

BZR 9127341

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ANÁLISE ISOTÓPICA DE LÍTIO POR ESPECTROMETRIA DE
MASSA TERMOIÔNICA

Maurício Hiromitu KAKAZU e Jorge Eduardo de Souza SARKIS

IPEN-PUB--334.

IPEN-Pub-334

ABRIL/1991

SÃO PAULO

**ANÁLISE ISOTÓPICA DE LÍTIO POR ESPECTROMETRIA DE
MASSA TERMOIÔNICA**

Maurfcio Hiromitu KAKAZU e Jorge Eduardo de Souza SARKIS

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

**LITHIUM
MASS SPECTROSCOPY
ISOTOPE RATIO
FRACTIONATION
TIME DEPENDENCE**

IPEN - Doc - 3927

Aprovado para publicação em 04/02/91.

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

ANÁLISE ISOTÓPICA DE LÍTIO POR ESPECTROMETRIA
DE MASSA TERMOIÔNICA

Maurício Hiromitu KAKAZU e Jorge Eduardo de Souza SARKIS

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

RESUMO

Foi estudado um método analítico para análise isotópica de lítio por espectrometria de massa. As análises foram feitas usando-se um espectrômetro de massa termoiônico de focalização simples Varian Mat TH5 com setor de campo magnético de 90° e raio de deflexão de 21,4cm, equipado com uma fonte de íons térmicos do tipo filamento duplo de rênio. Foi estudado o efeito das diferentes formas químicas do lítio tais como: carbonato, cloreto, nitrato e sulfato sobre a razão isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. Foi estudado também o fracionamento isotópico do lítio em termos do tempo de análise. A precisão obtida com o carbonato de lítio foi de $\pm 0,1\%$ e a exatidão de $\pm 0,6\%$ enquanto que para as outras formas químicas estudadas as precisões obtidas foram de $\pm 0,5\%$ e as exatidões de $\pm 2\%$. O fator de fracionamento isotópico, $K=1,005$, foi obtido para diferentes amostras do carbonato de lítio padrão isotópico CBNM IRM 016, que foi considerado constante.

ISOTOPE ANALYSIS OF LITHIUM BY THERMOIONIC
MASS SPECTROMETRY

Maurício Hiromitu KAKAZU and Jorge Eduardo de Souza SARKIS

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

ABSTRACT

A analytical mass spectrometric method for the isotope analysis of lithium has been studied. The analysis were carried out by using a single focusing thermoionic mass spectrometer Varian Mat TH5 with 90° magnetic sector field and 21.4cm deflection radius, equipped with a dual Re-filament thermal ionization ion source. The effect of different lithium chemical forms, such as, carbonate, chloride, nitrate and sulfate upon the isotopic ratios ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ has been studied. Isotopic fractionation of lithium was studied in terms of the time of analysis. The results obtained with lithium carbonate yielded a precision of $\pm 0.1\%$ and an accuracy of $\pm 0.6\%$, whereas with other chemical forms yielded precisions of $\pm 0.5\%$ and accuracies of $\pm 2\%$. A fractionation correction factor, $K=1.005$, was obtained for different samples of lithium carbonate isotopic standard CBNM IRM 016, wich has been considered constant.



INTRODUÇÃO

O lítio é encontrado na natureza constituído de dois isótopos de massa atômica 6 e 7, e com uma composição isotópica de cerca de 7% e 93% respectivamente. Devido a características físicas e nucleares específicas, este elemento possui diversas aplicações na tecnologia nuclear. O isótopo de lítio de massa 6, com uma secção de choque para absorção de neutrons de cerca de 950 barns viabiliza o seu emprego na fabricação de detetores de nêutrons (Jenkins, 1979), como monitor do fluxo de nêutrons em um reator nuclear e principalmente na produção de trítio por meio da reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ (Cameron, 1964). O lítio é o elemento que apresenta o mais alto calor específico, o que faz um meio ideal para a transferência de calor, podendo ser empregado como material refrigerante em reatores nucleares, desde que se reduza a percentagem do isótopo de lítio de massa 6 por um fator de 400 vezes (Cameron, 1964).

