

**DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ENRIQUECIMENTO DE URÂNIO
EM U-235 PELA TÉCNICA DA ESPECTROMETRIA GAMA PASSIVA**

M. F. CESAR e O. Y. MAFRA

INFORMAÇÃO IEA N.º 42
Dezembro — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ENRIQUECIMENTO DE URÂNIO
EM U-235 PELA TÉCNICA DA ESPECTROMETRIA GAMA PASSIVA**

M. F. Cesar e O. Y. Mafra

**Coordenadoria de Física Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Informação IEA Nº 42
Dezembro - 1974**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente

Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente

Prof. Dr. José Augusto Martins

Prof. Dr. Milton Campos

Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ENRIQUECIMENTO DE URÂNIO EM U-235 PELA TÉCNICA DA ESPECTROMETRIA GAMA PASSIVA

M.F. Cesar e O. Y. Mafra

RESUMO

O trabalho refere-se a implantação no IEA, como técnica de rotina, do ensaio não destrutivo para a determinação da porcentagem de enriquecimento em U-235 através da espectrometria gama passiva. Foram analisadas amostras de enriquecimento conhecido tendo-se obtido resultados com precisão de 1%.

1 - Introdução

Um dos problemas que se propõe durante a manufatura de elementos combustíveis é o da análise isotópica do material físsil utilizado.

Entre os métodos mais precisos⁸ para medir o teor de enriquecimento está a espectrometria de massa. Entretanto, tratando-se de técnica demorada e que envolve equipamento custoso, é mais utilizada, nos vários laboratórios, para a medida absoluta do enriquecimento, sendo o controle feito por técnicas mais simples e baratas embora de menor precisão⁹.

Um método não destrutivo utilizado para a determinação do enriquecimento ou concentração relativa do U-235 em urânio é a espectrometria gama passiva. Esta técnica utilizada em conjunto com um ensaio que determine a quantidade de urânio, permite obter a quantidade total de U-235.

O presente trabalho refere-se à medida do teor de enriquecimento no caso do urânio a ser analisado encontrar-se (ou poder ser colocado) em forma de pastilhas sinterizadas ou não.

Esta técnica já foi desenvolvida em outros laboratórios^{2,7}, de modo que o que se visou foi transportar a técnica para o IEA, estabelecendo o método como rotina a fim de que possa ser utilizado sempre que se fizer necessário.

2 - Princípio do Método

O decaimento do ^{235}U por emissão α para o ^{231}Th é acompanhado da emissão de um raio gama de alta intensidade relativa (fig. 1), com energia de 185,7 KeV. Um grama de ^{235}U emite $4,3 \times 10^4$ raios gama de 185,7 KeV por segundo. A atividade desse raio é diretamente proporcional ao grau de enriquecimento da amostra utilizada. Entretanto, a baixa energia e conseqüentemente o baixo poder de penetração desses raios gama faz com que uma grande porcentagem deles seja absorvida dentro do próprio material. Assim sendo, para que a proporcionalidade entre o número de raios gama efetivamente emitidos e o grau de enriquecimento seja válida, a amostra utilizada deve ter as características de um meio infinito. Por meio infinito entende-se uma amostra cuja espessura é igual ou superior à espessura

necessária para que a auto-absorção do raio gama seja saturada. Nessas condições, diz-se que a amostra é "espessa" e basta medir a sua atividade com um detetor apropriado e efetuar as correções necessárias para se obter o teor de enriquecimento.

A expressão que dá a atividade do raio gama de 185,7 KeV é a seguinte¹⁰:

$$C = E \times A \times \epsilon$$

onde,

C é o número de contagens integradas no pico de 185,7 KeV,

E é o teor de enriquecimento,

A é a atividade específica do ^{235}U e,

ϵ é a eficiência global.

Por sua vez ϵ é dado pela expressão:

$$\epsilon = \epsilon' f_a \left[1 + \sum \frac{\rho_i \mu_i}{\rho_u \mu_u} \right]^{-1} f_G e^{-\rho_c \mu_c d}$$

onde,

ϵ' é a eficiência do detetor utilizado para os raios gama de 185,7 KeV,

f_a é o fator de autoabsorção,

$\left[1 + \sum \frac{\rho_i \mu_i}{\rho_u \mu_u} \right]^{-1}$ é o fator que leva em consideração a composição do material,

$e^{-\rho_c \mu_c d}$ é o fator de absorção do recipiente ou invólucro do material, e,

f_G é o fator geométrico do sistema de detecção.

