

BRIEFING



**AVALIAÇÃO DA PRECISÃO EM MEDIDAS DE RAZÃO ISOTÓPICA DE
URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA**

N. M. P. de Moraes e C. Rodrigues

**PUBLICAÇÃO IEA 465
CEQ - APE - 001**

FEVEREIRO/1977

**AVALIAÇÃO DA PRECISÃO EM MEDIDAS DE RAZÃO ISOTÓPICA DE
URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA**

N.M.P. de Moraes e C. Rodrigues

CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
(Área de Processos Especiais)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM SETEMBRO/1976

CONSELHO DELIBERATIVO

Eng^o Hécio Modesto da Costa
Eng^o Ivano Humbert Marchesi
Prof. Admar Cervellini
Prof. Sérgio Mascarenhas de Oliveira
Dr. Klaus Reinach
Dr. Roberto D'Utra Vaz

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

AVALIAÇÃO DA PRECISÃO EM MEDIDAS DE RAZÃO ISOTÓPICA DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA.

N.M.P. de Moraes* e C. Rodrigues*

RESUMO

São discutidos os parâmetros que afetam diretamente a precisão e exatidão de medidas de razão isotópica em urânio, por espectrometria de massa termoiónica.

Métodos estatísticos adequados são apresentados para uma análise das variâncias internas e externa.

Uma aplicação desses métodos para o cálculo do fator de discriminação de massa e respectivo desvio padrão médio é feita, utilizando resultados publicados para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras-padrão de urânio, e em amostras de urânio natural.

I – INTRODUÇÃO

Medidas de concentração e composição isotópica de urânio, elementos transurânicos e produtos de fissão, presentes em materiais combustíveis nucleares e de interesse em vários aspectos do ciclo do combustível nuclear, tem sido realizadas quase que exclusivamente através de espectrômetros de massa termoiónicos.

A espectrometria de massa por termoionização difere sensivelmente tanto em instrumentação como nos métodos e técnicas de análise, da espectrometria de massa por impacto de elétrons, atualmente restrita às análises isotópicas de urânio em centrais de enriquecimento isotópico⁽⁹⁾.

Apesar da maior precisão obtida nas análises por impacto de elétrons, que com a utilização de métodos especiais (interpolativo) permitem a obtenção de resultados com um desvio padrão de aproximadamente $\pm 0,01\%$, a utilização da espectrometria de massa por termoionização apresenta uma série de outras vantagens, que a torna mais amplamente empregada para medidas isotópicas de urânio e elementos transurânicos em combustíveis nucleares, incluindo combustíveis irradiados.

Entre elas podemos destacar:

- a) Possibilidade de análise isotópica dos vários elementos de interesse na tecnologia nuclear (Th, U, Pu, transplutônicos e produtos de fissão). Por impacto de elétrons, somente análise isotópica de U na forma de UF_6 é possível.
- b) Quantidades da ordem de μg de material é requerida normalmente para uma análise. Por impacto de elétrons se requer quantidades da ordem de dezenas de mg.
- c) Reduzido efeito de memória. Em espectrometria de massa por termoionização o máximo efeito memória é em torno de 0,01%, enquanto por impacto de elétrons chega-se a 10%.

* Centro de Engenharia Química; Área de Processos Especiais – Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

- d) Determinação simultânea da concentração e composição isotópica do elemento analisado, quando se utiliza a técnica de diluição isotópica.
- e) Facilidade na preparação das amostras para a medida. Na técnica por termoionização, o processamento químico das amostras é bastante simplificado, comparando-se com o complexo processamento químico necessário para a obtenção de UF₆.

A maior desvantagem apresentada pela técnica de termoionização quando comparada com a técnica por impacto de elétrons, é a precisão final dos resultados. Este fato se deve principalmente a um efeito de discriminação de massa, fenômeno inerente ao processo de termoionização, e a não obtenção de condições exatamente reprodutíveis no complexo processo de produção de íons^(4,9).

As grandezas dos fatores que contribuem para o efeito de discriminação de massa, podem variar de amostra para amostra, e podem até mesmo variar durante uma análise. Dessa maneira medidas de razão isotópica numa amostra desconhecida, não podem ser diretamente comparadas com uma amostra-padrão, com a mesma precisão que se obtém numa análise isotópica por impacto de elétrons.

