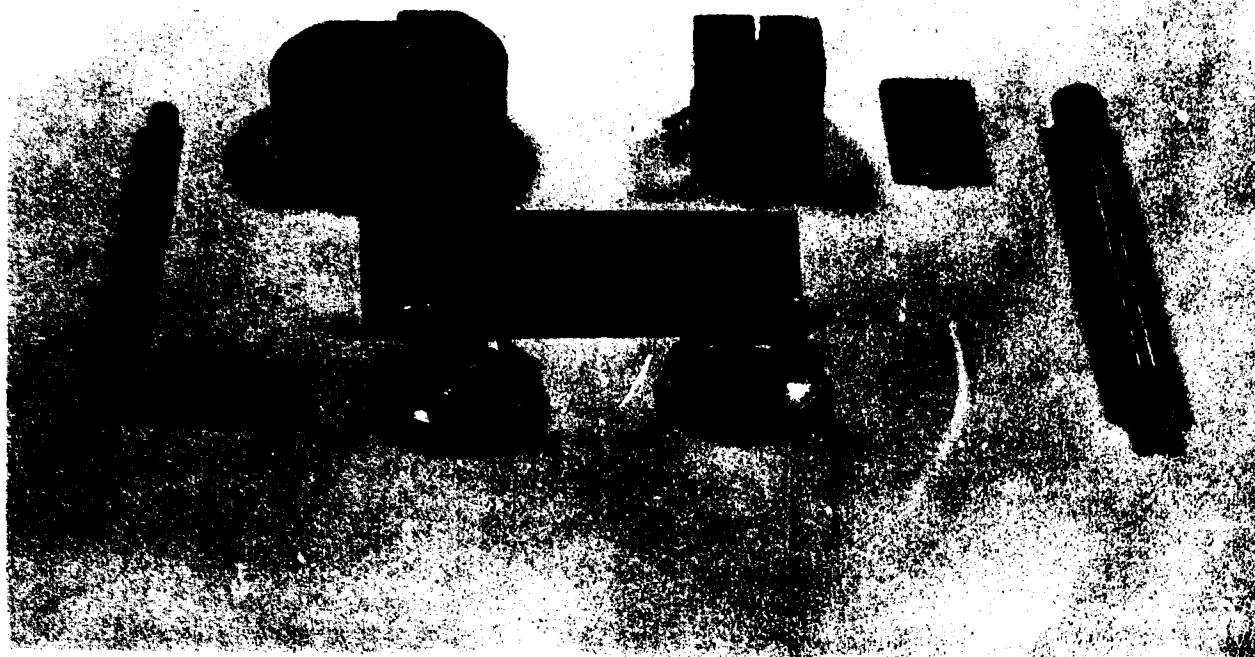


FIGURA III.6. - DISPOSITIVOS PARA MONTAGEM DOS ARRANJOS DE FILAMENTO SIMPLES
TIPO PLANO E BARCO

Aquadag[®] é o nome comercial de pó de grafita pura embebida em água bidestilada fabricada pela Acheson do Brasil. A partir deste produto foi preparada uma suspensão de grafita coloidal que atua como redutor aumentando a emissão termo-iônica de U^+ nos arranjos de filamentos simples plano e barco. A concentração da suspensão de grafita coloidal adotada foi de 4×10^{-3} g de grafita/g de suspensão (Kakazu, 1980). Esta concentração foi estimada através da técnica gravimétrica.

III.3.3. Deposição do Urânio (NBS-U500)

A deposição da solução nos filamentos compreende 2 fases:

- A) Eliminação do excesso de acidez na solução de nitrato de urânio.
- B) Deposição da gota da solução de urânio no filamento preparado.

A eliminação do excesso de acidez da alíquota da solução de nitrato de urânio a ser depositada foi efetuada evaporando-se 3 gotas (cerca de 0,45ml) desta solução em um Becker de PTFE. O resíduo foi dissolvido com 3 gotas de ácido nítrico 0,05N. Esta concentração é suficientemente diluída para não prejudicar as propriedades física e química do filamento de urânio.

A deposição da solução de nitrato de urânio no filamento foi realizada com tubo capilar descartável de vidro (ver Figura III.7), que permite depositar cerca de 0,01ml (aproximadamente 10^{-7} gU) da solução de urânio. A gota da solução de nitrato de urânio depositada no filamento foi evaporada pela passagem de 0,2A de corrente elétrica, seguida do aquecimento fornecido pelos incrementos de 0,1A por minuto até 1,6A. Nos casos em que foi necessário o uso do agente redutor, a suspensão coloidal de grafita foi adicionada (aproximadamente 0,01ml) após a secagem da amostra a 0,2A de corrente elétrica. A unidade de deposição automática empregada encontra-se na Figura III.7. Esta unidade foi desenvolvida pelo nosso grupo com a colaboração do Departamento de Eletrônica, e baseia-se no trabalho de Gramlich et al (1982).

No arranjo de filamento duplo, o filamento de ionização é

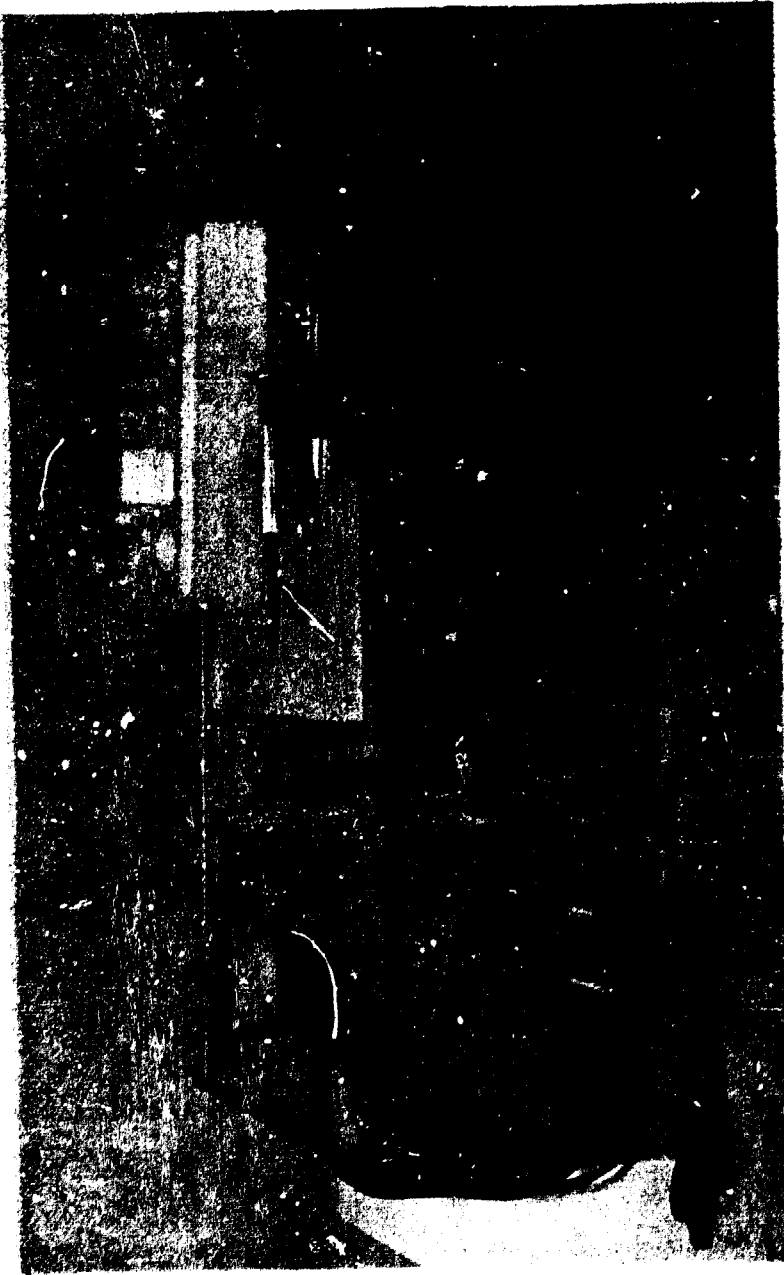


FIGURA III.7. - UNIDADE AUTOMÁTICA DE DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO NOS FILAMENTOS

aquecido ao rubro afim de eliminar qualquer contaminação neste filamento durante a deposição e evaporação da amostra.

III.3.4. Procedimento de Análise

A análise isotópica de urânio por espectrometria de massa termoiônica é afetada pela presença de oxigênio intersticial, potássio, sódio e materiais orgânicos. O oxigênio intersticial é responsável pela formação de íons óxidos de urânio (UO^+ e UO_2^+), os quais podem diminuir a emissão de íons U^+ . Enquanto que, as outras impurezas como sódio e potássio podem formar polímeros que interferem na análise isotópica de urânio.

A eliminação dessas impurezas é efetuada durante a degaseificação da amostra no espectrômetro, onde os filamentos são mantidos a uma temperatura menor que a de produção de íons U^+ . Nos arranjos de filamentos simples plano e barco a degaseificação da amostra foi realizada mantendo a corrente do filamento a 4,0A durante 10 minutos e assegurando a pressão na fonte iônica menor que 2×10^{-6} Torr. O arranjo de filamento duplo permite um controle isolado da temperatura de ionização e evaporação. Neste caso, a degaseificação da amostra foi iniciada com a elevação da corrente no filamento de ionização até 5,0A e depois com a elevação da corrente no filamento da amostra até cerca de 0,6A durante 10 minutos. A taxa de aumento da corrente é controlada pela pressão na fonte iônica que não deve ultrapassar 2×10^{-6} Torr.

A observação das espécies iônicas de urânio é iniciada, após 20 minutos de resfriamento, com o aumento da temperatura no(s) filamento(s). Esta elevação da temperatura é realizada vagarosamente, seguida da focalização das espécies iônicas em estudo: U^+ , UO^+ e UO_2^+ . Para cada espécie observada registrou-se as intensidades iônicas com a variação da corrente do filamento, bem como as respectivas temperaturas medidas com auxílio de um pirômetro óptico.