Se um padrão de mesma composição, dimensões e invólucro que a amostra for contado no mesmo sistema de detecção, e se seu enriquecimento for conhecido com precisão pode-se facilmente obter o enriquecimento desconhecido da amostra.

Para que esta comparação forneça resultados de boa precisão, não é aconselhável que o padrão e a amostra tenham enriquecimentos muito diferentes. Caso isto ocorra, é mais conveniente utilizar uma série de padrões que permitam a obtenção de uma reta de calibração.

Para se fazer a comparação entre padrão e amostra, obviamente o fator de autoabsorção deve ser o mesmo, ou seja, ambos devem ter espessura suficiente para que a absorção dos raios gama de 185,7 KeV seja saturada.

A espessura crítica x_0 pode ser definida como a espessura de material necessário para

produzir 99,5% dos raios gama emitidos; desse modo, a fração transmitida será $I/I_0 = 0,005$ e assim $x_0 = \frac{5,29}{\mu_U \rho_U + \sum \rho_i \mu_i}$. Calculando-se valores da espessura crítica para as composições mais utilizadas supondo-se as densidades teóricas obtêm-se a tabela I

Tabela I

Material	Densidade g/cm ³	Espessura crítica x ₀ (cm)
U (metálico)	18,7	0,20
UF ₆	4,7	1,08
UO ₂	10,9	0,37
U ₃ O ₈	7,3	0,56
Nitrato de urânio	2,8	2,30

Esses valores são válidos para essas densidades. Se elas foram alteradas, devem ser feitas as correções necessárias.

Falta de homogeneidade na composição da matriz ou variação na densidade podem produzir alterações na medida da atividade do raio gama de 185,7 KeV e afetar a precisão da medida. Assim, é necessário utilizar-se a mesma matriz para não comprometer a precisão do método e além disso, realizar ensaios que avaliem o efeito das possíveis variações de densidades entre as várias amostras e padrões. Grandes imprecisões poderão ocorrer também se houver variação do enriquecimento dentro da amostra e neste caso, o método não é aplicável.

As amostras devem ser colocadas dentro de invólucros, o que causará uma certa absorção de raios gama. Possíveis variações na espessura deste invólucro devem ter seu efeito avaliado experimentalmente em cada caso. Uma alteração Δd na espessura do invólucro causará uma variação $\frac{\Delta C}{C}$ nas contagens. Para invólucros de alumínio, que foram os utilizados por nós, uma variação de $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm na espessura provoca uma variação percentual nas contagens de 0,09%.

Vários outros fatores influem na medida:

a) "Background Compton"

O ^{238}U decai pela emissão de partículas α para o ^{234}Th , que por emissão β com meia vida de 24,1 dias, transforma-se em ^{234}Pa e $^{234\text{m}}\text{Pa}$ que por decaimento β transforma-se no ^{234}U . Aproximadamente 1% do ^{234}Pa decai através dos raios gama de 1001 KeV e 766 KeV. Esses raios gama perdem energia através do espalhamento Compton e aparecem na região do pico de 185,7 KeV. É importante notar que a atividade do ^{234}Pa pode ser alterada de amostra para amostra se for perturbado o equilíbrio entre o ^{238}U e ^{234}Th , o que ocorre frequentemente em processos químicos de conversão do urânio. O "background Compton" apresenta, entretanto, um comportamento suave podendo ser descontado do pico de absorção total.

b) Superposição de picos

Este tipo de efeito só ocorre quando o detetor utilizado é o NaI(Tl) e é extremamente importante quando o urânio medido foi recentemente separado de uma planta de reprocessamento, pois surge o ^{237}U com uma linha de 208 KeV. Entretanto, em caso de se utilizar detetor de Ge-Li a resolução é mais do que suficiente para separar os picos de 208 KeV e 185,7 KeV. No caso estudado aqui o urânio não provém de reprocessamento, mas mesmo assim utilizou-se o detetor de Ge-Li.

c) "Background" ambiente

Esta radiação de fundo provém de fontes colocadas nas vizinhanças do aparato experimental de medida e pode variar com o tempo, o que é importante quando os tempos de medida são longos. Utilizou-se uma blindagem de chumbo bem maior do que o detetor para evitar os efeitos de espalhamento na própria blindagem que é internamente recoberta de cobre e alumínio. A correção para o "background" ambiente foi desprezível, mas mesmo assim foi levada em consideração nas medidas.