Em compostos de lítio comercial foram observadas variações de 3,75 a 7,5% na porcentagem atômica de ${}^6\text{Li}$ devido, provavelmente, ao fracionamento isotópico durante o tratamento químico ou a variação nas condições geológicas (Cameron, 1955; Michiels and De Bievre, 1981; Svec and Anderson, 1965).

Desta forma, a análise isotópica nestes compostos assume importante papel na avaliação do valor exato da composição isotópica de lítio para possibilitar o seu uso na tecnologia nuclear. A técnica mais empregada para esta finalidade é a espectrometria de massa (De Bievre and Debus, 1965; Flesh et al. 1973; Pauwels et al., 1968).

A obtenção de resultados precisos e exatos por espectrometria de massa requer o estabelecimento de condições apropriadas de preparo e análise das amostras, tais

como: escolha da melhor forma química para a análise, execução de um procedimento reproduzível para a deposição da amostra no filamento, determinação do intervalo de tempo em que as medidas podem ser realizadas sem comprometer o resultado das análises, determinação de parâmetros ideais para obtenção de sinal iônico estável e mensurável, tratamento estatístico dos dados e correção para fracionamento isotópico.

PARTE EXPERIMENTAL

As análises isotópicas foram feitas usando um espectrômetro de massa termo-iônico de focalização simples da Varian Mat TH5, com setor magnético de 90° e raio de deflexão de 21,4cm. A detecção dos íons foi feita por meio de um coletor copo de Faraday. O campo magnético, a unidade controladora de "salto de pico", a aquisição e processamento de dados foram automaticamente controlados por um micro-computador de 8 bits acoplado "on-line" ao espectrômetro (Kakazu e outros, 1986).

A aquisição de dados consistiu na integração de quatro medidas no topo de cada pico, 3 varreduras e um mínimo de 10 ciclos do conjunto de varreduras. O "drift" do sinal foi corrigido por meio do método de interpolação linear (Stevens, 1964). Para cada ciclo foram verificados e rejeitados valores de razões isotópicas fora do limite de $\pm 2,5$ vezes o desvio padrão, permitindo-se uma eliminação de dados de no máximo 30% dos resultados.

O lítio é ionizado termicamente a partir de amostras depositadas sobre um filamento de rênio, designado filamento amostra de um arranjo de filamento duplo. Antes do seu uso, os filamentos são desgaseificados em vácuo por 30 min. com passagem de corrente elétrica de 4,0 A.

Neste trabalho foram utilizados filamentos de rênio de alta pureza, refinados por zona, fabricados pela Rembar Co., EUA, com as seguintes dimensões: 0,7mm de largura e 0,04mm de espessura, fixados em cartuchos de filamento duplo.

Foram preparadas amostras de lítio nas formas químicas cloreto, nitrato, sulfato e carbonato, a partir de padrão isotópico secundário de lítio na forma de carbonato, certificado por Flesh et al. (1973).

As amostras de lítio foram depositadas em quantidades de cerca de 7µg, da seguinte forma: alíquotas de cerca de 5µl da solução de cada composto foram depositadas sobre a superfície do filamento amostra. A solução foi evaporada por meio de passagem de corrente elétrica de 0,5 A. A temperatura do filamento foi aumentada gradativamente com aumento da corrente elétrica em intervalos de tempo de 5 em 5 s até o filamento ficar incandescente, restando-se nesta condição por 10 s. Finalmente, o filamento de ionização foi aquecido por 5 s ao rubro, de modo a eliminar eventuais impurezas absorvidas durante as etapas de deposição.