No estudo para escolher o melhor arranjo de filamento para análise isotópica de urânio elevou-se a temperatura dos filamentos afim de se obter uma boa intensidade e estabilidade iônica de íons U^+ , durante um tempo suficiente para realizar a aquisição de dados.

Os resultados obtidos são discutidos nos itens posteriores.

III.4. Procedimentos Químico-Analíticos Empregados na Técnica de Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa

A técnica de DIEM empregando o traçador isotópico ^{233}U foi aplicada nas determinações de concentrações de urânio em amostras de rochas e minérios.

Os procedimentos químico-analíticos adotados foram divididos em: calibração de traçador, preparação de amostras, análises isotópicas e aquisição e processamento de dados.

III.4.1. Calibração do Traçador

Neste trabalho, empregou-se o traçador de urânio enriquecido em ^{233}U (CEA Fontanay, França) e a calibração da solução deste traçador foi realizada pela técnica de DIEM empregando o padrão de urânio natural, NBSU-950^a. A Tabela III.2 apresenta os valores certificados de urânio nos padrões usados neste trabalho.

As preparações das soluções de NBSU-950^a e do traçador são descritas a seguir:

- A) Solução de NBSU-950^a: uma quantidade pré determinada de óxido de urânio, U_3O_8 , foi pesada e dissolvida em 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado após ser calcinada a 900°C durante 60 minutos até obtenção de peso constante. Em seguida, a solução foi diluída com água bi-destilada para concentração de $0,6351 \times 10^{-8}$ gU/g de solução. A partir desta solução preparou-se a solução de referência com concentração de $1,4249 \times 10^{-5}$ gU/g de solução.
- B) Solução do traçador enriquecido em ^{233}U : uma quantidade pré determinada e pesada de óxido de urânio, U_3O_8 , foi dissolvida em 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Em seguida, dilui-se a solução com água bi-destilada para concentração de cerca de 10^{-4} gU/g de solução.
- C) Solução de NBSU-500: quantidade pré determinada e pesada de óxido de urânio, U_3O_8 , foi pesada e dissolvida em 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Em seguida, a solução foi diluída com água bi-destilada para concentração de

cerca de 10^{-5} gU/g de solução.

Todas as soluções preparadas foram ampoladas e seladas em ampolas de vidro de 5ml para uso futuro.

A calibração da solução do traçador envolveu análises isotópicas de três soluções: solução do traçador, solução do padrão e solução mistura. A solução mistura é composta pelas alíquotas da solução do traçador e da solução do padrão, ver Figura III.8.

Para a análise isotópica do padrão e traçador foram retiradas alíquotas dessas soluções, as quais foram em seguida evaporadas e depositadas nos filamentos. Enquanto que para a análise isotópica da mistura as alíquotas das soluções de padrão e traçador foram pesadas, misturadas, evaporadas e submetidas a troca isotópica. A troca isotópica foi garantida repetindo duas vezes a adição de 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado e evaporação. A mistura foi depositada no filamento após a redissolução do resíduo com água bi-destilada.

Preparou-se três soluções mistura e de cada solução foram retiradas três alíquotas para serem depositadas nos filamentos. Enquanto que, para as soluções do padrão e dos traçadores foram tomadas duas alíquotas para análise. Todas as alíquotas foram retiradas com seringas descartáveis de 1ml. Este procedimento foi adotado para evitar perdas de solução por evaporação.

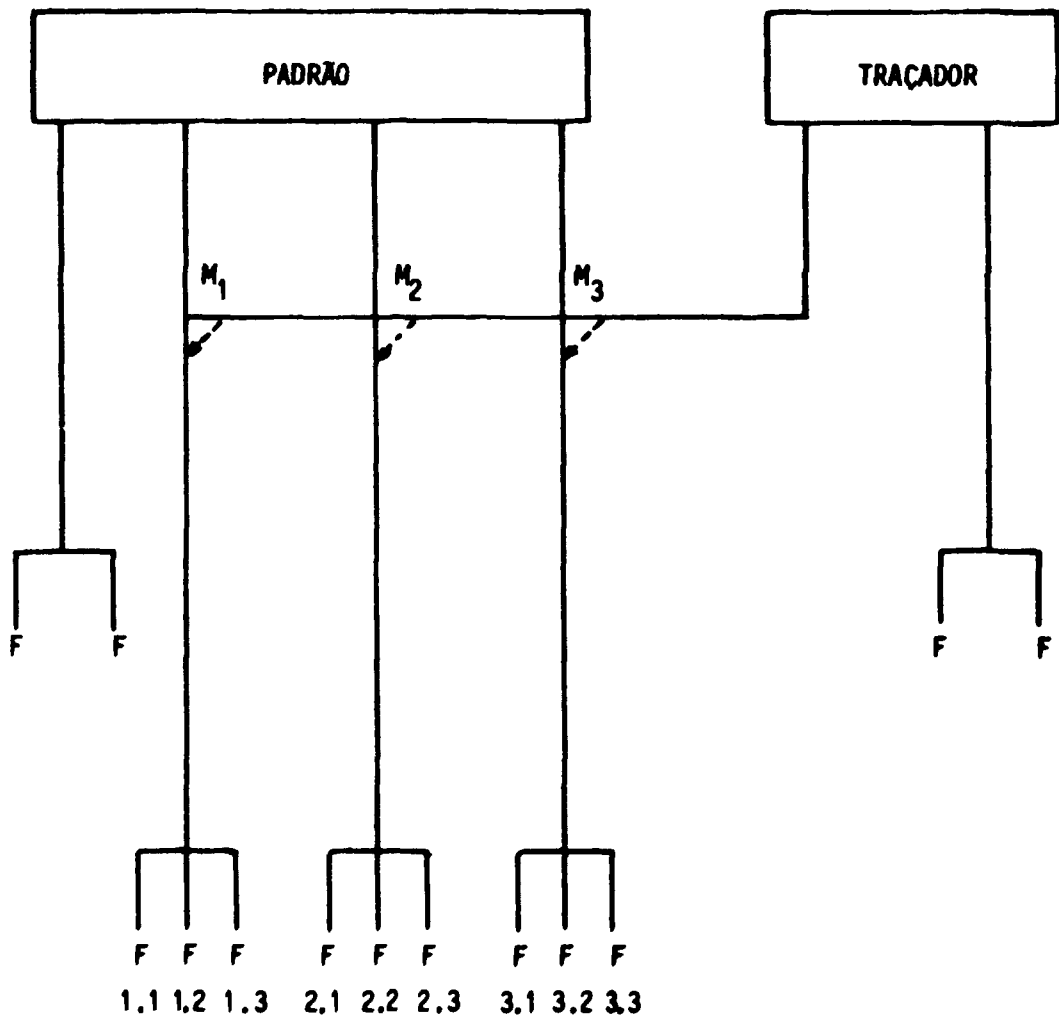
III.4.2. Preparação Química das Amostras Geológicas

Neste trabalho foram analisadas duas rochas graníticas da região de Wyoming, USA, três minérios de urânio da IAEA. As amostras de rochas foram fornecidas por J.S.Stuckless da U.S.G.S. e os minérios de urânio por Marina B.A.Vasconcellos do IPEN.

A preparação dessas amostras envolveu etapas de dissolução e separações químicas de urânio.

III.4.2.1. Dissolução

As amostras foram inicialmente submetidas a 105°C durante 1 hora em estufa, para eliminar a água superficial existente, e pesadas após 30 minutos de resfriamento em dissecador. Este procedimento foi



F = FILAMENTO

M = MISTURA DE PADRÃO E TRAÇADOR

FIGURA III.8 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO ADOTADO NA CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR ENRIQUECIDO EM ^{235}U .

repetido até a obtenção do peso constante da amostra.

O procedimento de dissolução da amostra geológica adotado neste trabalho encontra-se resumido na Figura III.9 e baseia-se no método de Patchett et al, 1980. As amostras foram dissolvidas em bomba de pressão composta por um becker e tampa de PTFE e carcaça de aço inoxidável, o qual encontra-se na Figura III.10.

A dissolução inicia-se com a introdução de 0,5ml de ácido nítrico P.A. concentrado e 8ml de ácido fluorídrico P.A. 40% no becker de PTFE contendo a mistura de amostra e alíquota de solução do traçador.

A etapa seguinte é submeter esta mistura a uma agitação no ultrassom durante 2 horas com o becker fechado e selado com fita PTFE. Decorrido 30 minutos de repouso o becker é reaberto e a solução evaporada para atacar os principais minerais e evaporar o silício com o excesso de ácido fluorídrico introduzido. Em seguida o resíduo é dissolvido novamente em 0,5ml de ácido nítrico P.A. concentrado e 8ml de ácido fluorídrico P.A. 40% e, após a colocação do becker na carcaça de aço inoxidável levado à mufla durante 18 horas à 160°C. Desta forma, o ácido fluorídrico pode atacar quaisquer minerais mais resistentes sem ser consumido pela reação com as fases principais de silicatos.

Após o resfriamento da bomba de pressão e evaporação da solução realiza-se a eliminação do ácido fluorídrico com a adição e evaporação de 5ml de ácido perclórico P.A. 12N e 10ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Esta etapa é repetida até a remoção total do ácido fluorídrico.

A troca química e isotópica na mistura é obtida com duas etapas de dissolução desta com 5ml de ácido clorídrico 8N seguida de evaporação. Após esta etapa o resíduo é novamente dissolvido com 5ml de ácido clorídrico 8N estando assim preparada para ser submetida à primeira etapa de separação química do urânio.