A utilização da espectrometria de massa por termoionização como uma técnica analítica, exige uma determinação precisa dos fatores que contribuem para o efeito de discriminação de massa, e um controle rigoroso de todos os parâmetros que afetam o processo de produção, análise e detecção de íons, tais como mudanças de geometria na fonte de íons, variações na temperatura de vaporização e ionização dos filamentos, variações na focalização dos íons, instabilidade do ganho do amplificador, diferença nos procedimentos químicos das amostras, etc ...

Um bom procedimento analítico deve estar baseado no conhecimento das fontes de desvio, no estabelecimento de normas de controle dos vários parâmetros que contribuem para estes desvios, e na seleção de uma combinação otimizada dos parâmetros que deverão ser uniformes e reprodutíveis para cada análise.

Não é essencialmente necessário, que a diferença entre a razão isotópica medida e o verdadeiro valor seja mínima, e nenhum esforço é feito nesse sentido. O que se deve procurar é determinar o grau de constância da razão isotópica sob várias condições, escolher o melhor conjunto de condições, e verificar o desvio total sob condições experimentais idênticas.

Em geral, considerando-se uma análise isotópica, o que se pretende é uma medida da razão entre dois isótopos quaisquer de um elemento. O que se obtém são as correntes iônicas dadas pelas concentrações dos referidos isótopos, que devem ser corrigidos para discriminação de massa, e para a linearidade do sistema de medida da corrente iônica.

Exemplificando, temos dois isótopos A e B de massa m_A e m_B , e concentrações C_A e C_B , a razão das correntes iônicas será dada por:

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{C_A}{C_B} \left[1 + b \left(\frac{m_B - m_A}{m_A} \right) \right] f \left(\frac{i_A}{i_B} \right)$$

onde:

$$1 + b \left(\frac{m_A - m_B}{m_A} \right) = \text{termo de discriminação de massa}$$

b = fator de discriminação de massa

$$f \left(\frac{i_A}{i_B} \right) = \text{termo de não linearidade do sistema de medida da corrente iônica.}$$

Portanto, a calibração de um espectrômetro de massa por termoionização, vai depender de dois fatores que podem ser experimentalmente determinados, através de medidas de razão isotópica em amostras-padrão de composição isotópica previamente conhecida.

A utilização de um número significativo de amostras-padrão permite uma determinação precisa do coeficiente de discriminação de massa e do coeficiente de não linearidade, para um dado tipo de instrumento com uma técnica específica de vaporização e ionização, um método determinado de varredura do intervalo de massa, e com um sistema de detecção em condições tão reprodutíveis quanto possível.

Devido a existência de dois fatores que atuam simultaneamente numa medida por termoionização, a escolha dos padrões-isotópicos é extremamente importante. Quando o objetivo são medidas de razão isotópica em amostras cujas concentrações isotópicas forem extremamente variáveis, é essencialmente recomendado que a determinação do fator de discriminação de massa e do fator de não-linearidade sejam realizadas separadamente, utilizando várias amostras-padrão.

Para a determinação do coeficiente de discriminação de massa são normalmente utilizados padrões isotópicos cujas concentrações dos isótopos de interesse sejam próximas, e com uma diferença de massa relativamente grande. Para a determinação da linearidade do sistema de medidas da corrente iônica, recomendam-se padrões isotópicos cujas concentrações dos isótopos de interesse sejam sensivelmente diferentes, por exemplo numa razão de 1 para 100, e com uma diferença de massa mínima.

II – CALIBRAÇÃO (DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE CORREÇÃO)

Em geral a determinação dos fatores de discriminação de massa e de não linearidade, necessários para a calibração de um espectrômetro de massa termo-iônico para medidas de razão isotópica de urânio e transurânicos, é feita através de uma série de medidas em amostras-padrão de Urânio, fornecido pela National Bureau of Standards, constituída de 16 padrões isotópicos, cuja composição isotópica é mostrada na Tabela I⁽⁸⁾.