3 - Arranjo Experimental

Foi adaptado à frente do detetor um colimador de chumbo de 6 mm de diâmetro com 5 mm de espessura, de maneira que só a parte central da pastilha seja vista pelo detetor. Evita-se assim o efeito de possíveis variações no diâmetro, além de se diminuir o "background" ambiente que incide no detetor.

Especial atenção deve ser dada ao problema de reprodutibilidade geométrica, pois este é um dos fatores que comprometem a precisão do método.

Para a detecção podem ser usados um cristal cintilador de NaI(Tl) ou o detetor de estado sólido, Ge-Li, acoplados a um sistema convencional para detecção de radiação gama. O detetor de NaI(Tl) apresenta maior eficiência, mas a sua resolução mal permite distinguir entre o grupo de raios X do urânio e o pico de 185,7 KeV do ^{235}U dando inclusive uma razão sinal para "background" Compton muito baixa (fig. 2).

O detetor de Ge Li, que foi o utilizado, apresenta menor eficiência o que resulta na necessidade de um maior tempo para as análises, porém, como as análises são para controle de laboratório e não feitas em escala industrial, um aumento no tempo de contagem é perfeitamente aceitável. Por outro lado, a resolução de detetor utilizado (271 eV FWHM em 122 KeV) permitiu identificar o pico de 185,7 KeV (a ser integrado) com segurança, obtendo-se inclusive uma melhor razão sinal para "background" Compton do que no caso do NaI(Tl) (fig. 3). O Ge-Li utilizado é de 4,8 mm sendo especial para a detecção de radiação γ de baixa energia.

O detetor está acoplado através de um pré-amplificador e de um amplificador de baixo ruído, a um analisador de 4096 canais. O sistema dispõe ainda de um estabilizador de espectro que corrige automaticamente as possíveis variações do sistema eletrônico.

Foram analisadas pastilhas cilíndricas de UO_2 e U_3O_8 com diâmetros entre 9,0 e 12,0 mm e espessuras suficientes para que fossem opacas aos raios gama de 185,7 KeV.

No caso de UO_2 a espessura para as pastilhas sinterizadas, de densidade $\sim 10,9 \text{ g/cm}^3$, é de no mínimo 3,7 mm e para pastilhas não sinterizadas de densidade $\sim 5,0 \text{ g/cm}^3$ a espessura é de no mínimo 5 mm

Para o U_3O_8 a espessura para pastilhas sinterizadas, de densidade $\sim 7,3 \text{ g/cm}^3$, é de no mínimo 5,6 mm e para pastilhas não sinterizadas, de densidade $\sim 4,5 \text{ g/cm}^3$, a espessura é de no mínimo 9,0 mm

4 - Análise dos Resultados

Inicialmente foi verificada a influência da variação do fator geométrico. Foram feitas duas séries de 10 medidas cada uma de uma mesma pastilha (em cada série retirou-se e colocou-se a pastilha na frente do colimador), e aplicado o teste t^6 para verificação da consistência das duas médias. Para isso, calculou-se $t_{N_A + N_B - 2} = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{S \sqrt{1/N_A + 1/N_B}}$ onde \bar{X}_A e \bar{X}_B são as médias das duas séries, S é a variância e N_A e N_B o número de medidas de cada série, e comparou-se com o valor de t tabelado. Para 18 graus de liberdade e nível de confiança de 95% o valor de t tabelado é de 2,101. Como o $t_{N_A + N_B - 2} = 1,395$ pode-se concluir que nesse nível de confiança os resultados independem de efeitos do posicionamento geométrico.

Verificou-se também o efeito das possíveis variações da densidade. Foram medidas pastilhas sinterizadas de U_3O_8 de densidade 5,16 e 6,05 g/cm^3 . O efeito dessas variações foi avaliado através do teste de Nalimov⁴. Para isso, calculou-se $t_{exp} = \frac{\bar{d}}{\sigma}$ onde \bar{d} é a média dos desvios e σ o desvio padrão dessas médias. Obteve-se o valor de $t_{exp} = 0,113$ e como o valor de t tabelado para o nível de confiança de 95% é 2,571 pode-se considerar que os resultados independem da densidade para variações dessa ordem de grandeza. Na prática, as pastilhas não apresentam variações de densidade dessa ordem, mas muito menores de modo que esse efeito não precisou ser considerado.