III.4.2.2. Separação Química do Urânio

O método de separação química de urânio das amostras geológicas adotado baseia-se nos trabalhos de Kakazu (1980) e Boase et al (1961). Assim, a separação química do urânio foi realizada pelo método

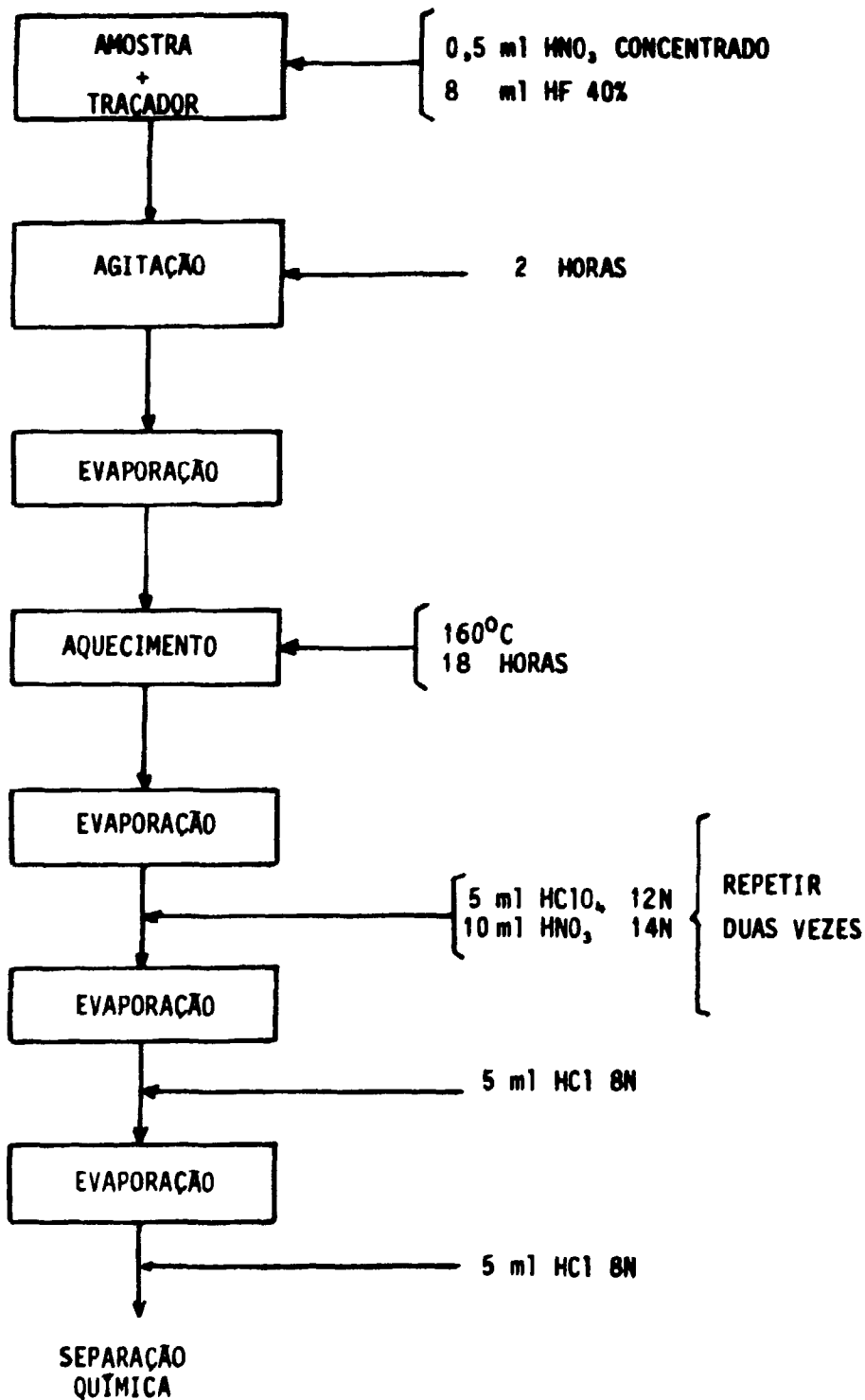


FIGURA III.9 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO QUÍMICO DE DISSOLUÇÃO

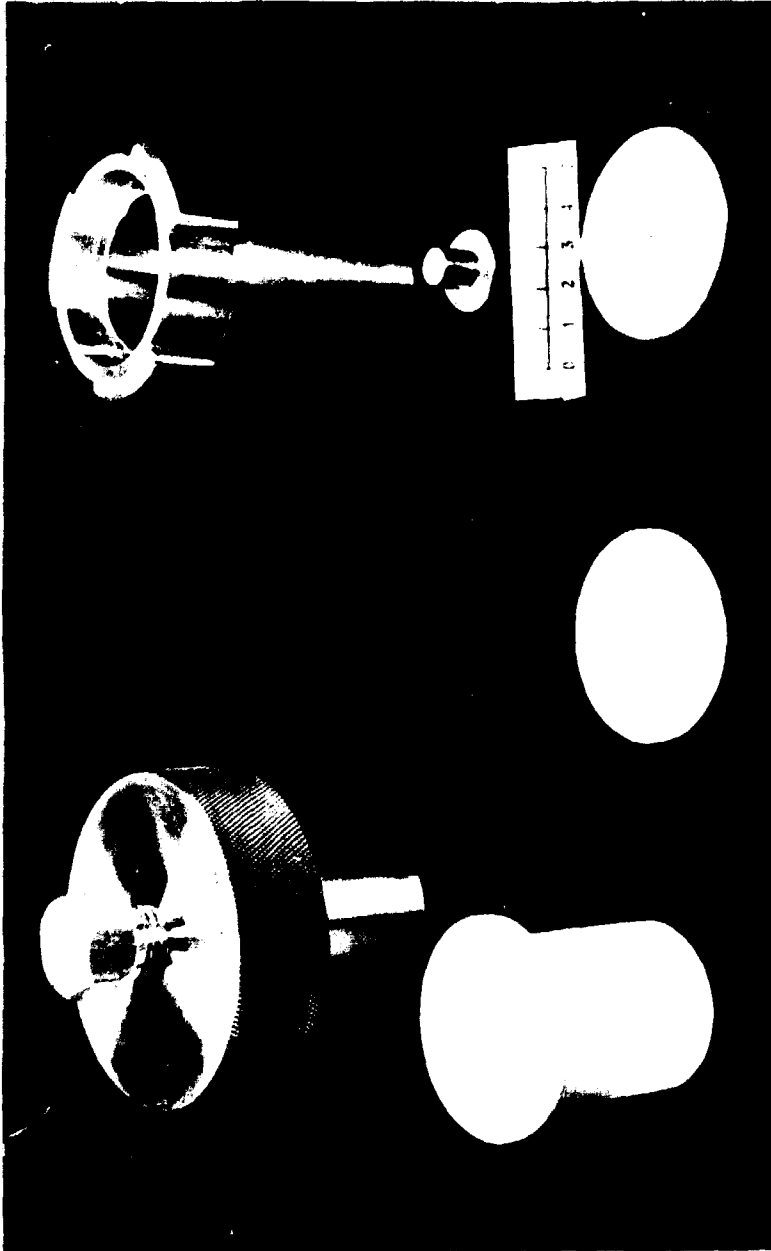


FIGURA III.10. - BOMBA DE PRESSÃO PARA DISSOLUÇÃO DE AMOSTRAS

de troca iônica empregando resina aniônica forte em meio clorídrico (Krtíl et al, 1975) e em duas etapas. Na primeira, separa-se principalmente o tório do urânio e na segunda separa-se principalmente o ferro e metais alcalinos do urânio.

Os procedimentos das duas etapas de separação química de urânio por troca iônica foram otimizados por testes preliminares de retenção e eluição de urânio.

Para a calibração da coluna de eluição de urânio, na primeira etapa de separação química, foram recolhidas as frações de lavagem e eluição de 2 em 2ml. Estas frações foram evaporadas e depositadas em discos de contagens alfa após dissolução com água bi-distilada. Os depósitos foram analisados no espectrômetro alfa com tempo de contagem de 2000 segundos. Na Figura III.11 pode-se observar a curva de calibração obtida.

A segunda etapa de separação química de urânio é afetada pela co-adsorção do ferro III, mas a seletividade desta separação pode ser melhorada reduzindo o ferro para o estado de oxidação divalente (Korkisch, 1969) o qual não é retido pela resina aniônica forte em concentração de ácido clorídrico abaixo de 7N. Portanto, foram investigados dois procedimentos diferenciados pelo emprego do agente redutor:

- A) Mistura ácida de ácido clorídrico P.A. 6N e ácido iodídrico P.A. 7% (Boase et al, 1961).
- B) Ácido ascórbico 1% com pH em torno de 4 a 6 (Kakazu, 1980).

Os estudos de retenção do urânio e redução do ferro III com o ácido ascórbico 1% foram descartados devido a dificuldade em transformar a solução proveniente da primeira etapa de separação, para o meio de ácido ascórbico com pH em torno de 4 a 6. Esta troca de meio resultou na formação de complexos de coloração marrom, dificultando a realização do spot test para a detecção de urânio (Feigl, 1958).