As medidas foram feitas para a espécie iônica Li^+ , ajustando-se a corrente do filamento de ionização em cerca de 2,0 A e do filamento amostra em cerca de 0,4 A, obtendo-se um sinal iônico estável da ordem de 0,3V, ou $3 \times 10^{-12} A$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi feito um estudo dos parâmetros que afetam a precisão das análises tais como: forma de deposição, tempo de análise e o fracionamento isotópico.

Foram feitos vários testes com relação a deposição de amostras averiguando o tempo de secagem da solução no

filamento, o grau de aquecimento do filamento para a obtenção um depósito aderente e homogêneo, o tipo de arranjo de filamento, simples ou duplo, e o material do filamento, tântalo ou rênio adequados.

A utilização do filamento de tântalo não resultou na obtenção de uma emissão iônica de lítio suficientemente mensurável.

O arranjo de filamento simples de rênio apresentou um mau desempenho devido as dificuldades de um controle fino da temperatura de análise, dessa forma os resultados obtidos não foram reproduzíveis.

O arranjo de filamentos duplos de rênio mostrou-se o mais adequado para as análises isotópicas. Isto se deve ao fato do lítio ser um elemento com potencial de ionização muito baixo, 5,39 eV (Weast, 1983), ocorrendo uma emissão iônica muito rápida e a temperaturas muito baixas. Com a utilização do arranjo de filamentos duplos foi possível um maior controle no aumento da temperatura permitindo a obtenção de um feixe iônico estável e duradouro para a realização de um número suficiente de medidas de razão isotópica. Os resultados obtidos nesta etapa estão de acordo com aqueles encontrados por Cegalla (1982).

O carbonato de lítio mostrou ser a forma química mais adequada para as análises, apresentando um filme fino e homogêneo de cor branca.

As demais formas químicas, por serem muito higroscópicas exigiram um cuidado maior na montagem dos cartuchos, na introdução das amostras no equipamento e principalmente nos procedimentos de termoionização.

O intervalo de tempo adequado para a aquisição de medidas foi estabelecido para as análises de amostras baseadas na deposição de lítio na forma de carbonato, tabe-

la 1. Nesta tabela são apresentados os valores de razão isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ com a respectiva precisão dada por 1 sigma de desvio padrão.

Estes resultados mostraram que descartando-se os primeiros 30 min. iniciais em que são consumidos no ajuste das condições ótimas para a obtenção de sinal iônico de Li^+ , estável e mensurável, foi possível medir razões isotópicas de lítio durante um intervalo de 90 min. com uma precisão interna de cerca de $\pm 0,1\%$ e uma precisão externa de $\pm 0,4\%$ em média. Considerando-se que o tempo normal de medidas é de cerca de 20 min. para oito varreduras e três repetições, tem-se uma grande margem de segurança quanto a obtenção de medidas confiáveis.

Dos resultados obtidos para o carbonato e tendo-se por base como valor verdadeiro o certificado por Flesh et al., (1973), obtém-se um fator de correção para fracionamento isotópico, $K = 1,007$, constante para as várias deposições de carbonato de lítio. Determina-se o fator de correção para fracionamento através da fórmula (De Bievre and Debus, 1965):

$$K = \frac{\text{razão isotópica } {}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} \text{ certificada para a amostra padrão}}{\text{razão isotópica } {}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} \text{ experimental para a amostra padrão}}$$

Após o estabelecimento das condições ótimas de trabalho foram analisadas diversas amostras de lítio de modo a verificar a eficácia do procedimento desenvolvido. Nas tabelas 2, 3, 4 e 5, são apresentados os resultados das medidas de razão isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ para as diferentes formas químicas estudadas. As precisões são indicadas abaixo dos valores de razões isotópicas e se referem a 1 sigma de desvio padrão. Para cada medida de razão isotópica foi calculado o fator de correção para fracionamento isotópico, K . São também, apresentadas as médias finais com as

respectivas precisões externas, expressas também em porcentagem.