A fim de testar o método foram analisadas as amostras da tabela II e foram utilizados padrões (tabela III) com forma química e dimensões convenientes, sempre de enriquecimento natural.

Tabela II

Amostras	Dimensões (mm)	Enriquecimento esperado (%)
CMN 849 - sinterizada - UO_2	9,3 x 13,5	3,386
CMN 850 - não sinterizada - UO_2	10,0 x 10,0	3,395
CMN 20 - não sinterizada - U_3O_8	10,1 x 10,0	19,98
CMN 04 - não sinterizada - U_3O_8	9,8 x 10,1	0,4

Tabela III

Padrões	Dimensões (mm)	Enriquecimento (%)
CMN 851 - sinterizada - UO_2	9,3 x 13,5	0,721
CMN 852 - não sinterizada - UO_2	10,0 x 10,0	0,721
CMN 21 - não sinterizada - U_3O_8	10,1 x 10,0	0,721
CMN 05 - não sinterizada - U_3O_8	9,8 x 10,1	0,721

Obtidos os espectros no multicanal as contagens foram integradas no pico e o "background" Compton descontado. As amostras foram contadas por 200 minutos e o padrão por 200 ou 500 minutos. O mesmo tratamento foi dado para a amostra e para o padrão. Admitindo-se a abundância isotópica do urânio-235 como tendo o valor 0,721⁵ calculou-se o enriquecimento das amostras. Sabe-se que, dependendo da origem e tratamento químico dado ao urânio natural, existem pequenas diferenças quanto à abundância isotópica, entretanto, essas diferenças são da ordem de milésimos, sendo cobertas pelos erros experimentais cometidos em nossas medidas.

Nas tabelas IV, V, VI e VII são apresentados os dados obtidos. Os desvios padrões das medidas foram calculados para o nível de confiança de 95%

Tabela IV

Amostra - 849 c/200 min.	Padrão - 851 c/200 min.	E (%)
17520,700	3800,100	3,324
17591,375	3727,800	3,402
17269,400	3627,980	3,432
17275,125	3642,475	3,419
17659,600	3843,650	3,312
17227,300	3642,475	3,410
17483,275	3690,470	3,415
	$\bar{E} = 3,387$	
	$\bar{E} \pm \sigma_m t = 3,39 \pm 0,04$	
	Erro percentual = 1,2%	

Tabela V

Amostra - 850 c/200 min	Padrão - 852 c/200 min	F (%)
17509,775	3668,575	3,441
17051,050	3622,800	3,393
17972,325	3865,800	3,352
18071,450	3865,800	3,370
18265,550	3846,125	3,424
18119,725	3820,450	3,419
	$\bar{E} = 3,3998$	
	$\bar{E} \pm \sigma_m t = 3,40 \pm 0,04$	
	Erro porcentual = 1,2 %	

Tabela VI

Amostra - 20 c/200 min.	Padrão - 21 c/200 min.	E (%)
104028,0	3691,32	20,319
104629,6	3869,00	19,503
101014,8	3663,18	19,882
101313,9	3663,18	19,941
97036,0	3443,97	20,314
97040,9	3443,97	20,316
97409,7	3443,97	20,393
103467,4	3695,02	20,189
104645,2	3695,02	20,419
102889,3	3705,44	20,020
101257,8	3705,44	19,707
104439,0	3705,44	20,321
103389,3	3601,32	20,699
103350,1	3601,32	20,731
101437,3	3601,32	20,308
100955,2	3734,40	19,491
98374,3	3582,57	19,798
99135,2	3582,57	19,951
99475,4	3556,71	20,165
	$\bar{E} = 20,129$	
	$\bar{E} \pm \sigma_m t = 20,13 \pm 0,16$	
	Erro porcentual = 0,8 %	

Tabela VII

Amostra - 04 c/200 min.	Padrão - 05 c/200 min.	E (%)
4723,00	8035,35	0,4238
4838,42	8078,37	0,4318
5021,62	8018,85	0,4515
5034,70	8294,90	0,4376
4966,20	8031,82	0,4458
4906,27	8233,20	0,4296
4915,15	8118,60	0,4365
	$\bar{E} = 0,4366$	
	$\bar{E} \pm \sigma_m t = 0,437 \pm 0,009$	
	Erro percentual $\approx 2,0\%$	

Pelas tabelas IV, V, VI e VII verifica-se que a precisão do método para esses números de medidas está ao redor de 1%.

