

BR89 20364

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**ANÁLISES DE TRAÇOS DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS  
POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA-ESPECTROMETRIA ALFA E  
COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS**

**Helena Miho Shihomatsu e Sundaram S. S. Iyer**

**PUB**  
**PUBLICAÇÃO IPEN<sup>Y</sup> 231**

**DEZEMBRO/1988**

**SÃO PAULO**

**ANÁLISES DE TRAÇOS DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS  
POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA-ESPECTROMETRIA ALFA E  
COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS**

**Helena Miho Enihomatsu 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**

**ALPHA SPECTROSCOPY  
COMPARATIVE EVALUATIONS  
GEOCHEMISTRY  
ISOTOPE DILUTION  
URANIUM 233**

---

**IPEN - Doc - 3105**

**Aprovado para publicação em 25/10/88.**

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

# ANÁLISES DE TRAÇOS DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA-ESPECTROMETRIA ALFA E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS

HELENA MIHO SHIHOMATSU E SUNDARAM S.S.IYER

## RESUMO

Desenvolveu-se, neste trabalho, a técnica de diluição isotópica por espectrometria alfa (DIEA) empregando o traçador isotópico enriquecido em  $^{233}\text{U}$  na determinação de concentração de urânio em materiais geológicos. Para esta finalidade as várias etapas envolvidas como: preparação química das amostras, eletrodeposição de urânio, medida no espectrômetro alfa, diluição isotópica, cálculos das concentrações e dos erros estatísticos são abordados. Os parâmetros experimentais controladores da preparação da fonte de urânio por eletrodeposição, tais como: densidade de corrente, pH e concentração da solução eletrolítica, tempo de eletrodeposição e distância entre os eletrodos foram todos otimizados em função do rendimento de deposição de urânio.

A precisão e exatidão total da técnica de DIEA empregando o traçador isotópico enriquecido em  $^{233}\text{U}$  na determinação da concentração de urânio nos minérios e rochas graníticas foi da ordem de 1 a 2% para faixa de concentração de 50-1500ppm de urânio. Apresenta-se uma análise comparativa dos resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por outros pesquisadores, através de técnicas similares e diferentes.

## TRACE URANIUM ANALYSIS IN GEOLOGICAL SAMPLE BY ISOTOPE DILUTION ALPHA SPECTROMETRY AND COMPARISON WITH OTHER TECHNIQUES

### ABSTRACT

Establishment of uranium determination in geological samples by alpha spectrometric isotope dilution technique using  $^{233}\text{U}$  tracer is described in the present work. The various steps involved in the method namely, preparation of the sample, electrodeposition, alpha spectrometry, isotope dilution, calculation of the concentration and error statistics are discussed in detail. The experimental parameters for the

electrodeposition of uranium, like current density, pH and concentration of the electrolyte solution, deposition time, electrode distance were all optimised based on the efficiency of the deposition.

The total accuracy and precision of the IDAS using  $^{233}\text{U}$  tracer in the determination of uranium in mineral and granite samples were of the order of 1 to 2% for the concentration range of 50-1500ppm of U. Our results are compared with those obtained by other workers using similar and different techniques.

## I. INTRODUÇÃO

As determinações precisas e exatas de urânio em nível de traços nos materiais geológicos são de grande valor nas áreas de prospecção, metodologia de datação radiométrica de U-Pb, determinação de calor radiogênico, bem como nas investigações de reservatórios permanentes para rejeitos radioativos de alto nível (estudos da sistemática de U-Th-Pb). A única técnica que combina vantagens com alta sensibilidade e liberdade do efeito matriz e empregada para esta finalidade é a diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM). Infelizmente a análise pela técnica de DIEM é muito cara e necessita de um aparelho sofisticado.

Um outro método de determinação da concentração de urânio como a espectrometria de massa e rotineiramente empregado é a espectrometria alfa onde a concentração do elemento é obtida a partir da construção de uma curva de calibração dada por contagem X concentração. Neste método é fundamental o conhecimento do rendimento e da reprodutibilidade de todo o procedimento químico.

Ramaniah et al (1980) mostram que a espectrometria alfa juntamente com a técnica de diluição isotópica (DIEA) empregando o traçador isotópico enriquecido em  $^{238}\text{Pu}$  ou  $^{239}\text{Pu}$  tem-se constituído numa técnica alternativa para a determinação das concentrações de plutônio em soluções de combustíveis nucleares, quando o traçador isotópico enriquecido em  $^{242}\text{Pu}$  normalmente usado na DIEM não é disponível. Cabe ressaltar que a técnica de DIEA apresenta todas as vantagens da técnica de DIEM. Entretanto, as medidas precisas e exatas das razões de atividade  $\alpha$  por espectrometria alfa requeridas na técnica de DIEA são afetadas por fenômenos inerente à técnica denominada "superposição de espectro alfa", que pode

levar às integrações imprecisas das áreas dos picos de interesse.

Stuckless e Ferreira (1976) aplicando a técnica de DIEA com o traçador isotópico enriquecido em  $^{236}\text{U}$  na determinação de urânio em materiais geológicos obtiveram precisão da ordem de 2%. Mas, o  $^{236}\text{U}$  por ser proveniente de combustíveis irradiados é de difícil obtenção uma vez que exige várias etapas de purificação. Em matrizes complexas, tal como as soluções altamente radioativas provenientes de combustíveis nucleares irradiados, De Bièvre e Huré (1979) recomendam o traçador isotópico enriquecido em  $^{233}\text{U}$  devido a sua ausência nas reações nucleares de fissão.

Desta forma apresenta-se neste trabalho o estabelecimento da técnica de DIEA empregando o traçador isotópico enriquecido em  $^{233}\text{U}$  para determinação precisa e exata de urânio em amostras geológicas, bem como a otimização dos parâmetros da técnica de preparação de fonte de urânio por eletrodeposição para análise por espectrometria alfa e avaliação dos resultados através de um estudo comparativo dos dados encontrados na literatura.

## II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

### II.1. Espectrometria Alfa

A espectrometria alfa é uma técnica precisa, sensível e versátil com aplicação nas áreas de pesquisas dos elementos actinídeos, estudos da gênese e prospecção de minérios radioativos, hidrologia, etc.

Esta técnica permite determinar os constituintes de uma mistura de nuclídeos alfa emissores, tanto qualitativamente como quantitativamente, com alto grau de precisão em níveis de radioatividade encontrados nas amostras ambientais. Medidas precisas também são obtidas nas soluções da planta de reprocessamento e nos alvos preparados para medidas de dados nucleares. Uma outra aplicação desta técnica é no controle analítico das separações químicas dos elementos actinídeos.

A precisão das análises por espectrometria alfa depende de fatores tais como: grau de absorção da partícula pelo detetor, geometria do detetor; características eletrônicas dos equipamentos auxiliares e qualidade da fonte alfa (Glover, 1984; Lally et al, 1984).

Os detetores de melhor desempenho quanto a resolução, eficiência,

linearidade e estabilidade são: detetor proporcional, detetor de cintilação, câmara de ionização e detetor semiconductor (Anderson, 1961). Recentes estudos com detetor semiconductor tornaram a medida da energia de partículas alfa relativamente simples, proporcionando pulso com altura linearmente dependente da energia e com capacidade de resolução superior que dos outros detetores acima citados. Entre os detetores semicondutores destaca-se o de barreira de superfície, o qual é extensivamente utilizado nas medidas de energias das partículas alfa.

Os equipamentos eletrônicos associados ao detetor devem apresentar boa linearidade, estabilidade, capacidade de realizar contagens rápidas e fornecer análises detalhadas dos espectros para um intervalo grande de energia.

A escolha da técnica de preparação de fonte alfa é tão importante quanto a escolha do detetor e dos equipamentos eletrônicos associados. A técnica de preparação de fonte alfa deve proporcionar fontes finas e uniformes para eliminar ou diminuir o fenômeno de auto-absorção que pode introduzir erros consideráveis na determinação da energia e da atividade do pico alfa de energia menor. A auto-absorção que é acentuada pelo curto alcance das partículas alfa, resulta em espectros alfa com picos alargados ("broadning of peak") causando superposição do pico de energia maior sobre o de energia menor.

#### II.1.1. Detetor Semiconductor - Barreira de Superfície

A utilização do semiconductor como detetor de partículas se faz através da geração de um campo elétrico com excesso de corrente de fuga. Uma das técnicas atualmente empregada para esta finalidade é a de diodo polarizado reversamente (Friedlander et al., 1964).

O detetor semiconductor do tipo barreira de superfície de junção p-n é caracterizado pela presença de carregadores de carga positiva (lacuna) e carga negativa (elêtron), respectivamente.

Os detetores semicondutores do tipo p-n podem ser produzidos através de pequenas concentrações de impurezas, por exemplo, em silício e germânio, o tipo n pode ser produzido utilizando o fósforo e o arsênio como doadores de elétrons, o tipo p tem o boro e o gálio como receptores de elétrons.

A Figura II.1. mostra esquematicamente um detetor semiconductor tipo barreira de superfície de junção p-n com silício tipo p como material base.

Quando a junção p-n é polarizada reversamente, as lacunas positivas no silício tipo p são arrancadas em direção ao eletrodo negativo e os elétrons em direção a junção p-n, criando assim uma camada empobrecida com uma concentração muito pequena de carregadores livres no material tipo p. O resultado é uma corrente de fuga extremamente pequena e a espessura da camada empobrecida depende da magnitude do campo aplicado. Quando a partícula ionizante entra no detetor, usualmente através do lado da junção p-n, a camada empobrecida serve como o volume sensível, e os pares de elétron-lacuna criados serão rapidamente coletados, dando origem a impulsos elétricos.

As vantagens do detetor de barreira de superfície em relação ao usualmente empregado, câmara de ionização Frisch-grid (Glover, 1984), são:

1. A energia necessária para produzir um par de elétron-lacuna é de 3,5 eV, enquanto que na câmara de ionização Frisch-grid é de 28,2 eV/ion. Assim, para uma dada quantidade de energia, o pulso de saída é aproximadamente 10 vezes maior no detetor de barreira de superfície;
2. O detetor de barreira de superfície é simples e de tamanho compacto. Isto significa que a câmara do detetor pode ser facilmente projetada para um grande número de aplicações; e
3. O detetor de barreira de superfície possui baixa sensibilidade à radiação gama.

#### II.1.2. Técnica de Preparação de Amostra para Análise por Espectrometria Alfa

A preparação da fonte é um fator importante a ser considerado nas medidas por espectrometria alfa. A técnica de preparação da fonte alfa escolhida deve resultar em depósitos de espessura mínima, fortemente aderente e uniforme (De Regge et al., 1984) para evitar o espalhamento da partícula alfa durante a medida.