Verifica-se que, como descrito anteriormente, a forma carbonato é a que apresenta uma maior homogeneidade dos resultados, do que as outras formas estudadas. O valor da precisão externa de $\pm 0,3\%$ está de acordo com aquele obtido por Flesh et al., (1973), $\pm 0,25\%$, na análise destas mesmas amostras. Com relação ao valor da razão ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, a forma carbonato de lítio apresentou também um menor desvio percentual que as outras formas, relativo ao certificado pelo autor, cerca de $\pm 0,6\%$.

O fator de correção para o fracionamento isotópico foi também determinado por meio de 5 análises de amostras de carbonato de lítio padrão isotópico CBNM IRM 016, cujo valor certificado para a razão isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ é igual a $0,08137 \pm 0,0034$. A tabela 6 apresenta os resultados destas medidas. O valor do fator de correção para fracionamento isotópico determinado, $K = 1,005$, como mostra a tabela 6, está de acordo com o obtido para o padrão isotópico secundário, dentro dos erros experimentais, demonstrando a validade dos parâmetros analíticos estabelecidos para a análise isotópica de lítio na forma de carbonato de lítio.

AGRADECIMENTOS

A Dr^ª Maria Inês Costa Cantagallo pelas sugestões na redação do trabalho. A Laurelisa Nolla pelo trabalho datilográfico. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e suas autoridades pelo apoio material e financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMERON, A.E. Mass spectrometry of lithium. In: RODDEN, C.J., ed. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C., Division of Technical Information U.S. Atomic Energy Commission, 1964. p. 1090 - 1109.
- CAMERON, A.E. Variation in the natural abundance of lithium isotopes. J. Amer. Chem. Soc., 77:2731-2733, 1955.
- CEGALLA, M.A. Determinação da abundância isotópica e concentração de lítio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- DE BIEVRE, P. & DEBUS, G.H. Precision mass spectrometric isotope dilution analysis. Nucl. Instrum. and Methods, 32: 224-228, 1965.
- FLESH, G.D.; ANDERSON JR., A.R.; SVEC, H.J. A secondary isotopic standard for ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ determinations. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12:265-272, 1973.
- JENKINS, P.B. & LANDOLT, R.R. A study of the use of lithium 6 enriched converters for the detection of neutrons with cellulose nitrate. Nucl. Tracks., 3(4):219-221, / 1979.
- KAKAZU, M.H.; SATO, K.; MORAES, N.M.P.; IYER, S.S. Precisão e exatidão na análise isotópica de urânio com espectrômetro de massa termoiônico - aquisição de dados com microcomputador. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA". Espectrometria de Massas: Anais do 1º Encontro Latino-Americano de... realizado no Rio de Janeiro, 20 - 21 de março, 1986.
- MICHIELS, E. & DE BIEVRE, P., Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 49:265-274, 1983.

- PAUWELS, J.; LAUER, K.F.; LE DUIGOU, Y.; DE BIEVRE, P. ;
DEBUS, G.H. The preparation of precisely defined lithium
isotope mixtures. Anal. Chem. Acta, 43:211-220, 1968.
- STEVENS, C.M. Isotopic analysis of solid samples by surface
ionization. In: RODDEN, C.J., ed . Analysis of essential
nuclear reactor materials. Washington, D.C., Division of
Technical Information U.S. Atomic Energy Comission ,
1964. p. 1010-1082.
- SVEC, H.J. & ANDERSON JR., A.R. The absolute abundance of
the lithium isotopes in natural sources. Geochim. Cosmo
chim. Acta, 29:633-641, 1965.
- WEAST, R.C., ed. CRC handbook of chemistry and physics .
64. ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 1983.