Tabela I

PADRÃO	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}^*$
U005	0.0022	0.4896	0.0047	99.5035	0.004920
U010	0.0054	1.0038	0.0068	98.9840	0.010141
U015	0.0085	1.5322	0.0164	98.4429	0.015564
U020	0.0125	2.0383	0.0165	97.9327	0.020813
U030	0.0190	3.0459	0.0204	96.9147	0.031429
U050	0.0279	5.0089	0.4080	94.9152	0.05277
U100	0.0676	10.1931	0.0377	89.7016	0.11363
U150	0.0993	15.3062	0.0659	84.5286	0.18108
U200	0.1248	20.0134	0.2120	79.6498	0.25127
U350	0.2500	35.1924	0.1678	64.3898	0.54655
U500	0.5183	49.6979	0.0755	49.7083	0.99979
U750	0.5922	75.3589	0.2497	23.7992	3.1664
U800	0.6564	80.2782	0.2446	18.8208	4.2654
U850	0.6439	85.1382	0.3707	13.8472	6.1484
U900	0.7779	90.1955	0.3329	8.6937	10.3748
U930	1.0806	93.3368	0.2027	5.3799	17.3492

* Os valores tabelados para as razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ são consideradas com uma precisão de 0,01%⁽⁴⁾.

A determinação dos fatores de discriminação, e a precisão dos resultados obtidos, utilizando esses padrões isotópicos, para um dado tipo de instrumento que utiliza uma técnica específica de ionização e de detecção de íons, está ligado às condições de reprodutibilidade de todo sistema, e a um número significativo de amostras.

II.1 – Fator de não Linearidade do Sistema de Medida da Corrente Iônica

A não linearidade do sistema de medida das correntes iônicas é, como já mencionamos no capítulo anterior, uma importante contribuição para os desvios observados nas medidas por espectrometria de massa por termoionização.

Para sistemas de medida da corrente iônica que não utilizam multiplicadores de elétrons, a determinação do fator de não linearidade, envolve simplesmente a calibração do resistor de entrada do amplificador, e a calibração dos fatores de escala para as diferentes sensibilidades do amplificador. Em se tratando de sistemas que utilizam multiplicador de elétrons, a calibração vai depender ainda de uma série de características do próprio multiplicador, tais como: ganho, estabilidade do ganho, ruído, discriminação de massa, etc . . .

A determinação dos fatores de escala é efetuada através da aplicação de um potenciômetro de precisão ao amplificador. Para cada voltagem aplicada, a deflexão para cada sensibilidade do amplificador é reajustada. Esses fatores assim obtidos são usados diretamente para as devidas correções.

A linearidade do sistema é feita através de um potenciômetro de precisão. Para cada escala de sensibilidade aplica-se uma determinada voltagem em pequenos incrementos, e observa-se a deflexão para cada um deles.

Um método mais satisfatório e mais direto para a calibração de um sistema de medida da corrente iônica, aplicado indistintamente para sistemas com ou sem multiplicador de elétrons, envolve a utilização dos padrões isotópicos. Basicamente o que se faz é medir a razão entre as correntes iônicas de dois isótopos com mínima diferença de massa, para as várias sensibilidades do sistema de medida da corrente iônica do espectrômetro.

No caso de medidas de abundância isotópica de urânio e elementos transurânicos, o padrão isotópico mais amplamente utilizado para a determinação do coeficiente de não linearidade é o NBS-U930, cuja razão $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, é 0.01158. Esse padrão com uma significativa diferença entre as concentrações isotópicas de ^{234}U e ^{235}U , e com uma diferença de massa unitária, é extremamente adequado para a determinação dos fatores de não linearidade, devido a possibilidade de se utilizar diferentes sensibilidades do amplificador e com um efeito de discriminação de massa reduzido.

O seguinte procedimento deve ser seguido para a determinação dos fatores de não linearidade, utilizando padrões isotópicos:

- 1) Medida das intensidades das correntes iônicas referentes aos isótopos ^{234}U e ^{235}U .
- 2) Correção dessas intensidades para o efeito de discriminação de massa.
- 3) Determinação da razão $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$.
- 4) Construção do gráfico razão $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ verdadeira versus razão $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ medida.

Esse procedimento deve ser repetido para várias concentrações da solução contendo padrão isotópico, de modo a se utilizar as várias escalas de sensibilidade do sistema de medida da corrente iônica do espectrômetro^(7,9).