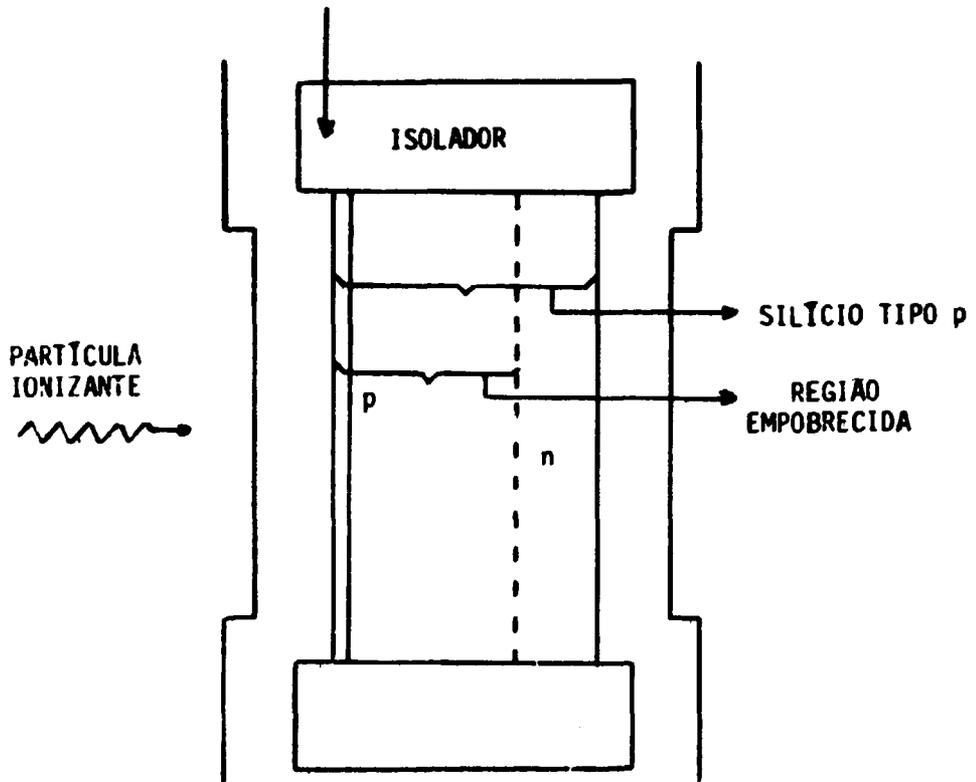


FIGURA II.1. - DETETOR SEMICONDUTOR TIPO BARREIRA DE SUPERFÍCIE DE JUNÇÃO p - n.

As técnicas normalmente empregadas na preparação de fonte para análise em espectrometria alfa são: evaporação a vácuo, evaporação com TEG (tetraetileno glicol) e eletrodeposição. Na Tabela II.1. constam as técnicas de preparação com suas respectivas aplicações, vantagens e desvantagens, que são os critérios de escolha da melhor técnica.

Neste trabalho adotamos a eletrodeposição, uma vez que as amostras empregadas são de atividade específica baixa e necessitam de tratamento químico prévio.

#### II.1.2.1. Eletrodeposição

A técnica de preparação de fonte alfa por eletrodeposição baseia-se na deposição de um elemento pela reação eletroquímica formada durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um eletrólito. A deposição do elemento pode ocorrer sobre qualquer um dos eletrodos, podendo ser do tipo anódico ou catódico.

As condições para obter depósitos com espessura mínima, aderente e uniforme variam de um elemento para outro. Portanto, os parâmetros controladores da deposição devem ser bem estabelecidos e os principais são: densidade de corrente, concentração do eletrólito, pH da solução, distância entre os eletrodos, tempo de eletrodeposição e rotação do anodo.

Alguns pesquisadores destacam a importância na escolha do formato da célula, na eletrodeposição com anodo estacionário, devido à formação do gradiente de temperatura e de concentração do eletrólito durante o processo de deposição (Lally et al., 1984).

Hass et al. (1981) optaram pela célula com formato de um funil invertido que atua como condensador simples, conseguindo assim diminuir as perdas e a concentração do eletrólito, enquanto que outros pesquisadores usam jatos de água fria para prevenir a perda de líquido (Lally et al., 1984). O corpo da célula normalmente é construído com plásticos como polietileno, acrílico e PTFE.

O material frequentemente utilizado como base (catodo) na deposição das fontes alfa é o aço-inoxidável, pois este é de baixo custo e facilmente encontrado na forma de disco polido. O tântalo é usado como base para as amostras contendo cloreto, e pode ser conse

TABELA II.1. - Técnicas de deposição de amostras para análises por espectrometria alfa

TÉCNICA	APLICAÇÃO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
EVAPORAÇÃO À VÁCUO	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. preparação de fonte p/ calibração de energia alfa.</li> <li>2. medidas de dados nucleares</li> <li>3. estudos da estrutura de partículas alfa</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. fonte alfa de qualidade com espessura mínima e aderente</li> <li>2. resolução 18-20keV (FWHM)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. não é quantitativo</li> <li>2. rendimento de deposição baixa, 1-25% dependendo da área ativa da fonte</li> </ol>
EVAPORAÇÃO COM TEG	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. controlar o processo de separação química de actínios de soluções provenientes da planta de reprocessamento</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. depósito quantitativo</li> <li>2. resolução comparável ao da técnica de evaporação à vácuo</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. amostra radioquimicamente pura</li> </ol>
ELETRODEPOSIÇÃO	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ensaios de amostras radioquímica, biológica e ambiental</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. depósito uniforme e quantitativo</li> <li>2. permite desenvolver pré-tratamento químico específico</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. rendimento de deposição menor que 100%</li> </ol>

guido na forma de disco mas é relativamente caro. Os outros materiais também empregados são: vidro óptico plano, níquel, cerâmica e mylar sendo a escolha dependente da aplicação. O anodo normalmente é de platina.

A eletrodeposição pode ser realizada em dois meios diferentes: em solução orgânica (deposição molecular) e em solução aquosa.

A deposição molecular consiste em aplicar uma voltagem alta e uma corrente baixa através de uma solução orgânica de uma espécie molecular. Acredita-se que o depósito tenha a mesma forma molecular do ânion inicialmente presente na solução, por exemplo, o protactínio depositado em alumínio está na forma de um depósito aderente de  $\text{Al}_2(\text{PaF}_7)_3$ . Rundran (1969) relata a eletrodeposição de actínídeos em solução de ácido nítrico e álcool isopropílico, onde obteve resultados quantitativos para a maioria dos actínídeos depositados com 1 hora de eletrodeposição, mesmo com a presença de cerca de  $100\mu\text{g}$  de ferro. Esta técnica apresenta a vantagem de ser quantitativa e rápida, embora seja necessário utilizar soluções puras, com no máximo  $100\mu\text{g}$  de ferro ou alumínio, uma vez que a presença destas impurezas em grande quantidade resultam em fontes flocosas. Deve ser ressaltado, que o uso da alta voltagem combinada com o solvente orgânico volátil pode apresentar riscos, especialmente em caixa de luvas.

A forma mais comum de eletrodeposição empregada é a em solução aquosa. O mecanismo de reação não é bem entendido, mas acredita-se no envolvimento do hidróxido do elemento, ou de um precipitado de hidróxido formado perto do catodo antes de ser reduzido a metal e subsequentemente depositado no catodo (Lally et al., 1984). Os eletrólitos mais usados na eletrodeposição em solução aquosa contêm um sal de amônio, como o sulfato de amônio, (Talvitie, 1972; Kressin, 1977) cloreto (Veselsky, 1974), oxalato (Brits, 1979) e formiato (Unemoto et al., 1967; Hampson et al. 1973; Hashimoto et al. 1979; Haas et al., 1981) se paradamente ou em várias combinações (Donivan et al. 1982; Puphal et al. 1984).

Neste trabalho, foram realizados experimentos baseados em estudos de Haas (1981) e Veselsky (1974) que empregaram formiato de amônio e cloreto de amônio como eletrólito, respectivamente. A investigação para otimização dos parâmetros experimentais de eletrodeposição de

urânio utilizando formiato de amônio, revelaram um longo tempo para eletrodeposição (16 horas). Portanto, adotou-se a técnica de eletrodeposição com cloreto de amônio, cujos detalhes da escolha dos parâmetros experimentais encontram-se no ítem IV.

## II.2. Técnica de Diluição Isotópica por Espectrometria Alfa

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. Na técnica de diluição isotópica por espectrometria alfa (DIEA), a concentração do elemento na amostra é determinada conhecendo-se as razões de atividade dos isótopos do elemento antes e após a adição do traçador.

O princípio e as vantagens da técnica de DIEA são similares à da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM), diferindo apenas no fato de que na espectrometria de massa mede-se a razão isotópica do elemento de interesse, enquanto que na espectrometria alfa mede-se a razão de atividade alfa.

A Figura II.2. apresenta resumidamente as etapas básicas envolvidas no procedimento de análise por espectrometria alfa - diluição isotópica (DIEA).

Neste trabalho empregamos como traçador a solução enriquecida no isótopo  $^{233}\text{U}$  (CEA Fontenay, França) calibrada pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa empregando o padrão de urânio natural da National Bureau of Standards (NBSU-950<sup>a</sup>). Maiores detalhes da técnica de diluição isotópica estão descritos em Snihomatsu e Iyer (1988).

A equação utilizada neste trabalho para calcular a concentração de urânio na amostra pela técnica de DIEA, tendo como traçador isotópico a solução de urânio enriquecida em  $^{233}\text{U}$  é dada por:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \left[ \frac{(FA_3)_T \lambda_3 + (FA_4)_T \lambda_4}{(FA_8)_A \lambda_8} \right] \left[ \frac{1 - R_M R_T}{R_M - R_A} \right] \quad \text{II.1.}$$

onde:

$C_A, C_T$  = concentrações do urânio total nas soluções amostra e traçador, respectivamente (gU/g sol.);

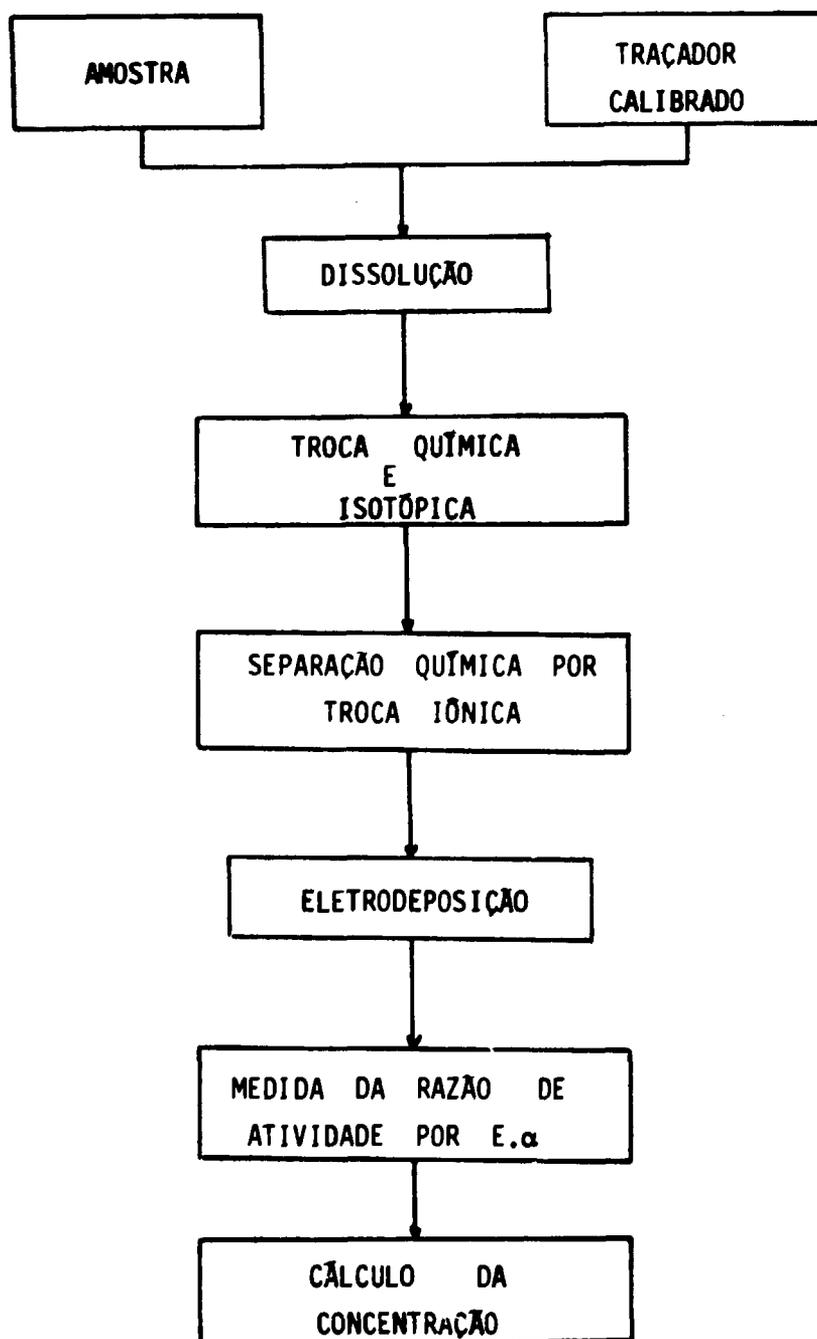


FIGURA II.2. - ETAPAS DO PROCEDIMENTO DE ANÁLISE POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA - ESPECTROMETRIA ALFA