Os estudos de retenção de urânio e redução do ferro III com a mistura de ácido clorídrico P.A. 6N e ácido iodídrico P.A. 7% foram realizados e os resultados foram satisfatórios. Na otimização desta separação variou-se tanto o volume de lavagem e de eluição como também a

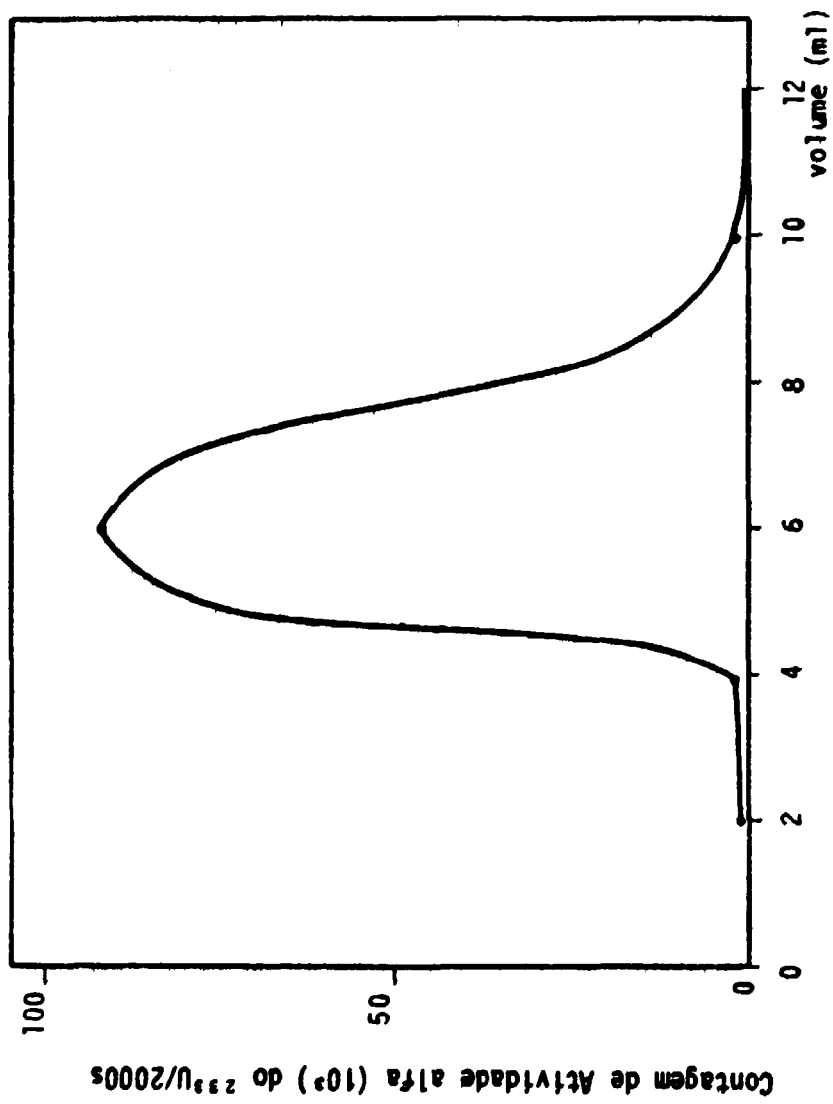


FIGURA III.11 - CURVA DE ELUIÇÃO DE URÂNIO DE URÂNIO DA PRIMEIRA ETAPA DE SEPARAÇÃO QUÍMICA.

concentração da solução mistura de lavagem. Para cada variável reco-
lheram-se frações de lavagem e eluição de 1 em 1ml, sendo estas evapora-
das, dissolvidas em seguida com 2 gotas de água bi-destilada e goteja-
das em papel de filtro para o spot test. Verificou-se também, nesta se-
paração a necessidade de se realizar a extração de iodo antes de se per-
colar a amostra na coluna para evitar o ataque à resina.

Nos dois casos, o teste preliminar de retenção e eluição
aplicado foi o spot test descrito por Feigl (1958), o qual baseia-se na
reação do ferrocianeto de potássio com o urânio. O resultado desta rea-
ção é um complexo estável de coloração castanho avermelhado, que pode
ser mascarado na presença de grandes quantidades de ferro. A sensibili-
dade do teste é da ordem de 10^{-6} gramas de urânio e serve também para
indicar a separação do ferro.

Os testes acima descritos permitiram estabelecer o seguinte
procedimento de separação química por troca iônica para o urânio:

Primeira etapa de separação química:

- coluna de vidro de 9 x 200mm
- resina AG 1 x 8 (Cl⁻, 200-400 mesh)
- altura da resina 80mm

Procedimento:

1. lavagem da resina com 3 x 5ml de água bi-destilada;
2. acondicionamento da resina com 3 x 5ml de ácido clo-
rídrico 8N;
3. percoloração da amostra;
4. lavagem das paredes da coluna e do recipiente da
amostra com 3 x 5ml de ácido clorídrico 8N;
5. eluição do urânio com ácido clorídrico 1N, despre-
zando os 4 primeiros ml e recolhendo os últimos 6ml.

Após a primeira etapa de separação realiza-se a redução do
ferro III, da seguinte maneira:

1. evaporação da solução;
2. dissolução com 0,5ml de ácido clorídrico concentrado;
3. evaporação da solução;

4. adição de 2,5ml de mistura ácida HCl 6N/HI 7%;
5. agitação por 5 minutos no funil de separação; e
6. extração do iodo com clorofórmio (aproximadamente 50ml).

Segunda etapa de separação química:

- coluna de vidro de 7 x 150mm
- resina Dowex AG 1 x 8 (Cl⁻, 200 - 400 mesh)
- altura da resina 60mm

Procedimento:

1. lavagem da resina com 10ml de água bi-destilada;
2. acondicionamento da resina com 10ml de ácido clorídrico 6N;
3. percolação da amostra;
4. lavagem das paredes do funil e da coluna com 3ml de mistura de HCl 6N/HI 7%; e
5. eluição do urânio com 4ml de ácido clorídrico 1N.

III.4.2.3. Deposição das amostras

Na análise isotópica de urânio por espectrometria de massa, as amostras foram depositadas no filamento duplo de rênio por evaporação através da passagem de corrente no filamento. O procedimento de deposição encontra-se descrito no ítem III.3.3.

III.4.3. Procedimento de Análise por Espectrometria de Massa

A análise isotópica de urânio por espectrometria de massa em arranjo de filamento duplo de rênio é realizada em duas etapas: desgaseificação e elevação da corrente no filamento de ionização e evaporação.

O procedimento de desgaseificação da amostra encontra-se descrito no ítem III.3.4. A análise é iniciada com a elevação da corrente no filamento de ionização até 5,0A com pressão inicial de 4×10^{-6} Torr e final menor que 5×10^{-7} Torr na fonte iônica. A elevação da corrente no filamento de evaporação é lenta e controlada pela pressão, intensidade e estabilidade iônica dos íons U⁺. A voltagem

de aceleração dos íons adotada durante a desgaseificação é de 6kV, enquanto que durante a análise é de 10kV.

Na Figura III.12 tem-se o esquema analítico geral adotado nas análises isotópicas de urânio para as amostras GM 1 (87, 17), GM 1 (50, 11), S₁₂, S₁₇ e S₁₈. Para todas as amostras foram requisitadas a média das médias de três repetições com oito varreduras das razões isotópicas requeridas.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresenta-se, neste ítem, os valores de urânio nas amostras de minérios e rochas graníticas obtidas com a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa empregando o traçador isotópico enriquecido em ²³³U e o filamento de rênio com arranjo duplo.

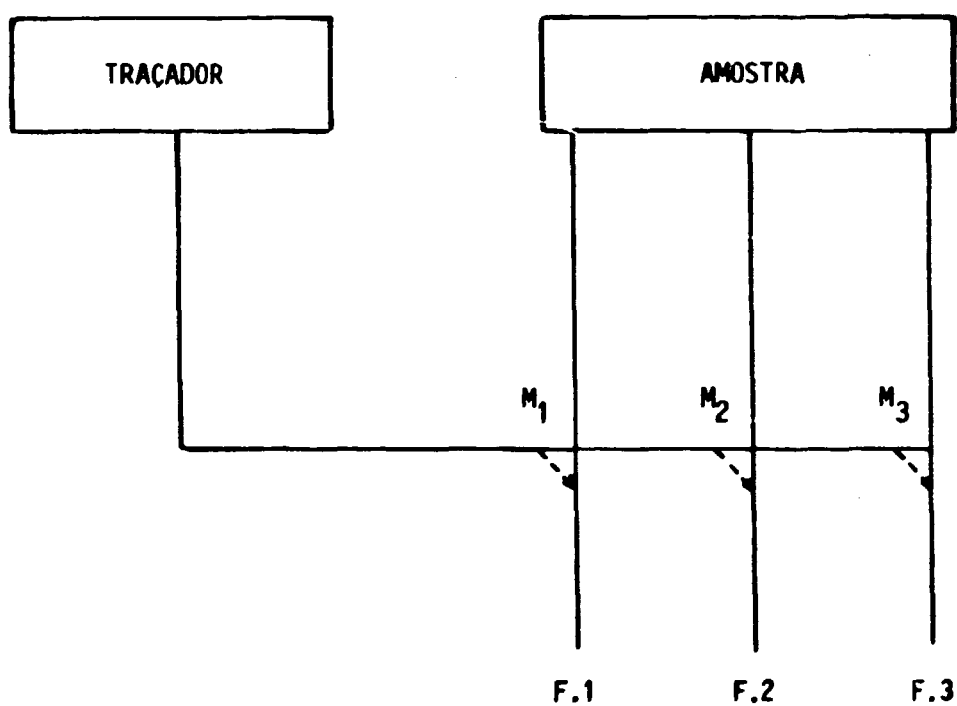
Os resultados foram avaliados a partir do estudo comparativo dos valores obtidos neste trabalho e por outros pesquisadores, que empregaram várias técnicas.

A avaliação dos resultados experimentais na área de química analítica envolve vários parâmetros tais como: precisão interna (S_{in}), precisão externa (S_{ex}), exatidão, etc. Todos esses parâmetros devem ser bem definidos e neste trabalho encontram-se no Apêndice 3.

IV.1. Estudo da Emissão Termoiônica do Urânio em Diferentes Arranjos de Filamento

O estudo comparativo da eficiência de ionização do urânio nos diferentes arranjos de filamento encontra-se na Tabela IV.1. No arranjo de filamento simples tipo barco com amostra depositada na forma de nitrato de urânio foi observado que o tempo de estabilização dos íons U⁺ foi insuficiente para a realização da análise.