Tabela 1. Análise Isotópica de Lítio na Forma de Carbonato de Lítio
Variação da Razão Isotópica com o Tempo de Análise

Tempo (Min.)	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$					
	15	30	45	60	75	90
Amostra Nº						
1	0,0825 ±0,0003	0,08246 ±0,00007	0,08204 ±0,00005	0,08225 ±0,00004	0,08206 ±0,00004	0,0829 ±0,0001
2	0,0828 ±0,0001	0,08306 ±0,00002	0,08303 ±0,00003	0,08247 ±0,00001	0,08309 ±0,00002	0,08240 ±0,00008
3	0,0824 ±0,0002	0,08232 ±0,00001	0,0823 ±0,0001	0,08286 ±0,00003	0,08220 ±0,00003	0,08266 ±0,00003
4	0,08208 ±0,00006	0,08249 ±0,00003	0,0822 ±0,0006	0,08206 ±0,00003	0,08250 ±0,00003	0,08267 ±0,00003
5	0,0823 ±0,0001	0,0822 ±0,0001	0,08258 ±0,00006	0,08243 ±0,00004	0,08241 ±0,00001	0,08201 ±0,00004
Razão Média	0,0824	0,0825	0,0824	0,0824	0,0824	0,0825
Precisão	±0,0003	±0,0003	±0,0004	±0,0003	±0,0004	±0,0003
Precisão Externa %	±0,5	±0,4	±0,5	±0,4	±0,5	±0,3

Tabela 2. Análise Isotópica de Lítio forma de Cloreto de Lítio

AMOSTRA Nº	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	FATOR DE CORREÇÃO K
1	0,08057 $\pm 0,00003$	1,033
2	0,08124 $\pm 0,00001$	1,024
3	0,0829 $\pm 0,0001$	1,004
4	0,0823 $\pm 0,0003$	1,011
5	0,08134 $\pm 0,00005$	1,023
Média	0,0817 $\pm 0,0009$	1,019 $\pm 0,011$
Precisão Externa %	$\pm 1,1$	$\pm 1,1$

Tabela 3. Análise Isotópica de Lítio forma de Nitrato de Lítio

AMOSTRA Nº	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	FATOR DE CORREÇÃO K
1	0,08136 $\pm 0,00004$	1,023
2	0,08092 $\pm 0,00005$	1,028
3	0,0823 $\pm 0,0004$	1,011
4	0,08156 $\pm 0,00007$	1,020
5	0,0814 $\pm 0,0002$	1,022
Média	0,0815 $\pm 0,0005$	1,021 $\pm 0,006$
Precisão Externa %	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$

Tabela 4. Análise Isotópica de Lítio forma de Sulfato de Lítio

AMOSTRA Nº	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	FATOR DE CORREÇÃO K
1	0,08294 $\pm 0,00006$	1,003
2	0,08205 $\pm 0,00003$	1,014
3	0,0819 $\pm 0,0003$	1,016
4	0,08223 $\pm 0,00008$	1,012
5	0,08192 $\pm 0,00003$	1,016
Média	0,0822 $\pm 0,0004$	1,012 $\pm 0,005$
Precisão Externa %	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$

Tabela 5. Análise Isotópica de Lítio forma de Carbonato de Lítio

AMOSTRA Nº	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	FATOR DE CORREÇÃO K
1	0,0825 $\pm 0,0003$	1,008
2	0,08264 $\pm 0,00003$	1,007
3	0,0822 $\pm 0,0001$	1,006
4	0,0820 $\pm 0,0001$	1,005
5	0,08250 $\pm 0,00007$	1,008
Média	0,0824 $\pm 0,0003$	1,007 $\pm 0,002$
Precisão Externa %	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$

Tabela 6. Análise Isotópica de lítio forma de Carbonato de lítio - Padrão Isotópico CBNM: IRM 016

AMOSTRA Nº	RAZÃO ISOTÓPICA ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	FATOR DE CORREÇÃO K
1	0,08106 +0,00004	1,004
2	0,08081 ±0,00001	1,007
3	0,08097 ±0,00001	1,005
4	0,08094 ±0,00008	1,005
5	0,08086 ±0,0001	1,006
Média	0,08093 ±0,0001	1,005 ±0,001
Precisão Externa %	±0,1	±0,1