$m_A, m_T$	= massas das alíquotas da amostra e traçador, respectivamente (g);
$M_A, M_T$	= massas atômicas do urânio total na amostra e traçador, respectivamente (g);
$\lambda_3, \lambda_4, \lambda_8$	= constantes de decaimento do $^{233}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ e $^{238}\text{U}$ , respectivamente;
$(FA_8)_A$	= fração atômica do $^{238}\text{U}$ na amostra;
$(FA_3)_T, (FA_4)_T$	= frações atômicas do $^{233}\text{U}$ e $^{234}\text{U}$ no traçador respectivamente;
$R_T$	= razão de atividade alfa do $^{238}\text{U}/(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})$ no traçador; e
$R_A, R_M$	= razões de atividade alfa do $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})/^{238}\text{U}$ na amostra e mistura, respectivamente.

Ramaniah et al. (1980) sugere que a incerteza do fator  $(R_M - R_S)$  da equação II.1. seja diminuída alterando a razão de atividade da mistura  $(R_M)$  para no mínimo dez vezes o valor da razão de atividade na amostra  $(R_S)$  e, como pode ser visto na Tabela IV.2. esse valor foi adotado nas análises.

A equação II.1. mostra que a precisão na determinação da concentração do urânio nas amostras depende principalmente das precisões dos valores da concentração de urânio no traçador e das medidas de razões de atividade. As medidas precisas e exatas da razão de atividade por espectrometria alfa são limitadas pelo fenômeno inerente à técnica onde observa-se superposição de picos "tail contribution". Este fenômeno ocorre tendo em vista a superposição do espectro alfa do pico de energia maior sobre o pico de energia menor, que resultam em intergração de área imprecisa dos picos de interesse. Essa contribuição pode ser minimizada com emprego de programas de computação para leitura de espectros desenvolvidos para a correção desse efeito (Aggarwall et al., 1980; Baba, 1978; Watzig et al., 1978).

A precisão final da técnica de DIEA é da ordem de 0,5% em operação de rotina (Ramaniah et al., 1980).

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Espectrômetro Alfa e Acessórios

A medida da atividade alfa foi realizada no espectrômetro alfa modelo 576 da ORTEC com detetor de barreira de superfície R-25-450-100 e resolução de 23KeV para a energia de 5,486MeV ( $^{241}\text{Am}$ ). Este espectrômetro possui duas câmaras de vácuo independentes, cada qual com uma fonte de tensão ao detetor, pré-amplificador, amplificador, pulso teste e discriminador. O diagrama representativo do sistema de medida de atividade alfa adotado é mostrado na Figura III.1.

As atividades alfa foram armazenadas no analisador multicanal modelo 6240B, da ORTEC, com 4096 canais, que fornece a integral da área do pico de energia de interesse. Os valores das taxas de contagens por canal podem ser registrados na teletipo, e o espectro da taxa de contagem por canal fornecido pelo registrador X-Y.

O cálculo da concentração do urânio aplicando a equação da técnica de DIEA foi executado no microcomputador empregando um programa aplicativo desenvolvido por nós. Na Tabela III.1. têm-se as características do microcomputador, enquanto que o diagrama representativo do programa aplicativo encontra-se na Figura III.2. com um exemplo da execução do programa no Apêndice 1.

#### III.2. Otimização dos Parâmetros de Eletrodeposição

Os parâmetros de eletrodeposição do urânio tais como densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução mistura (eletrólito e amostra), distância entre os eletrodos e tempo de eletrodeposição, foram estabelecidos em função do rendimento de deposição de urânio obtido.

O rendimento de deposição de  $^{233}\text{U}$  foi calculado a partir da seguinte equação:

$$\text{Rd} = \frac{\text{Cs}}{\text{Ae} \times \text{E}} \times 100 \quad \text{III.1}$$

onde:

Rd = rendimento de deposição do  $^{233}\text{U}$ ;

Cs = atividade do  $^{233}\text{U}$  na solução medida em desintegrações por minuto

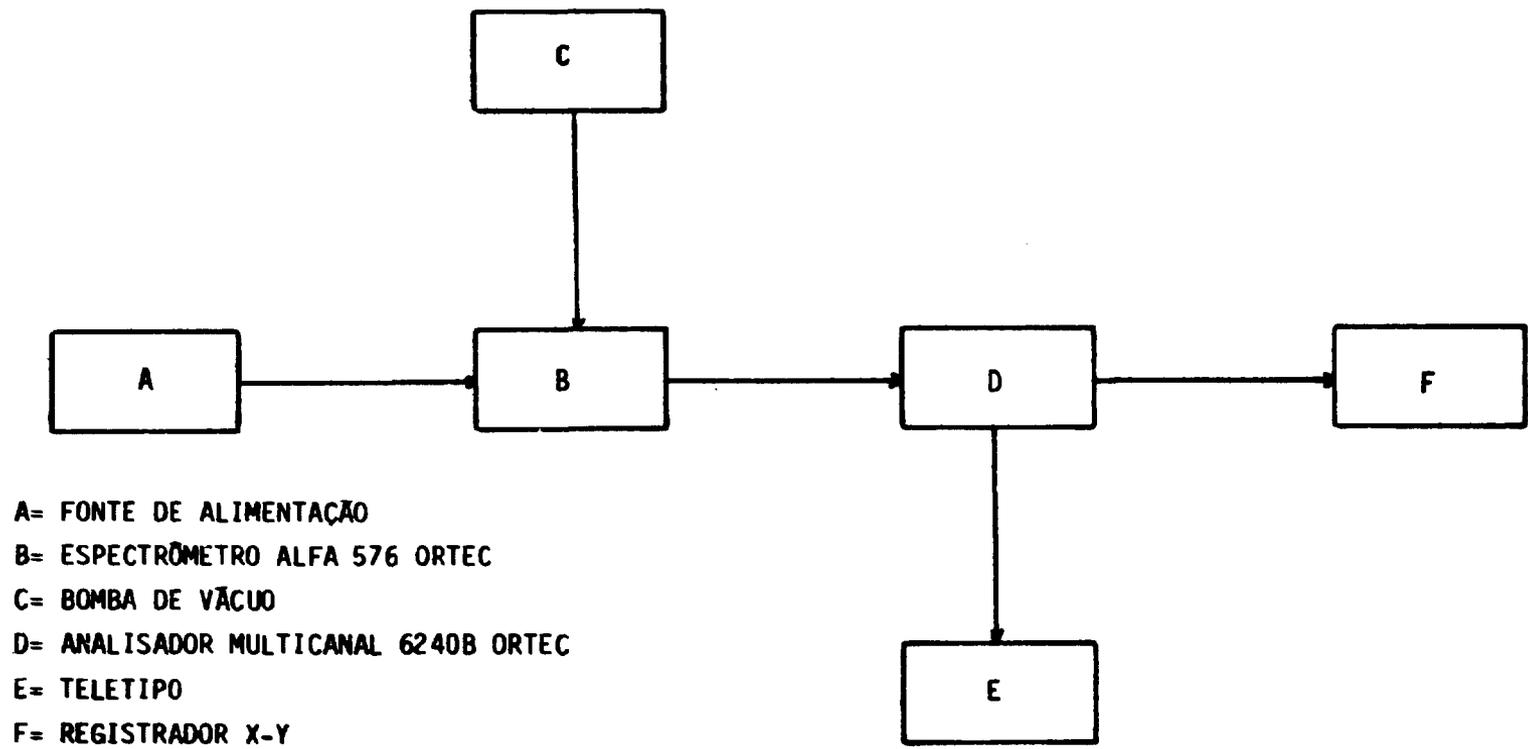


FIGURA III.1. - DIAGRAMA DE BLOCOS DO SISTEMA DE MEDIDA DE ATIVIDADE ALFA.

TABELA III.1. Unidades e Características do Sistema de Processamento de Dados empregado na Análise por Espectrometria Alfa

UNIDADE	CARACTERÍSTICA
MICROCOMPUTADOR	<ul style="list-style-type: none"><li>- memória RAM - 48 Kbytes</li><li>- memória ROM - 12 Kbytes</li><li>- expansão de memória - 32 Kbytes</li><li>- oito conectores para periféricos</li><li>- linguagem basic</li></ul>
MONITOR DE VÍDEO	<ul style="list-style-type: none"><li>- tela de 24 linhas X 40 colunas</li><li>- fósforo verde</li></ul>
IMPRESSORA	<ul style="list-style-type: none"><li>- matriz de pontos 7 X 4</li><li>- 132 colunas</li><li>- 100 caracteres por segundo</li><li>- di-direcional</li></ul>
DISK-DRIVE	<ul style="list-style-type: none"><li>- disco flexível de 5 1/4"</li></ul>