Em todas as análises feitas utilizou-se apenas o padrão de urânio natural, o que diminui a precisão do método. Utilizando-se vários padrões de enriquecimentos diversos obtém-se resultados melhores, o que se pretende fazer em análises futuras. Entretanto, com esse método não se consegue precisões melhores do que 0,5%⁹, que é um limite intrínseco do método.

A fim de se avaliar a exatidão do método calculou-se o valor de $t_{exp} = \frac{\bar{d}}{\sigma}$, onde \bar{d} é o desvio do resultado esperado e σ o desvio padrão; comparou-se ao valor de t tabelado para o nível de confiança de 95%. Obteve-se os valores da tabela VIII na qual são dados também os valores esperados e obtidos para o enriquecimento das várias amostras. Para a amostra CMN-04 não foi calculada a exatidão, pois conhece-se apenas a ordem de grandeza do valor esperado.

Tabela VIII

Amostra	$E_{esperado}$ (%)	E_{obtido} (%)	t_{exp}	t
CMN - 849	3,386	$3,39 \pm 0,04$	0,082	2,447
CMN - 850	3,395	$3,40 \pm 0,04$	0,147	2,571
CMN - 20	19,98	$20,13 \pm 0,16$	0,453	2,101

Se t_{exp} é inferior a t , pode-se considerar o método como correto e avaliar o erro sistemático envolvido na medida³. Para isso, calculou-se $t_{exp} = \frac{d}{\sigma_m}$ onde σ_m é o desvio padrão da medida e comparou-se com t tabelado (tabela IX).

Tabela IX

Amostra	t_{exp}	t	Erro total (%)
CMN - 849	0,222	2,447	2,86
CMN - 850	0,359	2,571	2,00
CMN - 20	1,976	2,101	3,30

Como t_{exp} é inferior a t tabelado pode-se concluir que a diferença não é significativa e não há erro sistemático a considerar.

De acordo com a referência número 1 o erro total de um grupo de resultados pode ser dado por :

$$\text{Erro total (\%)} = 100 \frac{d + 2\sigma}{x}$$

onde,

d é o erro médio absoluto (no caso, desprezível),

σ é o desvio padrão,

x o valor verdadeiro da grandeza medida.

Pela tabela IX o erro total é inferior a 25%, podendo portanto, de acordo com McFarren¹, considerar-se o método como excelente.

O método de determinação da porcentagem de enriquecimento em U-235 por espectrometria gama passiva é, portanto, uma técnica aceitável se as seguintes condições forem satisfeitas: todo material a ser ensaiado sob uma certa calibração do equipamento eletrônico deve ter forma química semelhante, mesma forma física, mesma homogeneidade e mesmo nível de impurezas. Tais condições são normalmente satisfeitas.

O método encontra-se em funcionamento como técnica de rotina, podendo ser utilizado a qualquer momento que se faça necessário, quer seja como análise única, quer seja como medida complementar de métodos mais precisos.