Em geral o que se observa é uma não linearidade para correntes baixas, devido provavelmente às flutuações estatísticas, e/ou a não linearidade de determinados tipos de amplificadores para correntes muito baixas.

11.2 – Fator de Discriminação de Massa

Em espectrometria de massa por termoionização, os isótopos leves de um determinado elemento são preferencialmente evaporados e ionizados, com relação as espécies mais pesadas. Esse efeito de fracionamento isotópico é inerente a técnica termo-iônica, é extremamente dependente da temperatura, e uma função da massa dos isótopos.⁽⁴⁾

Estabelecido os procedimentos químico-analíticos nos quais todos os parâmetros envolvidos são mantidos suficientemente constantes, o efeito de discriminação de massa é uma característica da combinação desses parâmetros, e sua reprodutibilidade é diretamente dependente da habilidade de controlar e reproduzir todos os parâmetros envolvidos.

Mesmo após a realização dos procedimentos químicos satisfatórios, que permitem a obtenção de soluções com concentrações uniformes de urânio ou de outros elementos de interesse, são extremamente importantes os procedimentos a serem seguidos na montagem dos filamentos, na fixação das temperaturas de trabalho, e na análise espectrométrica propriamente dita. Em particular, as temperaturas de vaporização e ionização dos filamentos, são os parâmetros mais críticos que devem ser controlados e reproduzidos, para se conseguir resultados com boa reprodutibilidade.

A calibração de um espectrometro de massa para o efeito de discriminação de massa é, como já foi mencionado, realizada através de medidas de razão isotópica em amostras-padrão, com uma composição isotópica precisamente conhecida.

O padrão isotópico mais adequado para a determinação do fator de discriminação de massa para medidas isotópicas de urânio é o NBS-500, cuja razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é aproximadamente igual a unidade. Essa melhor adequação é principalmente resultante da maior precisão que se obtém em medidas de razão isotópica, quando as concentrações dos dois isótopos são aproximadamente as mesmas.

Em geral para a determinação do fator de discriminação de massa, uma série de amostras do padrão escolhido é preparada. Para cada uma dessas amostras é preparado em conjunto de filamentos, que individualmente são levados ao espectrômetro, para a realização de um determinado número de varreduras no intervalo de massa de interesse.

Para cada filamento, determina-se então um mesmo número de razões R_{ij} independentes, que exprimem a relação entre as intensidades das correntes iônicas relativas aos isótopos ^{235}U e ^{238}U .

De todo o conjunto de amostras e filamentos preparados e analisados, o fator de discriminação de massa é determinado através da expressão:

$$b = \frac{M}{\Delta M} \left(\frac{\bar{R}}{R_V} - 1 \right)$$

onde:

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_j^n \bar{R}_j$$

$$\bar{R}_j = \frac{1}{k} \sum_i^k R_{ij}$$

R_V = valor real da razão isotópica, obtido dos valores padrões.

\bar{R}_j = média das razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, por filamento.

R_{ij} = Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, por varredura em cada filamento.

n = número total de filamentos preparados.

k = número de varreduras por filamento.

A precisão total na determinação do fator de discriminação de massa, depende da precisão interna das medidas para cada filamento, que está ligada a instabilidade da intensidade das correntes iônicas no processo de termoionização, e da precisão externa que leva em consideração a não reprodutibilidade nos procedimentos químico-analíticos para as diferentes amostras^(2,3).

III – PRECISÃO

Através dos dados experimentalmente obtidos, pode-se determinar a precisão do método utilizado para a determinação do fator de discriminação de massa, levando-se em consideração tanto as variáveis externas tais como: diferentes quantidades de amostras, variações na montagem dos filamentos, condições de focalização diferentes, etc, como as variáveis internas, devido às flutuações dentro do conjunto de dados individuais, resultante principalmente da instabilidade da intensidade de íons.

A precisão total do método (σ_t), é portanto definida como a melhor estimativa do desvio padrão para a média de um conjunto de dados, para os quais são determinados a variância externa e interna (1.5).