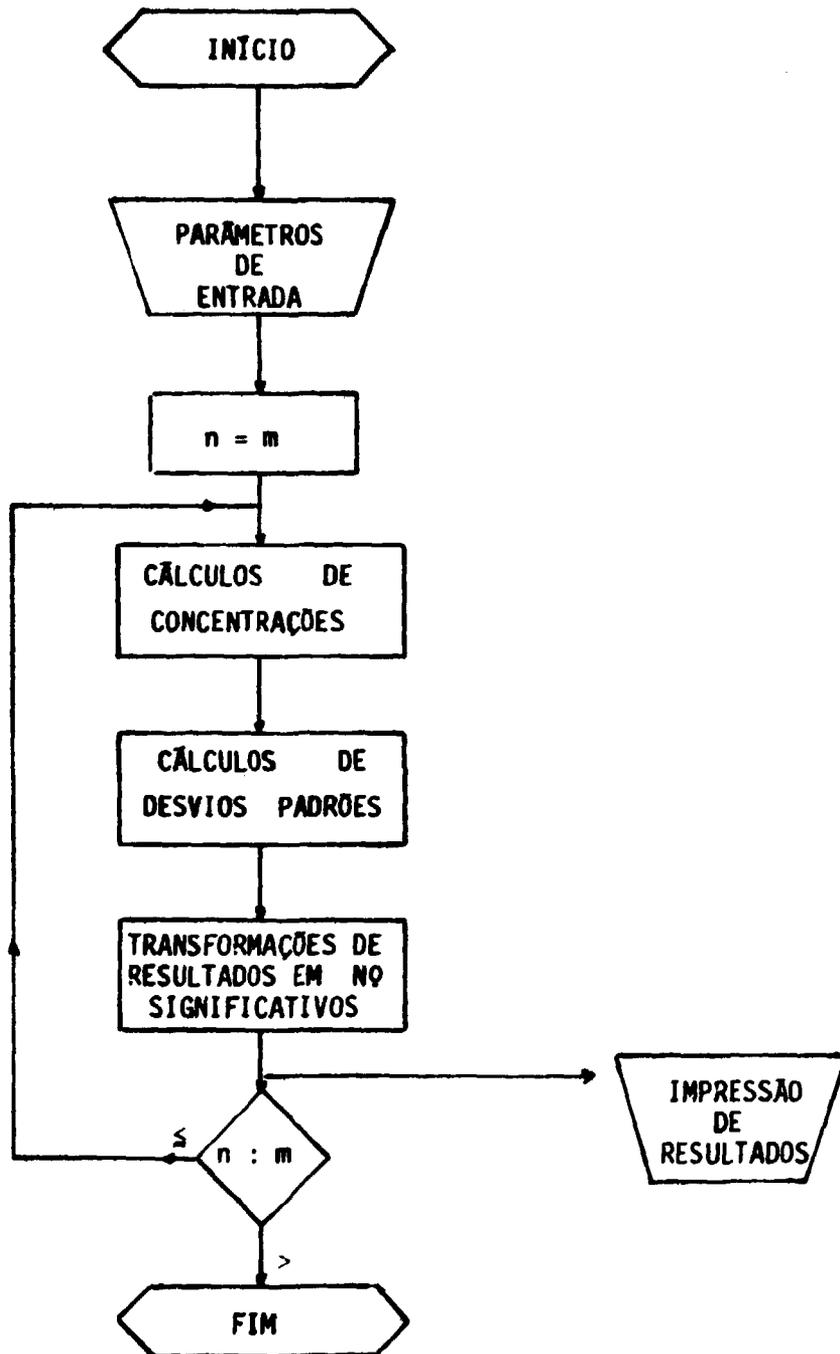


FIGURA III.2. - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR DIA

- Ae = atividade específica do  $^{233}\text{U}$  em desintegrações por minuto;  
 E = eficiência do sistema de detecção.

A eficiência do espectrômetro alfa utilizado é 0,0467 e foi calculada com a fonte de  $^{241}\text{Am}$  da National Bureau of Standard de 2457 dps de atividade.

O sistema empregado na eletrodeposição do urânio consta de uma célula eletrolítica de lucite com base de latão, anodo de fio de platina de 1,55mm de diâmetro e 130,18mm de comprimento, catodo de aço inoxidável polido de 23,5mm de diâmetro e 1,6mm de espessura e fonte de alimentação de corrente contínua de 0 a 1000mA, como é apresentado na Figura III.3.

Um fator importante na obtenção de um bom rendimento de deposição é a condição da superfície do catodo que deve ser espelhada e livre de gordura (Miguel et al., 1981). Assim, o catodo foi submetido a etapas de polimento e lavagem. O polimento foi realizado em duas fases sendo a primeira com lixas metalográficas de 220, 320, 400 e 600 mesh e, a segunda com óxido de alumínio para polimento espelhado. O catodo de superfície espelhada foi lavado com extran 10% (desengordurante alcalino), água bi-destilada, álcool etílico e seco em estufa. Todas as etapas de lavagem foram realizadas em ultrassom durante 15 minutos.

Na descontaminação da célula eletrolítica e fio de platina utilizou-se água corrente, ácido nítrico 5 N, extran 10% e água bi-destilada. Todas as etapas foram realizadas em ultrassom durante 15 minutos. O suporte de cobre foi descontaminado com sabão, palha de aço e água corrente.

### III.2.1. Preparação das Soluções de Estudo

Neste estudo empregou-se a solução de traçador isotópico de  $^{233}\text{U}$  da CEA Fontanay, França, cuja concentração foi determinada pela técnica de DIEM. A escolha desta solução deve-se a sua meia vida que permite obter alta taxa de contagens.

As concentrações de eletrólito, cloreto de amônio, preparadas para a escolha da concentração ideal foram 2 N, 3 N, 4 N e saturado.

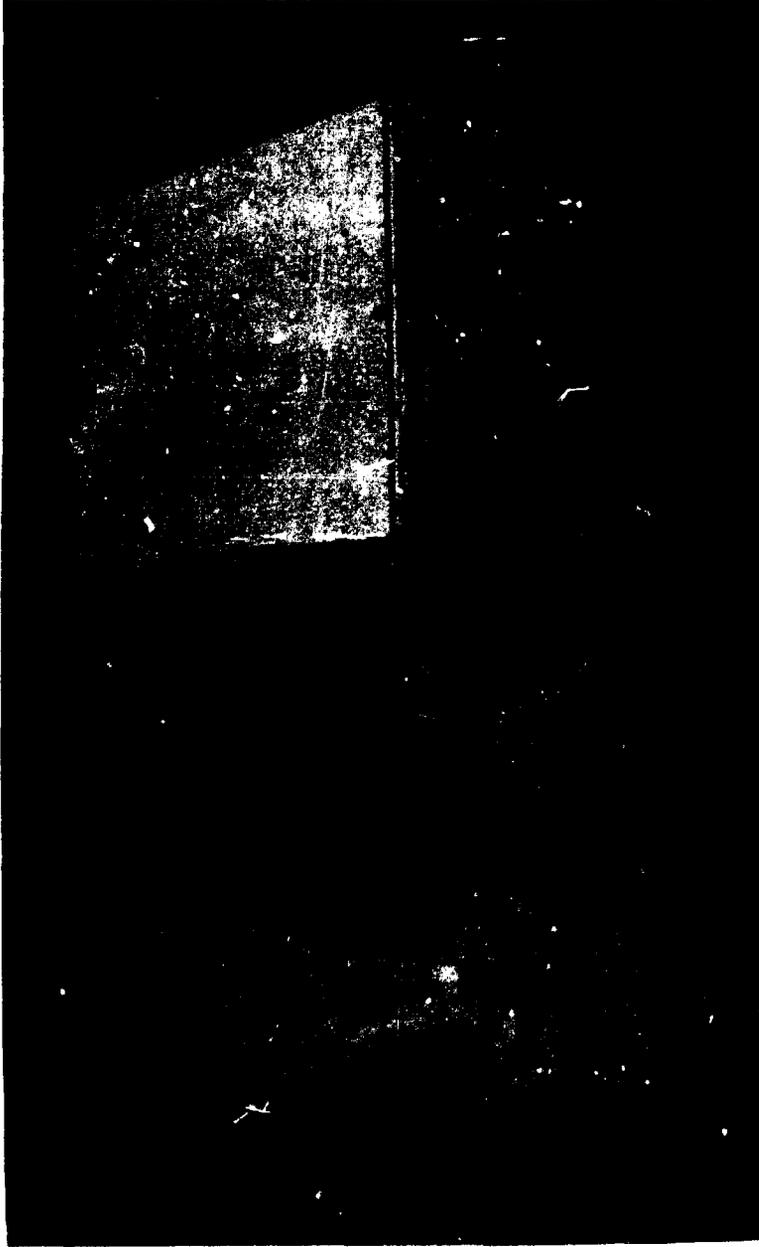


FIGURA III.3. - SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO

### III.2.2. Deposição do Urânio

O procedimento padrão adotado na técnica de eletrodeposição de urânio consistiu em introduzir inicialmente a solução eletrolítica de cloreto de amônio na célula, seguida da adição de quantidade conhecida da solução de  $^{233}\text{U}$ . Fechada a célula, o fio de platina é posicionado verticalmente, ligou-se a fonte de alimentação iniciando-se assim a eletrodeposição. O urânio é depositado no catodo e o depósito fixado com a adição de 1ml de hidróxido de amônio concentrado 1 minuto antes do término da eletrodeposição.

Terminada a eletrodeposição a solução eletrolítica foi retirada e o catodo lavado três vezes com água bi-destilada. Após a remoção do catodo este é lavado em álcool etílico e seco em lâmpada infravermelho com a finalidade de se eliminar materiais voláteis evitando contaminações e danos ao detetor, uma vez que as medidas por espectrometria alfa envolvem vácuo antes e durante as contagens.

### III.2.3. Procedimento de Análise

As medidas das atividades alfa foram obtidas integrando a área do espectro alfa sob o pico do  $^{233}\text{U}$  (4.82MeV), num intervalo de 112 canais, após um tempo de contagem no espectrômetro alfa de 2000 segundos. Adotou-se uma distância entre o detetor e a fonte alfa de 30,60mm, pressão inicial de  $3 \cdot 10^{-2}$  torr na câmara e tempo de estabilização do detetor para iniciar as contagens de 2 minutos.

### III.3. Procedimentos Químico-Analíticos empregados na Técnica de Diluição Isotópica por Espectrometria Alfa

A técnica de DIEA foi aplicada nas determinações de concentrações de urânio em amostras de rochas e minérios.

Os procedimentos químico-analíticos adotados foram divididos em calibração do traçador, preparação das amostras (dissolução, separação química e eletrodeposição do urânio), aquisição e processamento de dados.

A concentração de urânio da solução do traçador enriquecido em  $^{233}\text{U}$  empregado, neste trabalho, foi de  $C_T = 4,80 \times 10^{-8} \pm 2 \times 10^{-10}$  gU/g sol. Esta solução foi preparada a partir da diluição de uma alíquota da solução de concentração  $9,92 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-7}$  gU/g sol., com água

bi-destilada e em função de peso. A concentração desta solução foi calibrada pela técnica de DIEM empregando o padrão de urânio natural, NBSU-950<sup>a</sup>. Descrições detalhadas tanto da calibração do traçador como do procedimento de dissolução das amostras e separação química do urânio encontram-se em Shihomatsu e Iyer (1988).

A fração purificada de urânio submetida à análise por espectrometria alfa foi eletrodepositada em disco de aço inoxidável. Os detalhes do sistema de deposição adotado encontra-se no item III.2, enquanto que as condições experimentais da eletrodeposição de urânio na Tabela IV.1.

### III.3.1. Procedimento de Análise por Espectrometria Alfa

As medidas das atividades alfa foram tomadas adotando 1,8mm de distância entre o detetor e a fonte,  $2 \times 10^{-8}$  torr de pressão na câmara, 2 minutos de tempo de estabilização do detetor e 80.000 segundos de tempo de contagem.

As características de decaimento dos isótopos de urânio apresentada na Tabela III.2. mostram a impossibilidade de resolver o espectro alfa do  $^{233}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  com o detetor utilizado neste trabalho. Assim a razão de atividade  $\alpha$  empregada é dada pela relação das integrações das áreas do espectro alfa sob os picos do  $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$  ( $\sim 4,82\text{MeV}$ ) e  $^{238}\text{U}$  (4,195MeV) num mesmo intervalo de canais.

As amostras GM 1 (87, 17), S<sub>18</sub> e GM 1 (50, 11) foram preparadas em triplicatas e as amostras S<sub>12</sub> e S<sub>17</sub> em duplicatas. Cada amostra eletrodepositada foi contada no espectrômetro alfa três vezes, na Figura III.4. encontra-se o esquema analítico adotado.