As espécies iônicas observadas neste estudo foram UO₂⁺, UO⁺ e U⁺, e a melhor eficiência de ionização de íons U⁺ foi obtida nos arranjos de filamento duplo e simples com a aplicação da suspensão de grafita coloidal como agente redutor. O aumento da emissão de íons U⁺ é devido ao emprego do agente redutor e o controle independente da temperatura de ionização e evaporação nos arranjos de filamento simples e duplos, respectivamente. Este efeito pode ser observado pelos valo



F = FILAMENTO

M = MISTURA DE TRAÇADOR E AMOSTRA

FIGURA III.12 - ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE URÂNIO POR DIEM COM O TRAÇADOR ^{233}U .

TABELA IV.1. - ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE IONIZAÇÃO DO U^+ EM DIFERENTES ARRANJOS DE FILAMENTO

| ARRANJO DE FILAMENTO | CORRENTE DO FILAMENTO (A) | | TEMPERATURA DO FILAMENTO °C | CORRENTE IÔNICA (A) | TEMPO MÍNIMO DE ESTABILIDADE IÔNICA (minutos) | PRECISÃO (%) | EXATIDÃO (%) |
|----------------------|---------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------|---|--------------|--------------|
| | IONIZ. | EVAP. | | | | | |
| simples plano | s/redutor | 4,1 | ~ 1372 | 7×10^{-11} | ~ 20 | 0,8 | 1,6 |
| | c/redutor | 4,0 | ~ 1380 | $9,3 \times 10^{-11}$ | ~ 20 | 0,8 | 0,1 |
| simples barco | s/redutor | 5,3 | ~ 1380 | 3×10^{-14} | * | - | - |
| | c/redutor | 6,0 | ~ 1375 | 2×10^{-11} | ~ 15 | 0,6 | 0,5 |
| duplo | 1,7 | 5,0 | ~ 1600 | 3×10^{-12} | ~ 40 | 0,1 | 0,3 |

* Emissão de U^+ instável.

res das correntes iônicas apresentadas na Tabela IV.1.

O estudo comparativo entre os valores de corrente e tempo de estabilização iônica, precisão e exatidão obtidos nos diferentes arranjos levaram-nos a escolher o arranjo de filamento duplo para análise isotópica de urânio por espectrometria de massa. Deve-se ressaltar que este arranjo necessita de uma quantidade menor de amostra para análise e reduz o efeito do fracionamento isotópico devido a baixa temperatura de evaporação.

As temperaturas apresentadas na Tabela IV.1 são aproximadamente iguais para todos os filamentos, uma vez que estão dentro da precisão de leitura com pirômetro óptico (15%). Estas temperaturas referem-se aos valores de leituras quando a emissão de íons U^+ é estável.

O tempo total de análise isotópica por espectrometria de massa foi aproximadamente 2 horas para todos os arranjos de filamento.

IV.2. Determinação de Urânio nas Amostras Geológicas pela Técnica de DIEM empregando o Traçador ^{233}U

IV.2.1. Calibração da Solução do Traçador

A Tabela IV.2 apresenta os dados analíticos empregados no cálculo da concentração do urânio na solução do traçador enriquecido em ^{233}U . A concentração encontrada a partir da equação II.3 foi de $C_{T1} = 9,92 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-7}$ gU/g sol., a qual foi empregada na técnica de DIEM para determinar a concentração de urânio nas amostras.

Os resultados mostram uma precisão interna (S_{in}) de 0,3% acarretando uma precisão total (σ) de 0,4% na determinação da concentração do urânio nas soluções dos traçadores pela técnica de DIEM.

IV.2.2. Determinação da Concentração de Urânio pela Técnica de DIEM

Como exposto no item II, as medidas de abundâncias isotópicas por espectrometria de massa são afetadas pelo efeito do fracionamento, exigindo que as razões isotópicas sejam corrigidas. Webster (1956) e Michiels and De Briève (1985) estudando o efeito do fracionamento isotópico nas análises pela técnica de DIEM concluíram que este efeito torna-se desprezível quando a concentração da solução do traçador é ob

TABELA IV.2. CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TRAÇADOR ISOTÓPICO ENRIQUECIDO EM ^{233}U

| MISTURA | MASSA (g) | | RAZÃO ISOTÓPICA $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ NA MISTURA | | | MÉDIA DA R_M $(R_{i/e})_M \pm \text{Sex}$ | CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO $C_T \pm \text{Sin}$ (10^{-3} gU/g sol.) |
|---------|-----------|---------|--|------------------------------|------------------------------|--|--|
| | m_T | m_P | $(R_{i/e})_M$ | $(R_{i/e})_T$ | $(R_{i/e})_M$ | | |
| | | | $(R_{i/e})_M \pm \text{Sin}$ | $(R_{i/e})_T \pm \text{Sin}$ | $(R_{i/e})_M \pm \text{Sin}$ | | |
| 1 | 0,51318 | 3,18292 | 0,8752 $\pm 0,0004$ | 0,8727 0,0005 | 0,8726 $\pm 0,0003$ | 0,874 $\pm 0,002$ | 9,9 $\pm 0,04$ |
| 2 | 0,53193 | 3,11977 | 0,8256 $\pm 0,0004$ | 0,8257 $\pm 0,0002$ | 0,8249 $\pm 0,0002$ | 0,8240 $\pm 0,0004$ | 9,93 $\pm 0,03$ |
| 3 | 0,52355 | 3,17950 | 0,8519 0,0006 | 0,8527 $\pm 0,0003$ | 0,8243 $\pm 0,0006$ | 0,853 $\pm 0,001$ | 9,94 $\pm 0,03$ |

OBS: Outros dados empregados na calibração do traçador ^{233}U :

- Concentração de urânio no padrão NBSU-950⁰ (C_p) = $1,425 \times 10^{-3}$ gU/g sol.
- Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ no padrão $[(R_{i/e})_p] = 0$
- Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador ^{233}U e a precisão externa $[(R_{i/e})_T \pm \text{Sex}] = 1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$

CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO URÂNIO NO TRAÇADOR ^{233}U E A PRECISÃO TOTAL

$$[\bar{C}_T \pm \sigma] = 9,92 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-7} \text{ gU/g sol.}$$

tida pela mesma técnica. Baseando-se nestes estudos, as razões isotópicas obtidas não foram corrigidas.

Na determinação de elementos traços o valor da concentração do elemento de interesse deve ser corrigido devido às contaminações provenientes de outras fontes além da amostra (prova em branco). Determina-se estas contaminações analisando uma mistura de amostra e traçador após esta ser submetida ao procedimento química estabelecido. A amostra empregada na prova em branco foi a rocha padrão da USGS (PCC-1) que apresenta concentração de urânio abaixo do limite de detecção e o traçador enriquecido em ^{235}U . De acordo com esta análise o valor total da prova em branco determinado foi $5,7 \times 10^{-7} \pm 2 \times 10^{-6}$ gU, sendo que este valor foi utilizado para corrigir as concentrações de urânio nas amostras.

As fontes mais prováveis de contaminações são os reagentes, a resina e o meio ambiente. Portanto, este alto valor da prova em branco poderia ser diminuído processando as amostras, com reagentes de alto grau de purificação, em laboratório limpo-classe 100 e empregando resina nova para cada separação. Todas essas disponibilidades estão sendo montadas no nosso laboratório.

As concentrações de urânio nas amostras geológicas determinadas pela técnica de DIEM com o traçador ^{233}U foram calculadas a partir da equação II.2. A Tabela IV.3 apresenta os dados analíticos empregados nestes cálculos e os valores de urânio obtidos.

Os resultados mostram uma precisão interna (S_{in}) menor que 0,5% em todas as determinações das concentrações do urânio. A precisão total (σ) obtida para as amostras GM 1 (87, 17); S_{17} e S_{18} é da ordem de 0,5% e para as amostras GM 1 (50, 11) e S_{12} é de 3% e 4%, respectivamente. Os estudos mostram que esta grande variação pode ser devido a distribuição heterogênea de urânio nas amostras, como será descrito posteriormente.

A Tabela IV.4 apresenta uma comparação dos valores de urânio obtidos neste trabalho e daqueles relatados por outros investigadores usando diferentes técnicas.

A avaliação da precisão e exatidão da técnica estabelecida neste trabalho baseou-se nas seguintes comparações:

TABELA IV.3. - DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELA TÉCNICA DE DIEM COM O TRAÇADOR

 ^{233}U

| AMOSTRA | TIPO DE AMOSTRA | MASSA (g) | | RAZÃO ISOTÓPICA $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ NA MISTURA | CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA AMOSTRA | CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE URÂNIO NA AMOSTRA |
|--------------|-------------------------------------|-----------|---------|--|---|---|
| | | TRACADOR | AMOSTRA | | | |
| | | m_T | m_A | $(R_2/a)_M \pm S_{in}$ | $C_A \pm S_{in}$ (ppm) | $\bar{C}_A - Br^* \pm \sigma$ (ppm) |
| GM 1 (87,17) | Granito | 0,13727 | 0,21519 | $1,1387 \pm 0,0004$ | $56,7 \pm 0,2$ | $56,53 \pm 0,4$ |
| | Wyoming | 0,14297 | 0,18029 | $1,3976 \pm 0,0005$ | $57,4 \pm 0,2$ | |
| | USA | 0,19358 | 0,19796 | $1,7306 \pm 0,0005$ | $57,2 \pm 0,2$ | |
| S_{12} | Pitiblanda | 0,14125 | 0,07177 | $1,3735 \pm 0,0008$ | $145,1 \pm 0,5$ | $141,4 \pm 0,5$ |
| | Albala Spain | 0,17924 | 0,07045 | $1,8633 \pm 0,0008$ | $138,2 \pm 0,4$ | |
| S_{17} | Minério de urânio (fosfato) | 0,27365 | 0,04494 | $1,706 \pm 0,005$ | 361 ± 2 | 362 ± 2 |
| | | 0,24779 | 0,02733 | $2,520 \pm 0,010$ | 364 ± 2 | |
| S_{18} | Minério de urânio (fosfato) | 0,18195 | 0,02249 | $1,0753 \pm 0,0006$ | 762 ± 4 | 756 ± 4 |
| | | 0,29536 | 0,04121 | $0,9602 \pm 0,0003$ | 756 ± 4 | |
| | | 0,25196 | 0,03649 | $0,9273 \pm 0,0005$ | 754 ± 3 | |
| GM 1 (50,11) | Granítica | 0,28977 | 0,02020 | $1,0641 \pm 0,0002$ | 1365 ± 8 | 1400 ± 47 |
| | Wyoming | 0,43846 | 0,02725 | $1,1771 \pm 0,0009$ | 1384 ± 6 | |
| | USA | 0,21512 | 0,05005 | $0,2997 \pm 0,0003$ | 1454 ± 5 | |

* Br = valor do urânio determinado pela prova em branco.