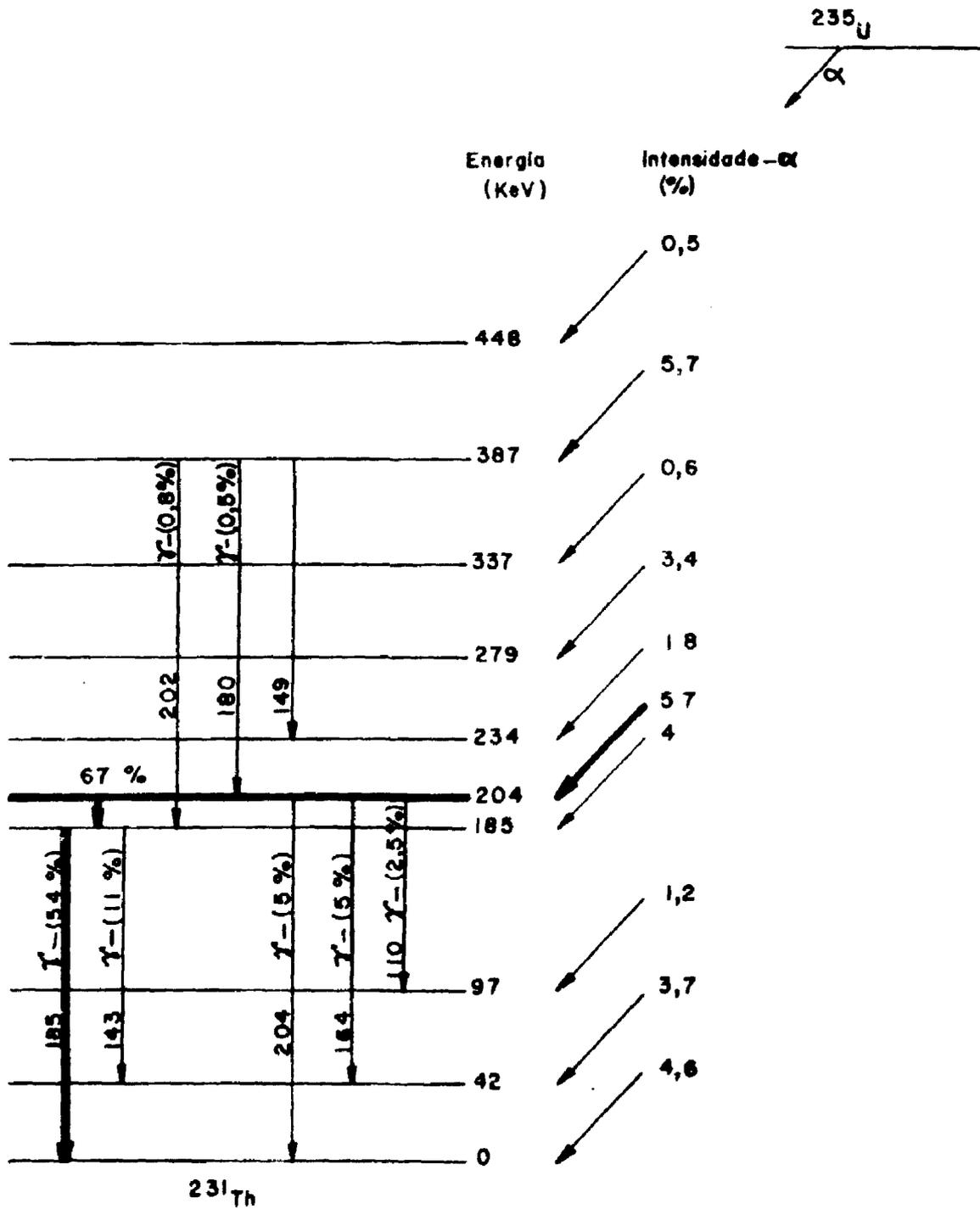


Fig 1
Esquema de decaimento do ^{235}U

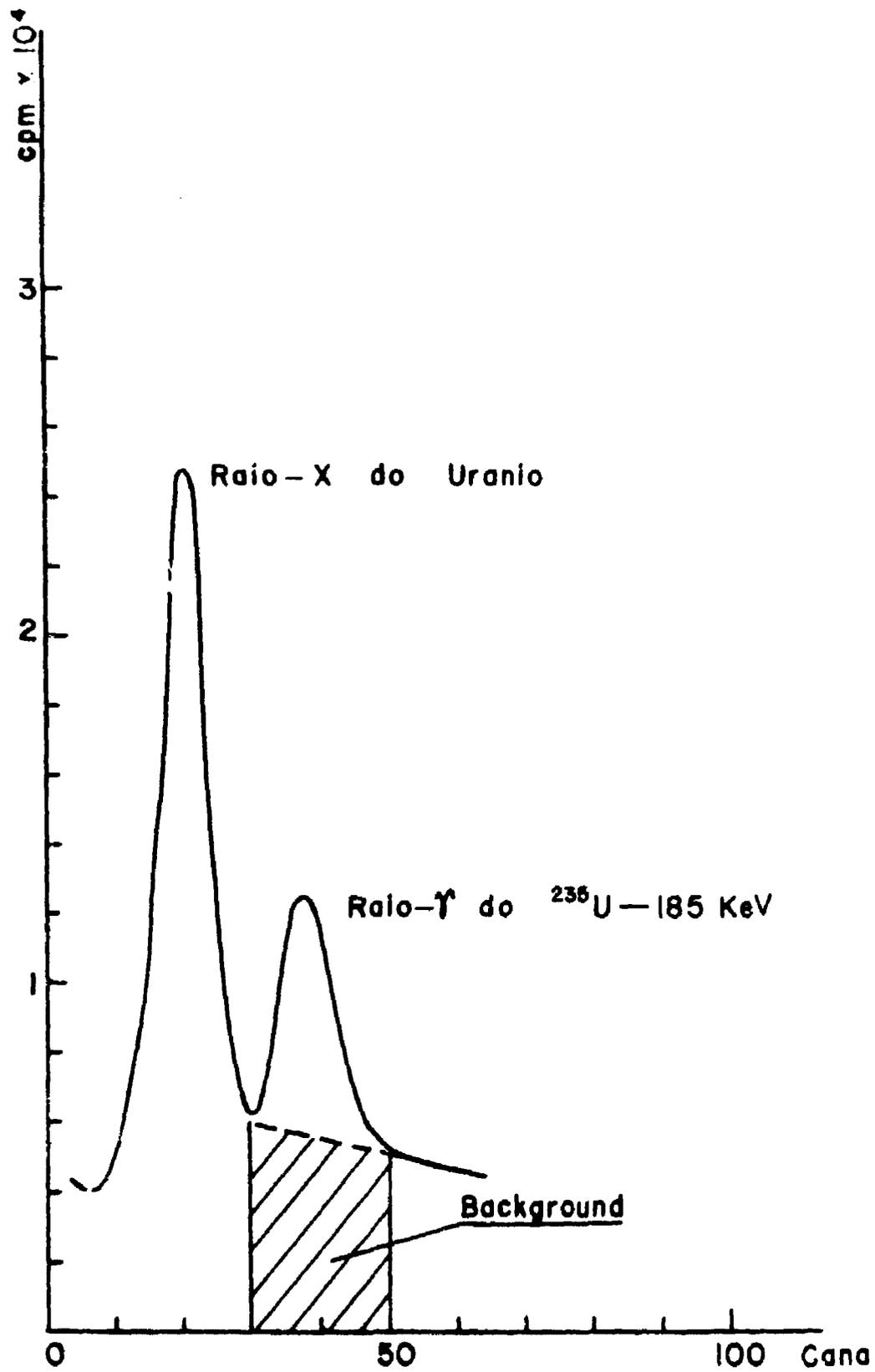


Fig. 2

Espectro de altura de pulsos de pastilha com enriquecimento 2,25%, para elemento combustível tipo PWR obtido com detector de NaI(Tl)