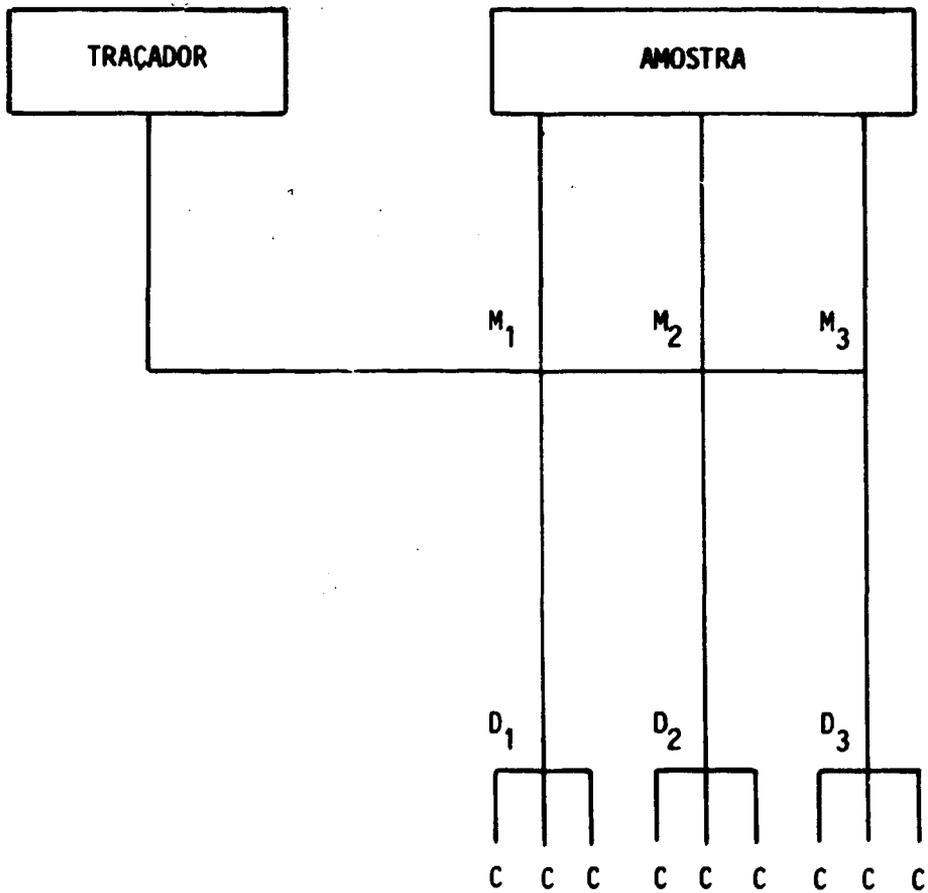
## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresenta-se a otimização dos parâmetros da eletrodeposição de urânio para análise por espectrometria alfa e uma avaliação dos resultados obtidos através da comparação com os resultados das investigações feitas por nós e outros pesquisadores.

O tratamento estatístico empregado na avaliação dos resultados experimentais encontra-se definido no Apêndice 2 .

TABELA III.2. Característica de Decaimento de alguns Isótopos de Urânio  
(Weast, 1983)

ISÓTOPO	MASSA ATÔMICA	TEMPO DE MEIA VIDA $t_{1/2}$ (anos)	ABUNDÂNCIA ISOTÔPICA NATURAL (%)	ENERGIA $\alpha$ (MeV)	INTENSIDADE DA PARTÍCULA (%)
233	233,0395	$1,62 \times 10^5$	-	4,824	84,4
				4,783	13,23
				4,729	1,61
234	234,0409	$2,47 \times 10^5$	0,005	4,773	72
				4,772	28
238	238,0508	$4,51 \times 10^9$	99,275	4,195	77
				4,147	23



D= DEPOSIÇÃO

C= CONTAGEM ALFA

M= MISTURA DE TRAÇADOR E AMOSTRA

FIGURA III.4. - ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE URÂNIO POR DICA

#### IV.1. Otimização dos Parâmetros da Técnica de Eletrodeposição de Urânio

Os parâmetros da técnica de eletrodeposição de urânio tais como densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução mistura (amostra e eletrólito), distância entre os eletrodos e o tempo de eletrodeposição foram otimizados de acordo com o rendimento de deposição de urânio obtido. O volume da solução eletrolítica, cloreto de amônio, empregado nas investigações foi de 5ml.

##### IV.1.1. Influência da Densidade de Corrente no Rendimento de Deposição do Urânio

Neste estudo, variou-se a densidade de corrente de  $0,2A/cm^2$  a  $1,2A/cm^2$ , mantendo constante os seguintes parâmetros:

- A) concentração da solução eletrolítica ( $NH_4Cl$ ) = 3N
- B) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) = 1,0
- C) distância entre os eletrodos = 0,5cm
- D) tempo de eletrodeposição = 90 minutos

A relação entre a densidade de corrente e o rendimento de deposição de urânio é apresentada na Figura IV.1. e indica que a partir de  $0,5A/cm^2$  há uma saturação na quantidade de urânio depositada. Assim, adotou-se o valor de  $0,8A/cm^2$  que é pouco acima do limite mínimo de saturação.

##### IV.1.2. Influência da Concentração da Solução Eletrolítica no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se a concentração da solução eletrolítica ( $NH_4Cl$ ) de 2N a 6N, mantendo constante os seguintes parâmetros:

- A) densidade de corrente =  $0,8A/cm^2$
- B) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) = 1,0
- C) distância entre os eletrodos = 0,5cm
- D) tempo de eletrodeposição = 90 minutos

A Figura IV.2 apresenta a variação do rendimento de deposição de urânio com a concentração da solução eletrolítica ( $NH_4Cl$ ).

O estudo mostrou que a concentração da solução eletrolítica não foi um fator crítico na deposição do urânio, assim adotou-se a concentração média de 3N.

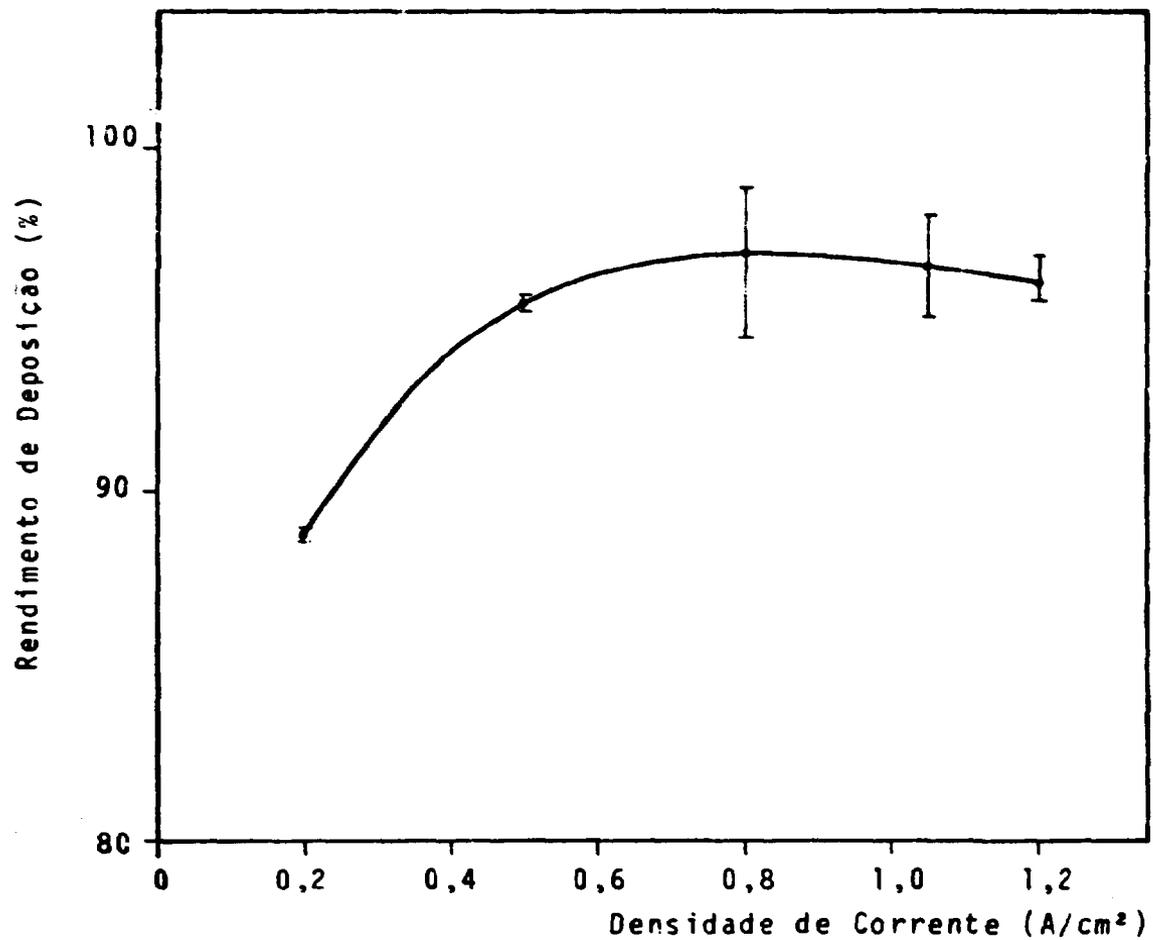


FIGURA IV.1. - INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO

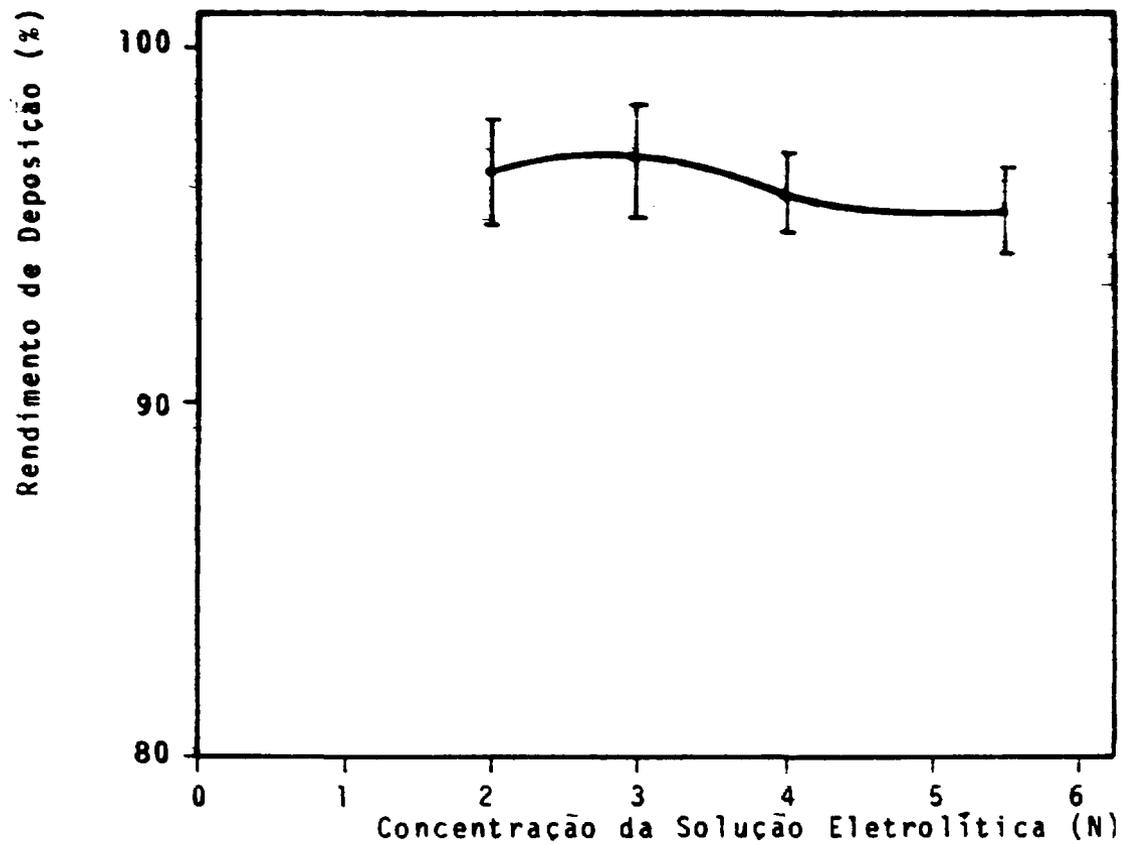


FIGURA IV.2. - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO

#### IV.1.3. Influência do pH no Rendimento de Deposição do Urânio

O valor do pH da solução mistura (amostra e eletrólito) foi estudado no intervalo de 1,0 a 6,0 utilizando-se o hidróxido de amônio para ajuste, e mantendo-se constante os seguintes parâmetros:

- A) densidade de corrente = 0,8A/cm<sup>2</sup>
- B) concentração da solução eletrolítica = 3N
- C) distância entre os eletrodos = 0,5cm
- D) tempo de eletrodeposição = 90 minutos

Na Figura IV.3., onde é apresentada a variação do rendimento de deposição de urânio com o pH da mistura, observa-se que a partir de pH = 3,0 há uma diminuição no rendimento de deposição, indicando o valor pH = 1,0 mais adequado.