OBS: Outros dados empregados na determinação de urânio:

- . Concentração do urânio no traçador ^{233}U e a precisão total $(C_T \pm \sigma) = 9,92 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-7} \text{gU/g sol.}$
- . Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U e a precisão externa $[(R_2/a)_T \pm S_{ex}] = 1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra $[(R_2/a)_A] = 0$

TABELA IV.4. - ANÁLISE COMPARATIVA DOS VALORES DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS

| AMOSTRA | NESTE TRABALHO | | VALORES DE OUTROS PESQUISADORES | | |
|-----------------|-----------------------------------|-------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | DIEM TRAÇADOR ^{233}U | | DIEM TRAÇADOR ^{235}U | DIEA TRAÇADOR ^{236}U | OUTRAS TÉCNICAS |
| GM 1 (87,17) | 56,53 | ± 0,4 | 59 ^a ; 56,21 ^b | 56,43 ^b | 56,5 ^c |
| S ₁₂ | 141,4 | ± 0,5 | - | - | 119 ^d |
| S ₁₇ | 362 | ± 2 | - | - | 370 ^d |
| S ₁₈ | 756 | ± 4 | - | - | 770 ^d |
| GM 1 (50,11) | 1400 | ± 47 | 1581 ^a ; 1459 ^b | 1380 ^b | - |

a - Kakazu, M.H., 1980

b - Stuckless, J.S. et al., 1977

c - Análise por ativação neutrônica (Vasconcellos, 1987)

d - Valores certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica.

a) Técnica de DIEM empregando traçadores diferentes: ^{233}U e ^{235}U

- As amostras granulíticas GM 1 (87, 17) e GM 1 (50, 11) foram analisadas pela técnica de DIEM com o traçador ^{233}U e com o traçador enriquecido em ^{235}U por Stuckless et al (1976) e Kakazu et al (1981). A comparação dos resultados mostram uma variação de 2% para a amostra GM 1 (87, 17), enquanto que para a amostra GM 1 (50, 11) a variação é de 6%. Estas variações também são observadas entre os valores de urânio obtidos pela técnica de DIEM com o traçador enriquecido em ^{235}U . Observa-se que a variação de 6% para a amostra GM 1 (50, 11) é maior do que a precisão total (σ) da técnica ($\sim 2\%$), indicando que o urânio provavelmente encontra-se distribuído heterogeneamente nesta amostra. Assim, a avaliação da exatidão da técnica pode ser também afetada pelo erro devido à distribuição heterogênea do elemento na amostra como pelo erro da fase de amostragem (sub-divisão de amostra), o qual é consequência do primeiro. Este estudo mostra que o traçador enriquecido em ^{233}U pode ser usado com sucesso na técnica de DIEM para análise de materiais geológicos.

b) Técnicas de DIEM e DIEA empregando traçadores diferentes: ^{233}U e ^{236}U

- Nesta comparação observa-se variação de 0,1% e 1% para as amostras GM 1 (87, 17) e GM 1 (50, 11), respectivamente, indicando que os valores de urânio encontrados são concordantes e estão dentro da precisão total das técnicas.

c) Técnica de DIEM com o traçador enriquecido em ^{233}U e outras técnicas

- Uma melhor avaliação da exatidão da técnica é dada pela comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), os quais são uma média dos valores obtidos por vários pesquisadores usando técnicas diversas. Esta comparação mostra para as amostras GM 1 (87, 17), S₁₇ e S₁₈

uma variação menor que 1%, indicando que a técnica de DIEM com traçador enriquecido em ^{233}U é além de simples, uma técnica exata. Quanto ao valor da concentração de urânio na amostra S_{12} cabe ressaltar que esta amostra foi excluída do programa de intercomparação de 1988 organizada pela IAEA. A exclusão provavelmente se deve a distribuição heterogênea do urânio nesta amostra, uma vez que vários pesquisadores informou-nos que também obtiveram valores de urânio discordante com o do certificado (Vasconcellos, com. verbal, 1988).

Nos estudos geoquímicos que incluem a comparação de técnicas analíticas, os problemas na preparação de amostras e suas sub-divisões são tão importantes quanto aqueles envolvidos na medida real (Stuckless et al, 1977). Stuckless et al (1977) estudando as amostras de rochas graníticas com a técnica de traços de fissão mostraram que o urânio está geralmente concentrado em minerais acessórios como zircão, apatita, monazita, biotita e magnetita, o que fez supor que a concentração de urânio nas amostras graníticas é dependente da distribuição desses minerais acessórios. Stuckless (1979) mostra que os resultados de análises das amostras enviadas GM 1 (87, 17) e GM 1 (50, 11), podem ser diferentes dos valores obtidos pelo seu grupo, uma vez que estas são partes de uma amostra original grossa bruta.

Ingamels et al (1972) analisando os erros de amostragem na determinação de urânio causada pela distribuição dos minerais nas amostras observou que estes erros podem ser da ordem de 100% ou mais, ressaltando portanto, a importância da amostragem nessas determinações em amostras geológicas especialmente graníticas. Para minimizar o efeito da amostragem, cuidados especiais devem ser tomados durante as etapas de trituração e pulverização para evitar contaminações, e otimizar os pesos das amostras sub-divididas bem como a granulometria das amostras (Stuckless et al, 1977).

Os resultados apresentados na Tabela IV.4. indicam a possibilidade de ter havido uma distribuição heterogênea de urânio na rocha granítica GM 1 (50, 11) e no minério S_{12} , uma vez que as variações

observadas são maiores que a precisão total da técnica empregada.

V. CONCLUSÃO

A partir do estudo da emissão termoiónica de urânio realizado em diferentes arranjos de filamento de rênio, escolheu-se o arranjo duplo por este apresentar disponibilidade de controlar a temperatura de evaporação e ionização, uma melhor estabilidade e eficiência de ionização.

Os resultados dos valores de urânio nas amostras geológicas determinadas pela técnica de DIEM utilizando o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U mostram uma precisão e exatidão menor que 1%, indicando que este traçador normalmente empregado para amostras radioativas pode ser usado com sucesso em amostras geológicas. Um outro aspecto importante a destacar é que o emprego deste traçador simplifica a equação da técnica de DIEM e exige apenas as medidas das composições isotópicas do traçador e da mistura (amostra e traçador). Concluiu-se também, que o urânio encontra-se distribuído heterogeneamente tanto nas rochas graníticas como nos minérios de urânio.

AGRADECIMENTOS

Esta publicação faz parte da dissertação de mestrado defendida pela autora principal no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN-SP. Agradecemos a Noêmia M.P.de Moraes, Maria Inês C.Cantagallo e Maurício H.Kakazu pela colaboração e discussão durante a realização do trabalho. Dr^a Marina Vasconcellos pelos dados fornecidos para a comparação dos resultados. Dr. Paulo Barreto pelas amostras de minerais. As autoridades IPEN/CNEN-SP e a instituição pelo apoio material e financeiro.