III.1 – Cálculo de Variância

A variância interna para cada filamento, aqui definida como S_{in}^2 , é derivada das razões individuais que entram no cálculo de \bar{R}_j , e é uma medida das variações estatísticas ocorridas durante as medidas em cada filamento. A variância interna é dada por:

$$S_{in}^2 = \frac{(R_{ij} - \bar{R}_j)^2}{k(k-1)}$$

onde:

R_{ij} = razões medidas em cada filamento

\bar{R}_j = média das razões por filamento

k = número de varreduras por filamento.

A variância externa S_{ex}^2 , é derivada das variações nos valores de \bar{R}_j , correspondentes a diferentes filamentos e diferentes amostras preparadas a partir do mesmo padrão.

De um conjunto de análises, utilizando-se amostras padrão, a variância externa é dada por:

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

onde:

n = número total de análises e

$$\bar{\bar{R}} = \frac{1}{n} \sum_j \bar{R}_j$$

A variância externa pode ser comparada com a variância interna por um teste de consistência, que indicará as possíveis variações entre os conjuntos de dados que não são considerados no cálculo isolado da variância interna, tais como: variações no fator de discriminação de massa, variações nas condições de focalização, posicionamento de amostras e filamentos, contaminação, etc . . .

III.2 – Cálculo do Desvio Padrão (Precisão Total do Método)

Para se obter uma estimativa da precisão total, emprega-se um teste tipo F , que indica se a diferença entre a variância externa e a média da variância interna é estatisticamente significativa^(5,6).

O valor de F é dado por:

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

onde; os graus de liberdade são: $(n-1)$ para variância externa e, $n(k-1)$ para variância interna, sendo n o número de \bar{R}_j usados para calcular S_{ex}^2 e k o número de varreduras por \bar{R}_j .

Se S_{in}^2 e S_{ex}^2 são consistentes pelo teste F , ou seja, se o valor de F experimentalmente determinado pela expressão anterior, é menor do que o valor de F tabelado num nível de confiança desejado, a precisão total do método será dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{\frac{(1)}{n} \sum S_{in}^2 + S_{ex}^2}{2}$$

Se S_{in}^2 e S_{ex}^2 não são consistentes, isto é, se o valor de F experimental é maior que o valor de F tabelado no mesmo nível de confiança, a precisão total do método é dada por:

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

O coeficiente de variação (σ_t relativo) é calculado através da expressão:

$$\sigma_{\text{rel.}} = \frac{100}{\bar{R}} \sigma_T \%$$

IV – DESVIO PADRÃO PARA AMOSTRAS CUJA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA NÃO É CONHECIDA

No caso de amostras de urânio cuja composição isotópica não é conhecida, emprega-se o mesmo método utilizado para os padrões isotópicos.

Obtidos os espectros de massa, calcula-se então para cada varredura as razões independentes:

$$R_{85} = \frac{238\text{U}}{235\text{U}} \cdot R_{45} = \frac{234\text{U}}{235\text{U}} \text{ e } R_{65} = \frac{236\text{U}}{235\text{U}}$$

Determina-se então a média das razões independentes R_{85} , R_{45} e R_{65} e corrige-se para discriminação de massa, usando-se o fator de discriminação determinado através das medidas de calibração previamente realizadas (7.9).

Supondo-se portanto, uma média \bar{R}_j , determinada a partir de k varreduras, com variância interna S_{in} e corrigida para discriminação de massa, temos:

$$R_v = \bar{R}_j / \left(1 + b \frac{\Delta M}{M}\right) (1 + \sigma)$$

onde:

R_v = valor verdadeiro da razão na amostra desconhecida.

\bar{R}_j = média das razões obtidas para k varreduras.

$$\left(1 + b \frac{\Delta M}{M}\right) = DM \text{ (Discriminação de Massa)}$$

O valor de σ é determinado a partir dos desvios nas grandezas envolvidas, isto é, discriminação de massa e a média \bar{R}_j (5). Para a determinação de σ , vamos reescrever a expressão acima, considerando os desvios envolvidos.