#### IV.1.4. Influência da Distância entre os Eletrodos no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se a distância entre os eletrodos de 0,3 a 2,0cm mantendo constante os seguintes parâmetros:

- A) densidade de corrente = 0,8A/cm<sup>2</sup>
- B) concentração da solução eletrolítica = 3N
- C) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) = 1,0cm
- D) tempo de eletrodeposição = 90 minutos

Os valores de rendimento de deposição do urânio obtidos com a variação da distância entre os eletrodos estão relacionados na Figura IV.4. O melhor rendimento de deposição foi observado para distância de 0,5cm entre os eletrodos.

#### IV.1.5. Influência do Tempo de Eletrodeposição no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se o tempo de eletrodeposição de 30 minutos a 120 minutos, mantendo os seguintes parâmetros constantes:

- A) densidade de corrente = 0,8A/cm<sup>2</sup>
- B) concentração da solução eletrolítica = 3N
- C) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) = 1,0cm
- D) distância entre os eletrodos = 0,5cm

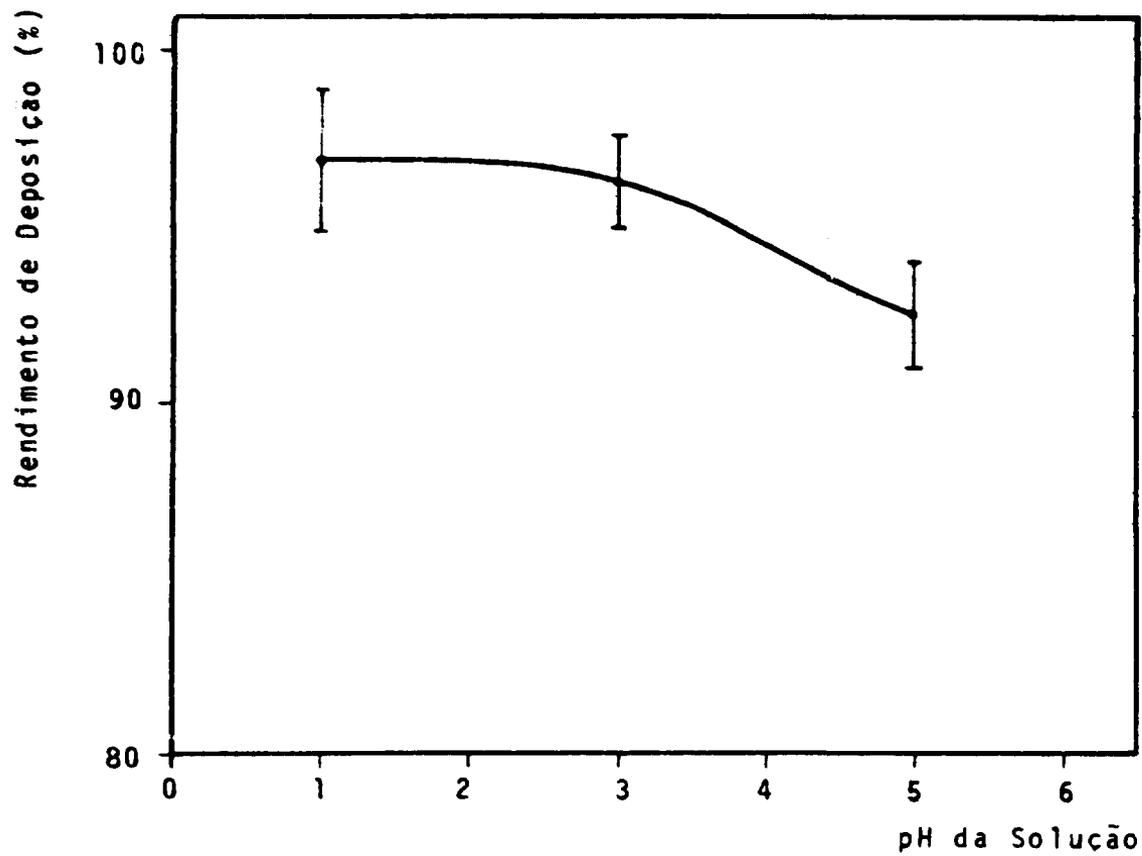


FIGURA IV.3. - INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO MISTURA (ELETRÓLITO E AMOSTRA) NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO

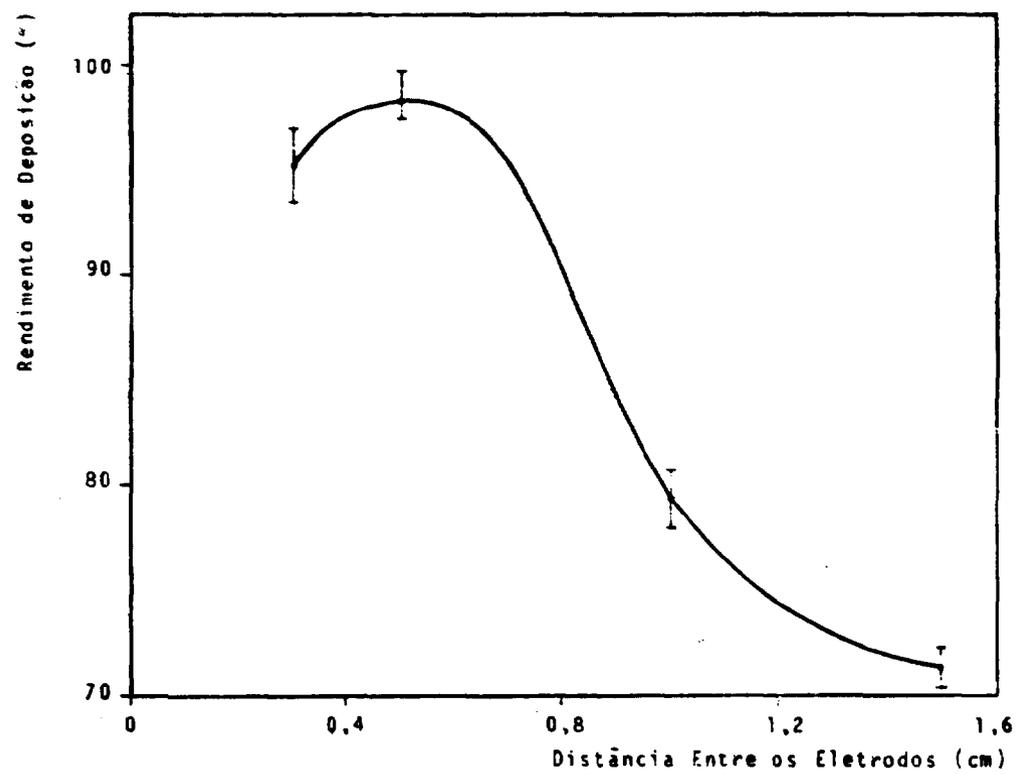


FIGURA IV.4. - INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO

A relação entre o rendimento de deposição de urânio e o tempo de deposição é apresentada na Figura IV.5. Observa-se que o tempo adequado é de 90 minutos, visto que há uma saturação na deposição de urânio acima deste tempo.

A Tabela IV.1. resume os valores dos parâmetros adequados para a técnica de eletrodeposição de urânio, escolhidos de acordo com os dados experimentais otimizados.

TABELA IV.1. Condições Experimentais da Técnica de Eletrodeposição de Urânio

Densidade de corrente .....	0,8A/cm <sup>2</sup>
Concentração da solução eletrolítica .....	3N
Volume do eletrólito .....	5 ml
Eletrólito .....	NH <sub>4</sub> Cl
pH da solução (amostra e eletrólito) .....	1,0
Distância entre os eletrodos .....	0,5 cm
Tempo de eletrodeposição .....	90 minutos

#### IV.2. Determinação de Urânio nas Amostras Geológicas pela Técnica de DIEA

A concentração do urânio foi calculada a partir da equação II.1, dos valores médios de  $C_T = 4,80 \times 10^{-8}$  gU/g sol.,  $R_T = 4,11 \times 10^{-8}$ ,  $R_A = 1,3869$  e das constantes de decaimento dos isótopos de  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ . A Tabela IV.2. apresenta os dados analíticos e as concentrações do urânio obtidas. Estes valores indicam precisão interna ( $S_{in}$ ) e precisão total ( $\sigma$ ) para a técnica de DIEA da ordem de 2% e 6%, respectivamente. Exceto para a amostra  $S_{17}$  a precisão total foi de 10%.

Adotou-se tempo de contagem de 80.000 segundos, e devido a atividade baixa do  $^{238}\text{U}$  modificou-se a distância entre o detetor e a fonte alfa de 30,60 mm, adotada para a otimização dos parâmetros da técnica de eletrodeposição de urânio, para 1,8 mm prejudicando um pouco a resolução do espectro. As condições química-analíticas adotadas na análise por espectrometria alfa são apresentadas na Tabela IV.3.