APÊNDICE 1

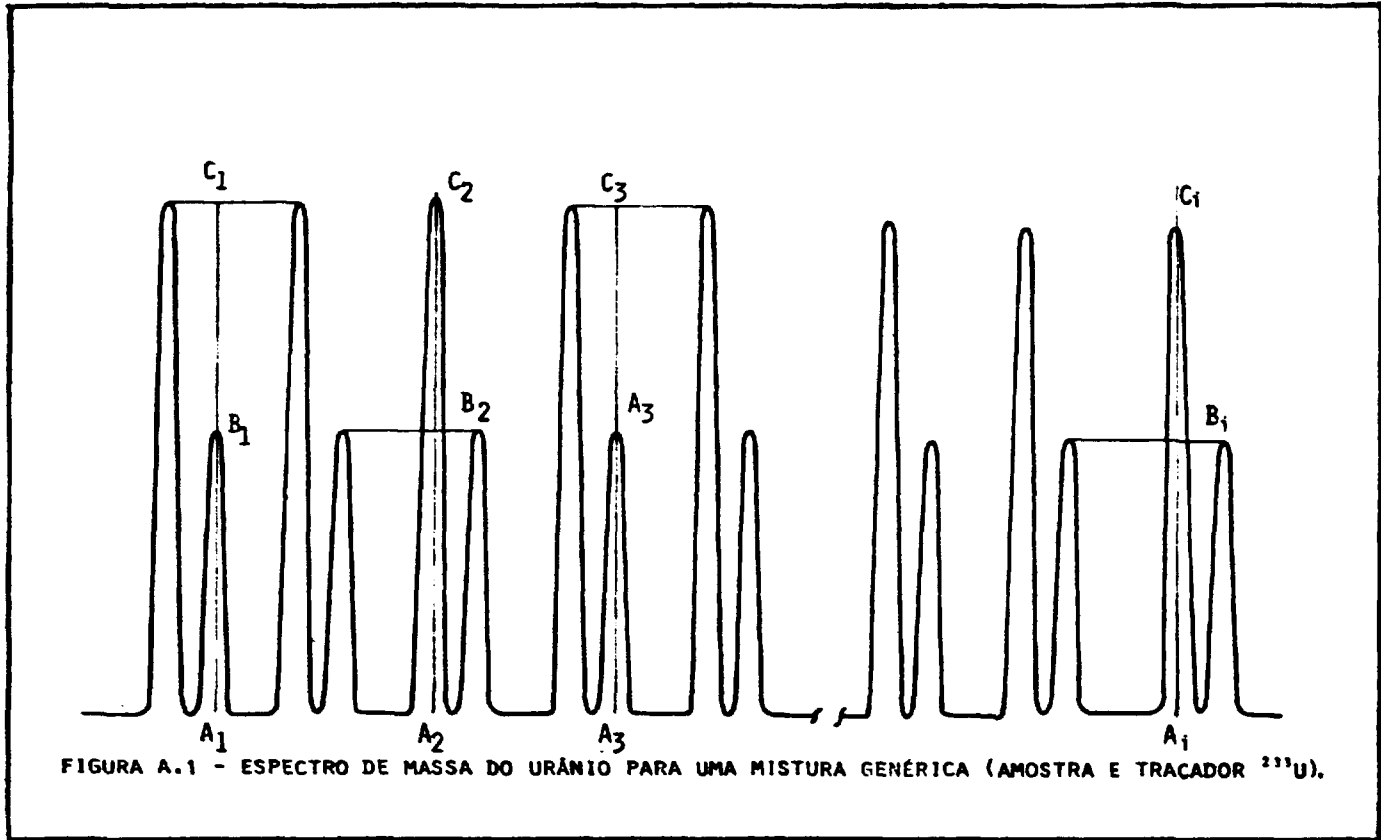
MEDIDA DE RAZÃO ISOTÓPICA PELO MÉTODO DE INTERPOLAÇÃO ALTERNADA

A aplicação do método de interpolação alternada na medida das razões isotópicas tem como finalidade corrigir as suaves tendências de declínio ou ascensão das intensidades iônicas.

Considerando o exemplo de execução do programa dado no ítem III.2. o sistema de aquisição e processamento de dados acumula um espectro de massa do tipo apresentado na Figura A.1. Neste espectro de massa são registrados, de acordo com os dados de entrada, 4 medidas sob cada pico com tempo de espera de 3 segundos entre as medidas e 7 segundos de tempo de espera entre dois picos.

As 8 medidas das razões isotópicas de $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura (R_M) são obtidas pela divisão das intensidades iônicas de $^{233}\text{U}^+$, $A_i C_i$, por $^{238}\text{U}^+$, $A_i B_i$, interpoladas para o mesmo instante (ver Figura A.1.). Portanto as razões isotópicas são dadas por:

$$(R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_1 = \frac{\overline{A_1 C_1}}{\overline{A_1 B_1}}; (R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_2 = \frac{\overline{A_2 C_2}}{\overline{A_2 B_2}}; \dots; (R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_8 = \frac{\overline{A_8 C_8}}{\overline{A_8 B_8}}$$



APÊNDICE 2

EXEMPLOS DO ROTEIRO PARA A EXECUÇÃO DOS PROGRAMAS DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS NAS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

2.1. Programa de Aquisição e Processamento de Dados de Análises Isotópicas por Espectrometria de Massa

Este exemplo refere-se a análise isotópica da mistura GM 1 (87, 17) e ^{233}U , com os dados normalmente utilizados nas medidas. O roteiro da execução do programa é:

2.1.1. Entrada de Dados

| | | |
|---|-------------------------|-----|
| 1. Operador | Helena | |
| 2. Análise número | | |
| 3. Data da análise | 07/11/85 | |
| 4. Elemento a ser analisado | urânio | |
| 5. Amostra | GM 1 (87,17) | |
| 6. Tempo de comutação entre canais (S)..... | 7 | |
| 7. Tempo entre duas leituras (S) | 4 | |
| 8. Número de canais desejados | 4 | |
| Ordem 0 | canal | 1 |
| | número de massa | 230 |
| | número de medidas | 4 |
| Ordem 1 | canal | 2 |
| | número de massa | 238 |
| | número de medidas | 4 |
| Ordem 2 | canal | 3 |
| | número de massa | 233 |
| | número de medidas | 4 |
| Ordem 3 | canal | 4 |
| | número de massa | 232 |
| | número de medidas | 4 |
| Ordem linha base | 0 | |
| Ordem tempo de espera | 3 | |
| Ordem de referência | 1 | |
| Número total de varreduras | 8 | |

Número de repetições 3

CANAL DE REFERÊNCIA

Ordem 1 canal 2
 número de massa 238
 número de medidas 4

2.1.2. Impressão das Médias Referente a 8 Varreduras de Razões Isotópicas, Desvio Padrão, % Atômica e % em Peso

MÉDIA 1

| MASSA | RAZÃO ISOTÓPICA | DESVIO PADRÃO | % ATÔMICA | % EM PESO |
|-------|-----------------|----------------|------------|------------|
| 230 | linha base | - | linha base | linha base |
| 238 | 1 | 0 | 46.7610139 | 47.2899358 |
| 233 | 1.13853361 | 4.05062433E-04 | 53.2389861 | 52.7100642 |

rejeito da massa 233 = 1.1443662
 1.13058419
 1.13613014

MÉDIA 2

| MASSA | RAZÃO ISOTÓPICA | DESVIO PADRÃO | % ATÔMICA | % EM PESO |
|-------|-----------------|----------------|------------|------------|
| 230 | linha base | - | linha base | linha base |
| 238 | 1 | 0 | 46.7066669 | 47.2355194 |
| 233 | 1.14102197 | 1.24258358E-03 | 53.2933332 | 52.7644806 |

rejeito da massa 233 = 1.13294314
 1.14478114

MÉDIA 3

| MASSA | RAZÃO ISOTÓPICA | DESVIO PADRÃO | % ATÔMICA | % EM PESO |
|-------|-----------------|----------------|------------|------------|
| 230 | linha base | - | linha base | linha base |
| 238 | 1 | 0 | 46.7013035 | 47.2301492 |
| 233 | 1.14126786 | 3.27400586E-03 | 53.2986965 | 52.7698509 |

rejeito da massa 233 = 1.13283828

| MASSA | RAZÃO ISOTÓPICA | MÉDIA FINAL | | % ATÔMICA | % EM PESO |
|-------|-----------------|----------------|--------|------------|------------|
| | | DESVIO | PADRÃO | | |
| 230 | linha base | - | | linha base | linha base |
| 238 | 1 | 0 | | 46.7229792 | 47.2518527 |
| 233 | 1.14027448 | 1.51264036E-03 | | 53.2770209 | 52.7481473 |

rejeito da massa 233 = 1.13283828

2.1.3. Parâmetros Experimentais do Espectrômetro

Tipo de filamento duplo rígido 17A
 Corrente do filamento amostra 1.0A (146)
 Corrente do filamento ioniz. 5.3A (578)
 Detetor usado Faraday
 Intensidade do > pico (volts) 3
 Pressão na fonte iônica 8E-08

2.2. Programa para Calcular a Concentração de um Elemento pela Técnica de DIEM

Este exemplo refere-se ao cálculo da concentração da amostra GM 1 (87, 17) em uma mistura (amostra e traçador ^{233}U). O roteiro de execução do programa é:

2.2.1. Entrada de Dados

1. Elemento em análise urânio
 2. Número de repetições da mistura 1
 3. Concentração da amostra (Sim / Não) ? sim
 4. Amostra a ser analisada GM 1 (87, 17)
 5. Data da calibração do traçador 17/09/85
 6. Data da análise da amostra 27/06/87
 7. Data da análise da mistura 1 07/11/85
 8. Isótopo principal no traçador 233
 9. Isótopo principal na amostra 238
 10. % atômica do isótopo principal no traçador +/- erro. .99368 ± 4E-05
 11. % atômica do isótopo principal na amostra +/- erro . .99278 ± 5E-05

| | |
|--|-----------------|
| 12. Peso atômico do U-233 no traçador | 233.0395 |
| 13. Peso atômico do U-238 na amostra | 238.0508 |
| 14. Massa da alíquota do traçador na mistura 1(G) .. | .13727 |
| 15. Massa da alíquota da amostra na mistura 1(G) ... | .21519 |
| 16. Erro das pesagens | 1E-04 |
| 17. Concentração do U-233 no traçador (AT/G)+/- erro | 2.547E17 ± 7E14 |
| 18. Razão isotópica 238/233 no traçador +/- erro ... | 1.15E-03 ± 2E-5 |
| 19. Razão isotópica 233/238 na amostra +/- erro | 0 + / -0 |
| 20. Razão isotópica 233/238 na mistura +/- erro | 1.1387 ± 4E-04 |

2.2.2. Impressão dos Resultados

Com exceção dos itens 2 e 3, todos os dados de entrada acima citados são imprimidos. Os valores de urânio são apresentados logo a seguir e da seguinte maneira:

| | |
|---|------------------|
| Concentração do urânio-238 na mistura 1(AT/G) | 1.425E17 ± 4E-14 |
| Concentração do urânio-238 na mistura 1(G/G) | 5.63E-05 ± 2E-07 |
| Concentração do urânio na mistura 1(G/G) | 5.67E-05 ± 2E-07 |

APÊNDICE 3

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

A precisão nas medidas da razão isotópica e concentração de urânio foi determinada levando em consideração tanto as variáveis internas (S_{in}) como as variáveis externas (S_{ex}). Na espectrometria de massa as variáveis internas são as flutuações dentro de uma análise, resultante principalmente da instabilidade de íons, enquanto que as variáveis externas são as diferentes quantidades de massa da amostra, variações na montagem dos arranjos de filamento, diferentes condições de focalização, etc.

A precisão total (σ) do método é definida como a melhor estimativa do desvio padrão para a média de um conjunto de dados, para os quais são determinadas as variâncias interna e externa.