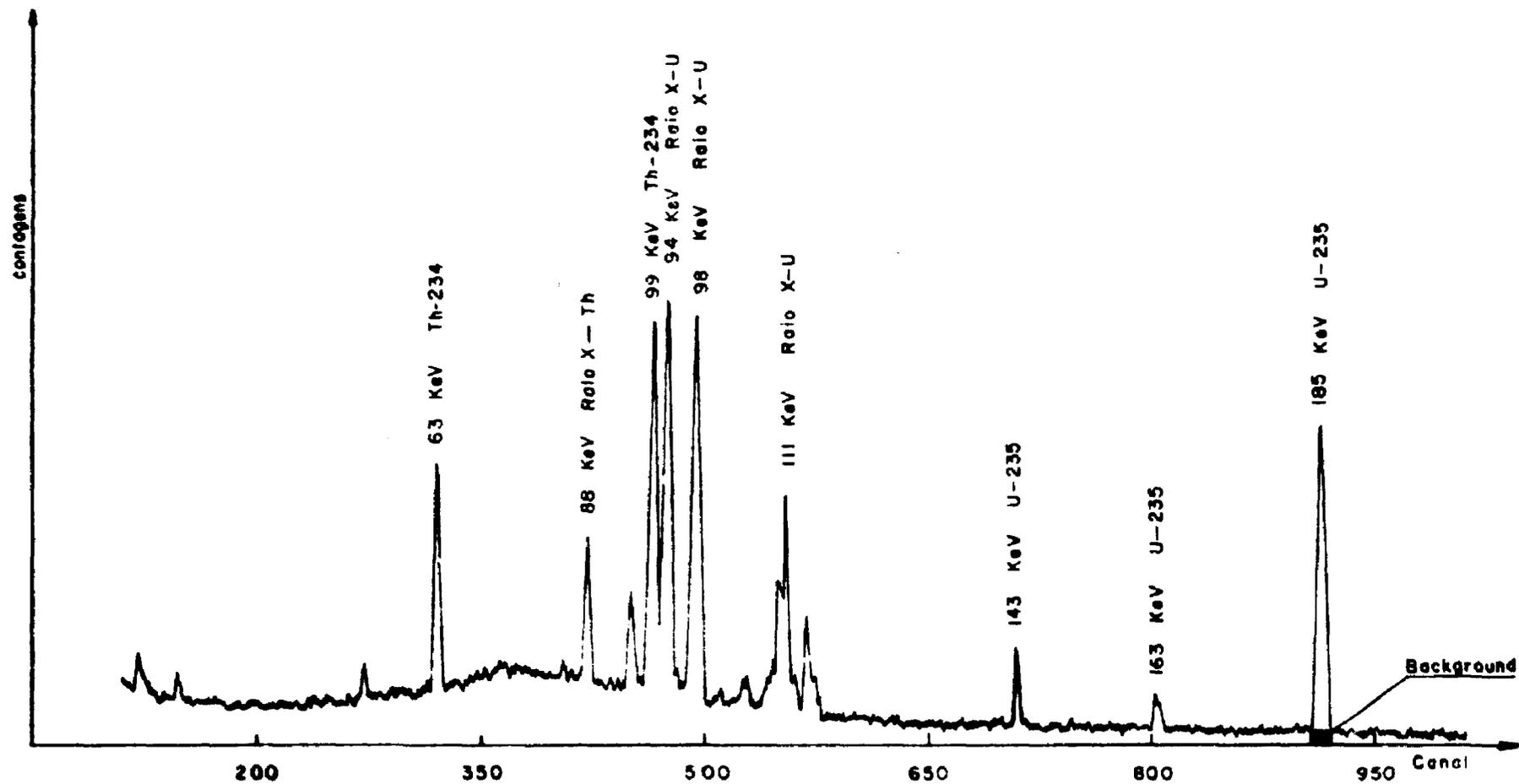


Fig. 3

Espectro de altura de pulsos de pastilha com enriquecimento 3,4%, obtido com detector de Ge-Li

Agradecimentos

Os autores agradecem a:

- Coordenadoria de Metalurgia Nuclear, pelo empréstimo das amostras a serem analisadas e pela confecção das pastilhas;

Coordenadoria de Radioquímica, pelo auxílio na preparação de amostras e pelas sugestões dadas quanto à análise dos erros;

- Coordenadoria de Engenharia Química, pela transformação de UF_4 em U_3O_8 .

ABSTRACT

~~This paper deals with~~ the development at the IEA, as a routine, of the non destructive uranium-235 enrichment assay by gamma ray spectrometry. Samples of known enrichment have been analysed and the results obtained presented about 1% precision.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATALLA, L.T. *Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com neutrons epitérmicos* São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento)
2. BRAMBLETT, R.L. et alii. Assay for U-235 content - Passive scan. In: *Application of photoinduced reactions to nuclear materials safeguards problems: project summary report. July 1, 1968-June 30, 1969*. San Diego, Calif., Gulf General Atomic, Jul. 1969 p 20-3. (Ga-9614)
3. LACROIX, Y. *Analyse chimique: interpretation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962
4. NALIMOV, V.V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1963. p 175
5. NUCLEAR DATA SHEETS, New York, v.6, n.3, Sep.1971. p 300.
6. PARRATT, L.G. *Probability and experimental errors in science*. New York, Wiley, 1961. p.120.
7. REILLY, T.D. et alii. The "enrichment meter": a simple method for measuring isotopic enrichment. In: LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY, N.Mex. *Nuclear safeguards research and development*. Los Alamos, Jan.1971. p.19-21. (LA-4605).
8. REIN, J.E. & METZ, C.F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel... organized in Vienna, by the IAEA*. Vienna, 1972. p.97-109.
9. RODDEN, C.J., ed. Uranium-235 in uranium by a gamma spectrometry method. In:

JONES, P.J. comp *Selected methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*
2 ed Washington D C , USAEC, Office of Information Services, 1972 p164-8
(TID-7029)

10. UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, D.C. *Regulatory guide 5.21: Non destructive uranium-235 enrichment assay by gamma-ray spectrometry*. Washington, D.C , April 1974