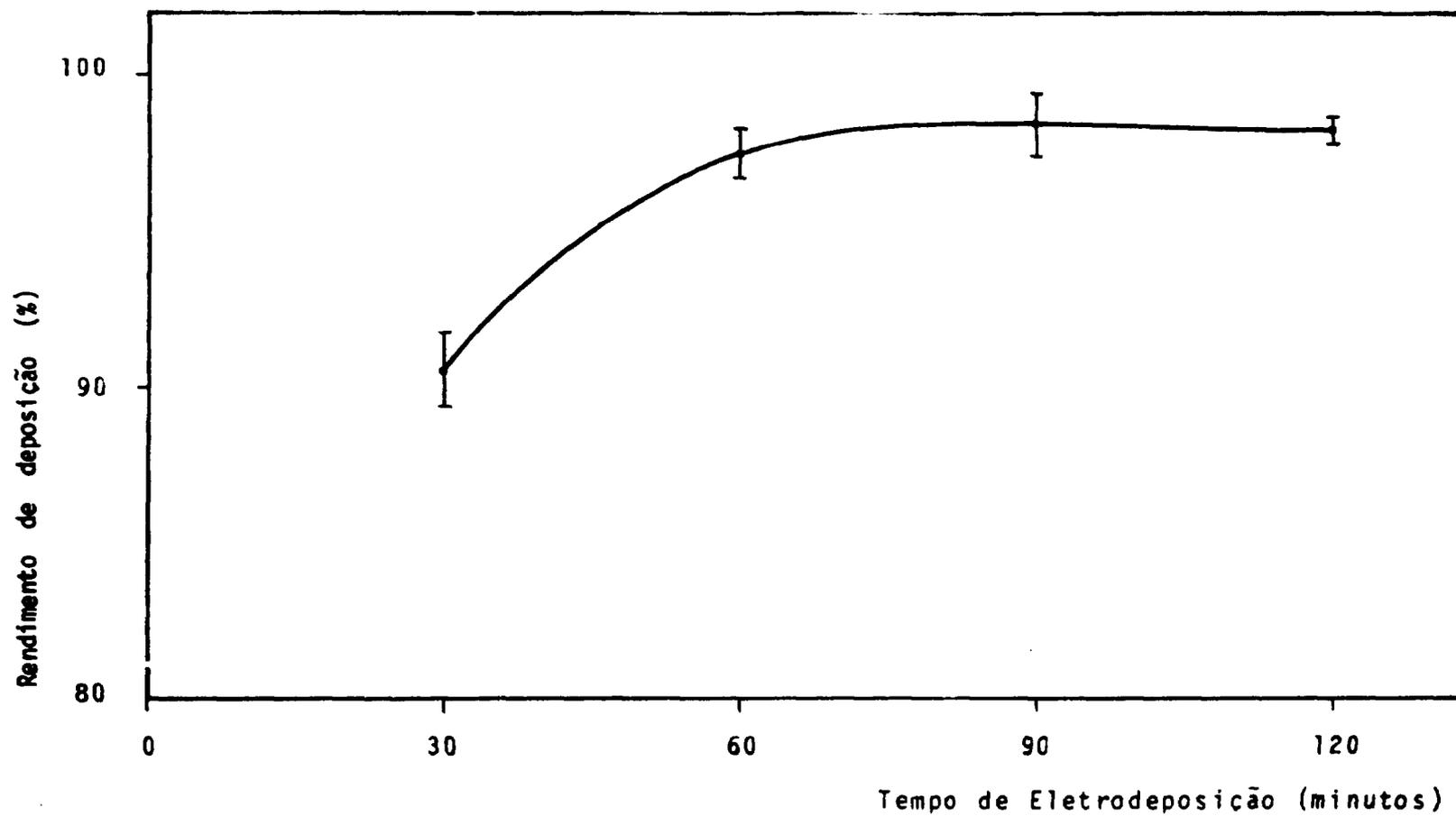


FIGURA IV.5. - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE URÂNIO NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO

TABELA IV.2. Determinação de Urânio em Amostras Geológicas pela Técnica de DIEA com Traçador  $^{233}\text{U}$

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO DE ATIVIDADE ( $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$ )/ $^{238}\text{U}$ NA MISTURA ( $R_{3+4/8}$ ) <sub>M</sub> ± S <sub>in</sub>	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA AMOSTRA $C_A \pm S_{in}$ (ppm)			CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE URÂNIO NA AMOSTRA $C_A - \text{Br}^* \pm \sigma$ (ppm)	
	TRACADOR $m_T$	AMOSTRA $m_A$						
GM1 (87,17)	0,57980	1,51410	11,08 ± 0,06	54,0	±	0,4	55 ± 3	
	0,71858	1,50113	12,24 ± 0,01	60,0	±	0,3		
	0,70526	1,50388	12,34 ± 0,01	58,7	±	0,3		
S <sub>12</sub>	0,51741	0,59188	11,8 ± 0,3	115	±	3	118 ± 7	
	0,58409	0,58770	12,2 ± 0,2	125	±	3		
S <sub>17</sub>	0,56174	0,26974	9,46 ± 0,02	353	±	2	383 ± 39	
	0,67957	0,28600	9,17 ± 0,01	418	±	2		
S <sub>18</sub>	0,65291	0,13619	9,59 ± 0,04	799	±	7	795 ± 5	
	0,55509	0,12505	9,00 ± 0,04	799	±	8		
	0,66474	0,13099	10,10 ± 0,08	797	±	9		
GM1 (50,11)	0,63666	0,06088	10,56 ± 0,06	1560	±	40	1544 ± 27	
	0,68285	0,06827	10,38 ± 0,03	1520	±	30		
	0,67876	0,06920	9,98 ± 0,04	1560	±	30		

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

OBS: Outros dados empregados na determinação do urânio:

- . Concentração do urânio no traçador  $^{233}\text{U}$  ( $C_T \pm \sigma$ ) =  $4,80 \times 10^{-8} \pm 2 \times 10^{-10}$  gU/g sol.
- . Razão de atividade  $^{238}\text{U}/(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})$  no traçador  $^{233}\text{U}$  [ $(R_{8/3+4})_T \pm S_{ex}$ ] =  $4,11 \times 10^{-8} \pm 1 \times 10^{-10}$
- . Razão de atividade  $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})/^{238}\text{U}$  na amostra [ $(R_{3+4/8})_A$ ] = 1

TABELA IV.3. Condições Químico-Analíticas adotadas para Análise de Urânio por Espectrometria Alfa

---

<u>POLIMENTO DO ELETRODO</u>	mecânico
<u>MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FONTE ALFA</u>	eletrodeposição
<u>RAZÃO DA ATIVIDADE <math>\alpha</math></u> $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})/^{238}\text{U}$ <u>NA MISTURA</u>	$\sim 10$
<u>DETETOR</u>	detetor de barreira de superfície de 450mm <sup>2</sup> com eficiência de 5% e resolução de 23%KeV (FWHM) em 5,50MeV
<u>PRESSÃO NA CÂMARA</u>	$\sim 10^{-2}$ Torr
<u>MÉTODO DE CÁLCULO DA RAZÃO DE ATIVIDADE <math>\alpha</math></u> $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})/^{238}\text{U}$	simples, sem correção devido à superposição de espectros

---

Para a medida da razão de atividade  $\alpha$  empregou-se um método simples, onde obtêm-se a razão pela integração das áreas dos picos de interesse num mesmo intervalo de canais, sem nenhuma correção devido à superposição de espectros. Este método foi o único que pôde ser aplicado, uma vez que a atividade alfa do urânio na mistura (amostra e traçador) foi armazenada no multicanal analisador programado para detectar energias entre 4 a 6 MeV cujo espectro total não permitia ser dividido em 4 partes iguais exigidas para a aplicação do método elaborado descrito por Aggarwal et al. (1980).

#### IV.3. Avaliação da Técnica de DIEA empregando o Traçador Isotópico Enri- quecido em $^{233}\text{U}$

Na Tabela IV.4. constam os valores de urânio em rochas graníticas e minérios determinados pelas técnicas de DIEA empregando o traçador enriquecido em  $^{233}\text{U}$ , descrito neste trabalho, e os obtidos por outros pesquisadores.

A análise comparativa dos valores de urânio obtidos pela técnica de DIEA empregando traçadores isotópicos diferentes, enriquecido em  $^{233}\text{U}$  e em  $^{236}\text{U}$ , mostram uma variação de 2% a 8% para as amostras GM 1 (87, 17) e GM 1 (50, 11), respectivamente. Estas variações também são observadas entre os valores de urânio obtidos pela técnica de DIEM com o traçador enriquecido em  $^{235}\text{U}$ . A grande variação observada no valor de urânio para a amostra GM 1 (50, 11) é devido a distribuição heterogênea de urânio na rocha granítica mostrando uma importante implicação no método de amostragem (Ingamels et al., 1972; Stuckless et al, 1977). Quanto ao valor da concentração de urânio na amostra S<sub>12</sub>, cabe ressaltar que ela foi excluída do programa de intercomparação de 1988 organizada pela IAEA. A exclusão provavelmente se deve a distribuição heterogênea do urânio na amostra, uma vez que vários pesquisadores informou-nos que também obtiveram valores de urânio discordantes com o do certificado (Vasconcellos, 1988).

A exatidão da técnica estabelecida foi avaliada 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. Verifica-se uma variação de 2% para as amostras GM 1 (87, 17), S<sub>17</sub> e S<sub>18</sub>.

TABELA IV.4. Comparação dos Valores de Urânio em ppm Determinados pela Técnica de DIEA Usando o Traçador Enriquecido em  $^{233}\text{U}$  com os da Literatura.

AMOSTRA	NESTE TRABALHO	VALORES DA LITERATURA			
	DIEA TRAÇADOR $^{233}\text{U}$	DIEA TRAÇADOR $^{236}\text{U}$	DIEM TRAÇADOR $^{233}\text{U}$	DIEM TRAÇADOR $^{235}\text{U}$	OUTRAS TÉCNICAS
GM1(87,17)	55 ± 3	56,4 <sup>a</sup>	56,53 <sup>b</sup>	59 <sup>c</sup> ; 56,21 <sup>a</sup>	56,5 <sup>d</sup>
S <sub>12</sub>	118 ± 7	-	141,4 <sup>b</sup>	-	119 <sup>e</sup>
S <sub>17</sub>	383 ± 39	-	362 <sup>b</sup>	-	370 <sup>e</sup>
S <sub>18</sub>	795 ± 5	-	756 <sup>b</sup>	-	770 <sup>e</sup>
GM1(50,11)	1544 ± 27	1378 <sup>a</sup>	1400 <sup>b</sup>	1581 <sup>c</sup> ; 1459 <sup>a</sup>	-

a- Stuckless et al., 1977

b- Shihomatsu e Iyer, 1988

c- Kakazu, M.H., 1980

d- Análise por Ativação Neutrônica (Vasconcellos, 1987)

e- Valores certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica

e 0,6% para a  $S_{12}$ . Stuckless e Ferreira (1976) também obtiveram variação da mesma ordem de grandeza ao comparar os valores de urânio determinados pela técnica de DIEA empregando o traçador  $^{236}\text{U}$  com os obtidos por outras técnicas.

Cabe ressaltar que a precisão interna ( $S_{in}$ ) de 0,5% a 2% observa da tanto nos valores da concentração do urânio como nas medidas das razões de atividades  $\alpha$  ( $R_M$ ) indicam que a variância dos valores da concentração do urânio depende da precisão da medida da razão de atividade. A precisão interna ( $S_{in}$ ) e total ( $\sigma$ ) da técnica de DIEA poderão ser melhoradas preparando fontes eletrodepositadas em sistema de anodo giratório e, realizando a eliminação de materiais orgânicos com aquecimento do catodo sob condições controladas, tal como a temperatura de 200 - 300°C em atmosfera inerte durante um determinado tempo (Aggarwal et al., 1980). O controle da atmosfera é aconselhável porque a superfície do catodo é oxidada nesse aquecimento, e pode ocasionar o espalhamento do espectro alfa.

Importância também deve ser dada na escolha do procedimento de medida da atividade alfa, visto que a determinação da razão de atividade  $\alpha$  por espectrometria alfa é afetada por um fenômeno, que é inerente à técnica chamada superposição de espectros alfa (contribution of tail) (Aggarwal et al., 1980). Este fenômeno resulta na superposição do espectro alfa de energia maior,  $^{233}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  ( $\sim 4,80\text{MeV}$ ), sobre o espectro alfa de energia menor,  $^{238}\text{U}$  (4,17MeV). Vários programas de computação tem sido sugeridos por diferentes pesquisadores (Kirby, 1970; De Regge, 1972; Baba, 1978; Watzig et al., 1978) para corrigir este efeito.

## V. CONCLUSÃO

O estabelecimento da técnica de DIEA empregando o traçador isotópico enriquecido em  $^{233}\text{U}$  envolveu a otimização dos parâmetros da técnica de eletrodeposição de urânio tais como: densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução, distância entre os eletrodos e tempo de eletrodeposição. As condições ótimas foram escolhidas em função do rendimento de deposição e se encontram resumidas na Tabela IV.1.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o urânio enriquecido em  $^{233}\text{U}$  pode ser empregado como traçador na determinação precisa e exata de urânio usando a técnica de espectrometria alfa por diluição isotópica (DIEA) tornando-a uma técnica alternativa. Este mesmo traçador também pode ser usado como diluente isotópico na determinação de urânio pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica (DIEM).