3.1. Cálculo da Precisão Interna nas Razões Isotópicas (S_{in}^2)

A variação estatística ocorrida durante as medidas das razões isotópicas numa análise por espectrometria de massa foi calculada por:

$$S_{in}^2 = \frac{\sum (R_{i/j} - \bar{R})^2}{k(k-1)}$$

onde:

$R_{i/j}$ = razões isotópicas ${}^iU/{}^jU$ de uma análise

\bar{R} = média das razões isotópicas ${}^iU/{}^jU$

k = número de varreduras

3.2. Cálculo das Precisões nas Concentrações do Urânio

A precisão nas medidas da concentração do urânio foi determinada levando-se em consideração a propagação do erro e das variáveis externas.

A) Desvio Calculado na Determinação de Urânio por Propagação de Erro

A expressão empregada no cálculo do erro na determinação de urânio por espectrometria de massa foi:

$$\text{Erro}^2 = \left[-\frac{AB}{C^2} (\text{erro } R_M) \right]^2 + \left[\frac{(C + R_A)B (\text{erro } R_T)}{C^2} \right]^2 + \left[\frac{AB (\text{erro } R_A)}{C^2} \right]^2 + \left[\frac{AB}{C} (\text{erro pesagem}) \left(m_T - \frac{1}{m_A} \right) \right]^2 + \left[\frac{AB}{CC_T} (\text{erro } C_T) \right]^2$$

onde:

$$A = 1 - R_M R_A$$

$$B = C_T \frac{m_T}{m_A}$$

$$C = R_M - R_A$$

B) Precisão Externa (S_{ex}^2)

A variação estatística ocorrida durante as medidas das concentrações de urânio em diferentes análises da mesma amostra por espectrometria de massa foi calculada por:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{C} - \bar{C})^2}{n - 1}$$

onde:

\bar{C} = média dos valores da concentração de urânio por filamento

n = número total de análises

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_1^n \bar{C}$$

3.3. Cálculo da Precisão Total do Método (σ^2)

Para a estimativa da precisão total do método (Moraes, 1978) em pregou-se um teste tipo F, que é dado por:

$$F = \frac{S_{ex}^2}{\frac{1}{n} \sum^n S_{in}^2}$$

com os graus de liberdade:

(n - 1) para precisão externa e

n(k - 1) para precisão interna

sendo:

n o número de análise para mesma amostra em diferentes filamentos

k o número de medidas em um filamento

O nível de confiança adotado neste trabalho foi de 95%, e quando o valor de F determinado experimentalmente pela expressão acima foi menor que o F tabelada, a precisão total do método foi calculada por:

$$\sigma^2 = \frac{\frac{1}{n} \sum^n S_{in}^2 + S_{ex}^2}{2}$$

Quando o F experimental foi maior que o tabelado, a precisão total do método foi calculado por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum^n S_{in}^2 + S_{ex}^2$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ARDEN, J.W. & GALE, N.H. Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass spectrometric isotope dilution. Anal. Chem., 46(6):687-91, 1974.
02. BALDOCK, R. Some problems relating to the thermal emission of ions in the mass spectrometric determination of isotopic abundances for neutron cross-section measurements. In: MEAD, W., ed. Advances in mass spectrometry. vol. 3: proceedings of a conference, held in Paris, Sept. 1964. London, Institute of Petroleum 1966. p. 749-54.
03. BOASE, D.G. & FOREMAN, J.K. The separation of sub-microgram amounts of uranium from miligram amounts of iron, aluminium and plutonium. Talanta, 8:187-90, 1961.
04. BOYER, R.L.; GUERY, M.P.; RENSON, C. Appariel de mesure de teneur isotopique de l'uranium, utilise sur let sit d'Oklo. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The Oklo phenomenon: proceedings of a symposium, held in Libreville, Gabon, 23-27 June 1975. Vienna, 1975. p. 253-64.
05. CARTER, J.A.; WALKER, R.L.; EBY, R.E.; PRITCHARD, C.A. A simplified method for preparing micro-samples for the simultaneous isotopic analysis of uranium and plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safeguarding nuclear materials: proceedings of a symposium, held in Vienna, 20-24 Oct. 1975. Vienna, 1976. v.2 , p. 461-9.
06. CARTER, J.A.; WALKER, R.L.; SMITH, D.H.; CHRISTIE, W.H. Isotope dilution resin bead mass spectrometry - an ultra trace technique for measuring nuclides in Three-Mile island water. Int. J. Environ. Anal. Chem., 8:241-8, 1980.

07. CHEN, J.H. & WASSERBURG, G.J. Isotopic determination of uranium in picomole and subpicomole quantities. Anal. Chem., 53:2060-7, 1981.
08. ELLIOT, R.M. Ions source. In: McDOWELL, C.A., ed. Mass spectrometry. New York, McGraw-Hill, 1963. p. 81-8.
09. FEIGL, F. Spot test inorganic analysis. Amsterdam, Elsevier, 1958. p. 204-10.
10. FENNER, N.C. A method of increasing the production of uranium ions in a mass spectrometer source. J. Sci. Instrum., 41:48-9, 1964.
11. FUDGE, A. Isotope dilution analysis. In: RAAPHORST, J.G. van, comp. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p.56-66.
12. GRAMLICH, J.W. & SHIDELER, R.W. A programmable sample dryer for thermal ionization mass spectrometry. Washington, D.C. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Jan. 1982. (NBS technical note, 1154).
13. INGAMELS, C.O.; ENGELS, J.C.; SWITZER, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: GEOLOGICAL congress: abstracts of the 24th international ..., held in Montreal, Aug. 1972, Sec.10: Geochemistry. Ottawa, 1972, p. 405-15. (Separata).
14. INGRAM, M.G. & CHUPKA, W.A. Surface ionization source using multiple filaments. Rev. Sci. Instrum., 24(7):518-20, 1953
15. KAKAZU, M.H. Otimização da emissão termiônica e determinação de urânio ao nível de traços em rochas pela técnica de espectrometria de massa - diluição isotópica. São Paulo, 1980 (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

16. KAKAZU, M.H.; MORAES, N.M.P.; IYER, S.S.; RODRIGUES, C. Reduction of oxide ions of uranium in single-filament surface - ionization mass spectrometry with application to rock samples. Anal. Chim. Acta, 132:209-13, 1981.
17. KAKAZU, M.H.; SATO, K.; 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 com microcomputador. In: ESPECTROMETRIA de massa: 19 congresso latino americano, realizado no Rio de Janeiro, mar. 20-21, 1986. (Separata).
18. KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its application. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965. p. 301-7.
19. KORKISCH, J. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969.
20. KRTIL, J.; MENCL, J.; MORAVEC, A. The sorption of uranium on strongly basic anion-exchange resins I. The values of distribution ratios in HCl and HNO₃ media. Radiochem. Radioanal. Lett., 21:115-20, 1975.
21. LONG, L.E. Earth Planet. Sci. Lett., 1:289-92, 1966 apud MOORE, L. J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization technique for high accuracy isotope dilution analysis application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-9, 1974.
22. MATHEWS, C.K. The application of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Mass spectrometry - applications and current trends: proceedings of the seminar, held in Bombay, May. 20-22, 1978. Bombay, Department of Atomic Energy, 1979. p. 41-54.
23. MCHUGH, J.A. Surface ionization - The rhenium V - type single filament. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3:267-76, 1969.

24. MCKOWN, H.S.; WALKER, R.L.; SMITH, D.H.; CARTER, J.A. I. Thermal emission resin bead mass spectrometric two-filament arrangement evaluation-A. 82. II. The rapid bulk resin method for sample preparation of plutonium and uranium in spent reactor fuel - A. 56. Oak Ridge, TN, Oak Ridge National Laboratory, May 1981. (ORNL/TM-7834; ISPO-152).
25. MICHIELS, E. and DE BIÈVRE, P. Accurate assay of lithium by isotope dilution mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48:369-72, 1983.
26. MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization techniques for high accuracy isotope dilution analysis - application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1902-9, 1974.
27. MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiónica. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica).
28. PATCHETT, P.J. & TATSUMOTO, M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Contrib. Mineral. Petrol., 75:263-7, 1980.
29. RIDLEY, R.G.; DALY, N.R.; DEAN, M.H. Isotopic analysis of uranium using an internal standard. Nucl. Instrum. Methods, 34:163-4, 1965.
30. SMITH, D.H. & CARTER, J.A. A simple method to enhance thermal emission of metal. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 40:211-5, 1981.
31. SMITH, D.H.; WALKER, R.L.; BERTRAM, L.K.; CARTER, J.A. Analysis of resin-bead loaded U and Pu samples with a single-stage mass spectrometer. Anal. Lett., 12(A7):831-40, 1979.
32. STEVENS, C.W. Isotopic analysis of solid sample by surface ionization. In: RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1964. p. 1010-82.

33. STUCKLESS, J.S. Comunicação pessoal. 1979.
34. STUCKLESS, J.S. & FERREIRA, C.P. Labile uranium in granitic rocks. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Exploration for uranium ore deposits: proceedings of a symposium, held in Vienna, 29 Mar. 2 Apr., 1976. Vienna, 1976. p.717-30.
35. STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR., H.T.; BUNKER, C.M.; NKOMO, I.T.; ROSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR., C.; KEIL, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium, and potassium in granitic rocks. J. Res. U.S. Geol. Surv., 5(1):83-91, 1977.
36. STUDIER, M.H.; SLOTH, E.N.; MOORE, L.P. The chemistry of uranium in surface ionization sources. J. Phys. Chem., 66:133-4, 1962.
37. TYRRELL, A.C. Ion source for solids isotopic analysis. In: RAAPHORST, J.G. van, comp. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p. 5-13.
38. UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS Analytical mass spectrometry section. Washington, D.C., Nov. 1979. (NBS technical note, 546).
39. VASCONCELLOS, M.B.A. Comunicação pessoal. 1987.
40. WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J.D., ed. Advances in mass spectrometry: proceedings of a joint conference, held in London, 24-26 Sept., 1958. New York, McMillan, 1959.