A precisão total e a exatidão da técnica de DIEA empregando o traçador  $^{233}\text{U}$ , apesar de ser inferior a da técnica de DIEM, são compatíveis com as de outras técnicas rotineiras como: Fluorescência de Raios-X e Análise por Ativação Neutrônica.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho faz parte da dissertação de mestrado apresentada pela autora principal. Noêmia M.P. de Moraes, Maria Inês C. Cantagallo e Maurício H. Kakazu pela colaboração e discussão durante a realização do trabalho. Dr<sup>a</sup> Marina Vasconcellos pelas amostras de minérios de urânio e dados fornecidos para a comparação dos resultados. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e suas autoridades pelo apoio material e financeiro.

## APÊNDICE 1

## EXEMPLOS DO ROTEIRO PARA A EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE UM ELEMENTO PELA TÉCNICA DE DIEA

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

## 1. Entrada de Dados

1. Elemento em análise.....	urânio
2. Número de repetições da mistura.....	1
3. Amostra a ser analisada.....	GM 1(87,17)
4. Data da calibração do traçador.....	17/09/85
5. Data da análise da amostra.....	27/06/86
6. Data da análise da mistura 1.....	17/03/86
7. Peso atômico do U no traçador.....	233.0506
8. Peso atômico do U na amostra.....	238.0294
9. Isótopo principal no traçador.....	233
10. Isótopo secundário no traçador.....	234
11. Isótopo principal na amostra.....	238
12. Fração atômica do U-233 no traçador $\pm$ erro.....	.99368 $\pm$ 4E-5
13. Fração atômica do U-234 no traçador $\pm$ erro.....	5.18E-3 $\pm$ 2E-05
14. Fração atômica do U-238 no traçador $\pm$ erro.....	.99278 $\pm$ 1E-5
15. Constante de decaimento do U-233.....	4.27778E-06
16. Constante de decaimento do U-234.....	2.80567E-06
17. Constante de decaimento do U-238.....	1.536596E-10
18. Concentração do U no traçador (G/G) $\pm$ erro.....	4.8E-08 $\pm$ 2E-10
19. Massa da alíquota do traçador na mistura 1.....	.70526 $\pm$ 1E-4
20. Massa da alíquota da amostra na mistura 1.....	1.50388 $\pm$ 1E-4
21. Erro de pesagens.....	1E-4
22. Razão da atividade do 238/233+234 no traçador $\pm$ erro	4.11E-8 $\pm$ 1E-10
23. Razão da atividade do 233+234/238 na amostra $\pm$ erro.	1.3869 $\pm$ .02
24. Razão da atividade do 233+234/238 na mistura $\pm$ erro.	12.3356 $\pm$ .010

## 2. Impressão dos Resultados

Em primeiro lugar são imprimidos os dados de entrada acima citados com excessão do ítem 2. Em seguida o resultado é apresentado da seguinte forma:

Concentração do U na mistura 1(G/G) .....  $58.7E-05 \pm 3E-07$

## APENDICE 2

### TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA ALFA

A precisão nas medidas das razões de atividade e concentração do U foi determinada levando em consideração tanto as variáveis internas ( $S_{in}$ ) como as variáveis externas ( $S_{ex}$ ).

Na espectrometria alfa as variáveis internas são os erros de contagem, enquanto que as variáveis externas são as variações, resultante da repetição do procedimento químico estabelecido à mesma amostra.

A precisão total ( $\sigma$ ) 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.

#### 2.1. Cálculo da Precisão Interna nas Razões de Atividade ( $S_{in}^2$ )

A variação estatística ocorrida durante as medidas das razões de atividades  $\alpha$  ( $R_M$ ) numa mesma fonte por espectrometria alfa (Bonotto, 1982) foi calculada por:

$$\frac{S_{in}^2}{R_M^2} = \frac{A_{(233 + 234)} + 2F_{(233 + 234)}}{(A_{(233 + 234)})^2} + \frac{A_{238} + 2F_{238}}{(A_{238})^2}$$

onde:

- $\overline{R_M}$  = média das razões de atividades  $\alpha$  ( $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$ )/ $^{238}\text{U}$
- $A_{(233 + 234)}$  = atividade  $\alpha$  ( $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$ )
- $A_{238}$  = atividade  $\alpha$   $^{238}\text{U}$
- $F_{(233 + 234)}$  = radiação de fundo para os picos ( $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$ )
- $F_{238}$  = radiação de fundo para o pico  $^{238}\text{U}$

Neste trabalho o valor das radiações de fundo foi em torno de 0,6 cpm para  $F_{(233 + 234)}$  e 0,15cpm para  $F_{238}$ .

## 2.2. 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 as variáveis externas.

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

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

$$\begin{aligned} \text{erro}^2 = & \left[ \frac{\text{HDE}}{C_T} (\text{erro } C_T) \right]^2 + \left[ \text{HDE} \left( \frac{1}{m_T} - \frac{1}{m_A^2} \right) (\text{erro pesagem}) \right]^2 + \\ & + \left[ \text{HFE}(\text{erro } FA_{3T}) \right]^2 + \left[ \text{HGE}(\text{erro } FA_{8A}) \right]^2 + \left[ \text{HDE}(R_T - 1)(\text{erro } R_T) \right]^2 + \\ & + \left[ \frac{\text{HD}[R_T(R_A - R_M)] + (R_T R_M - 1)}{(R_A - R_M)^2} \right]^2 (\text{erro } R_M)^2 + \left[ \frac{\text{HDE}}{(R_A - R_M)} (\text{erro } R_A) \right]^2 \end{aligned}$$

onde:

$$D = \frac{FA_{3T} \lambda_3 + FA_{4T} \lambda_4}{FA_{8A} + \lambda_8}$$

$$E = \frac{R_M R_T - 1}{R_A - R_M}$$

$$F = \frac{\lambda_3}{FA_{8A} \lambda_8}$$

$$G = \frac{\lambda_4}{FA_{8A} \lambda_8}$$

$$H = C_T \frac{M_A}{M_T} \frac{m_T}{m_A}$$

### 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 alfa, 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 fonte

$n$  = número total de análises

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$$

### 2.3. Cálculo da Precisão Total do Método ( $\sigma^2$ )

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

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

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 fonte  $\alpha$  e;

$k$  o número de medidas em uma fonte  $\alpha$

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 tabelado, a precisão total do método foi calculada por:

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

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

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. AGGARWAL, S.K.; CHITAMBAR, S.A.; KAVIMANDAN, V.D.; ALMAULA, A.I.; SHAH, P.M.; PARAB, A.R.; SANT, V.L.; JAIN, H.C.; RAMANIAH, M.V. Precision and accuracy in the determination of  $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$  alpha activity ratio by alpha spectrometry. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1980. (BARC-1041).
02. ANDERSON, H.L. Alpha particle thickness gauge using a solid state detector. Nucl. Instrum. Methods, 12:111-4, 1961.
03. BABA, H. A computer program for  $\alpha$ -spectrum analysis. Nucl. Instrum. Methods. 148:173-8, 1978.
04. BONOTTO, D.M. Aplicação dos dados do fracionamento isotópico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Água da Prata (SP). São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico).
05. BRITS, R.J.N. A routine method for the determination of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio in natural water. Chem. Geol., 25:347-54, 1979.
06. DE BIÈVRE, P. & HURÉ, J. Reference materials in the nuclear fuel cycle. In: PRODUCTION and use of reference materials: international symposium, held in Berlin, Nov. 1979. (separata).
07. DE REGGE, P. Analysis and interpretation of gamma and alpha spectra with a small real-time computer. Nucl. Instrum. Methods, 102:269-80, 1972.
08. DE REGGE, P. & BODEN, R. Review of chemical separation techniques applicable to alpha spectrometric measurements. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 223:181-7, 1984.
09. DONIVAN, S.; HOLLENBACH, M.; KORTE, N. The determination of uranium and thorium isotopes in water, rock, and soil samples by alpha spectrometry. Grand Junction, CO., U.S. Department of Energy, may 1982. (GJBX - 121)

10. FRIEDLANGER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J.M. Nuclear and radiochemistry. 2. ed. New York, Wiley, 1964. p. 137-9
11. GLOVER, K.M. Alpha-particle spectrometry and its applications. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 35:239-50, 1984.
12. HAAS, E.; GEORGI, B.; KÜHN, W. The determination of uranium in soils of the northern part of Lower Saxony. Atomkernenerg. Kerntech., 39:17-9, 1981.
13. HAMPSON, B.L. & TENNANT, D. Simultaneous determination of actinide nuclides in environmental materials by solvent extraction and alpha spectrometry. Analyst. 98:873-85, 1973.
14. HASHIMOTO, T.; TANIGUCHI, H.; SOTOBAYASHI, T. Simultaneous determination of uranium and plutonium isotopes in soils by means of single alpha-spectrometry. J. Radioanal. Chem., 52(1):133-42, 1979.
15. INGAMELS, C.O.; ENGELS, J.C.; SWITZER, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: GEOLOGICAL Congress: abstracts of the 24<sup>th</sup> international ..., held in Montreal, Aug. 1972, Sec. 10: Geochemistry. Ottawa, 1972. p. 405-15. (Separata).
16. KAKAZU, M.H. Otimização da emissão termoiônica 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).
17. KIRBY, H.W. Alpha branching ratio of <sup>227</sup>Ac. J. Inorg. Chem., 32: 2823-37, 1970.
18. KRESSIN, I.K. Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution  $\alpha$  spectrometry. Anal. Chem., 49(6):842-6, 1977.
19. LALLY, A.E. & GLOVER, K.M. Source preparation in alpha spectrometry. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 223:259-65, 1984.

20. MIGUEL, M.; DERON, S.; SWIETLY, H.; HEINONEN, O.J. Problems and progress in the preparation of sources for the alpha spectrometry of plutonium. In: SAFEGUARDS analytical laboratory evaluation programme: meeting of the participants, Argone, 8-9 jul. 1981. (Separata)
21. MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica).
22. PUPHAL, K.W.; FILER, T.D.; MCNABB, G.J. Electrodeposition of actinides in a mixed oxalate-chloride electrolyte. Anal. Chem., **56**: 113-6, 1984.
23. RAMANIAH, M.V.; JAIN, H.C.; AGGARWAL, S.K.; CHITAMBAR, S.A.; KAVIMANDAN, V.D.; ALMAULA, A.I.; SHAH, P.M.; PARAB, A.R.; SANT, V.I. Isotope dilution alpha spectrometry for the determination of plutonium concentration in irradiated fuel dissolver solution: IDAS and R-IDAS. Nucl. Technol., **49**:121-8, 1980.
24. RUDRAN, K. A comparative study of electrodeposition of actinides from aqueous ammonium sulphate and isopropyl alcohol. Harwell, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1969. (AERE-R-5987).
25. SHIHOMATSU, H.M. & IYER, S.S. 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 em  $^{233}\text{U}$ . (em fase de publicação).
26. 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.
27. 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.

28. TALVITIE, N.A. Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination. Anal. Chem., 44(2):280-3, 1972.
29. UMEMOTO, S. Determination of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of uranium in natural materials. Radiochim. Acta, 8:107-11, 1967.
30. VASCONCELLOS, M.B.A. Comunicação pessoal, 1987.
31. VESELSKY, J. An improved method for the determination of the ratio  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in natural waters. Radiochim. Acta, 21:151-4, 1974.
32. WÄTZIG, W: & WESTMEIER, W. ALFUN - a program for the evaluation of complex alpha spectra. Nucl. Instrum. Methods, 153:518-24, 1978.
33. WEAST, R.C., ed. CRC handbook of chemistry and physics. 64. ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 1983.