Temos então:

$$R_v = \frac{\bar{R}_j \pm S_{in}}{DM \pm \sigma_{DM}}$$

$$R_v = \frac{\bar{R}_j}{DM} \pm \frac{\bar{R}_j}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_{DM}^2}{DM^2}}$$

portanto:

$$\sigma = \frac{\bar{R}_j}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_{DM}^2}{DM^2}}$$

$$\sigma = \frac{\bar{R}_j}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_t^2}{\bar{R}^2}}$$

O valor de t é obtido através do teste t (Student), para o número de graus de liberdade envolvidos $(k - 1)$, num nível de confiabilidade adotado, pois o desvio é uma estimativa dos valores médios das razões, obtidos através de variâncias interna e externa⁽⁵⁾.

Se a variância interna S_{in} na medida da razão \bar{R}_j para a amostra considerada é consistente com o desvio padrão σ_t , obtido na medida do fator de discriminação, por um teste χ^2 para $(k - 1)$ graus de liberdade, então o valor do desvio σ na expressão acima é o próprio σ_t .

Se não forem consistentes, então o valor de σ é a própria variância interna.

Exemplificando:

Se S_{in} é consistente pelo teste χ^2 com o desvio padrão σ_t , ou seja:

$$\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} < \frac{\chi^2}{(k-1)} \sigma_t^2 / \bar{R}^2$$

então:

$$\sigma = \sigma_t$$

Se S_{in} não for consistente com σ_t , ou seja:

$$S_{in}^2 / \bar{R}_j^2 > \frac{\chi^2}{(k-1)} \sigma_t^2 / \bar{R}^2$$

então:

$$\sigma = S_{in}$$

V – APLICAÇÕES

O objetivo deste item é fazer uma análise dos métodos estatísticos desenvolvidos neste trabalho. Para aplicação destes métodos serão utilizados medidas de razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, em amostras padrão de urânio e urânio natural, existentes na literatura.

Na Tabela II são apresentados os resultados de C. M. Stevens⁽⁹⁾, relativas às medidas da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras padrão NBS-U350. Esses dados são utilizados para determinação do fator de discriminação de massa.

Tabela II

AMOSTRA	FILAMENTO	\bar{R}_j $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$S_{in} \times 10^{-4}$
1	a	0.5602	± 10
	b	0.5559	± 14
	c	0.5574	± 5
	d	0.5546	± 8
2	a	0.5592	± 8
	b	0.5554	± 6
	c	0.5536	± 10
	d	0.5553	± 7
3	a	0.5531	± 11
	b	0.5524	± 5
	c	0.5498	± 13
	d	0.5472	± 14

Para obtenção dos dados acima, foram preparadas três amostras do padrão NBS-U350; para cada amostra são preparadas quatro filamentos (a, b, c, d), e realizadas oito varreduras por filamento na região de massa de interesse; temos então na nomenclatura utilizada neste trabalho $n = 12$ e $k = 8$.

Nas colunas 3 e 4 da Tabela II são apresentados o valor médio das oito razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ medidas por filamento, e as respectivas variâncias internas, S_{in} .

A partir das razões isotópicas médias por filamento \bar{R}_j , determina-se a média total $\bar{\bar{R}}$, relativa a todos filamentos e amostras.

$$\bar{\bar{R}} = \frac{\sum \bar{R}_j}{n}$$

Das dados da tabela temos:

$$\bar{\bar{R}} = 0.5545$$

Os valores de \bar{R}_j e $\bar{\bar{R}}$ são então utilizados para o cálculo da variância interna média e variância externa total, necessárias para a determinação do desvio padrão médio, pelo método descrito neste trabalho.

a) Variância Interna Média

A variância interna média é determinada através da expressão dada abaixo, para todos os filamentos e amostras.

$$\bar{S}_{in}^2 = \frac{\sum S_{in}^2}{n}$$

Substituindo S_{in} pelos valores da Tabela I:

$$\bar{S}_{in}^2 = 0.95 \times 10^{-5}$$

b) Variância Externa

Como foi mostrado no ítem III-1 deste trabalho, a variância externa é calculada a partir da expressão:

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

Substituindo os valores temos:

$$S_{ex}^2 = 1.35 \times 10^{-5}$$

c) Teste F

A igualdade estatística das variâncias interna e externa pode ser testada com a aplicação de um teste tipo F.

Para um nível de confiabilidade de 95% e $n(k-1) = 84$ e $(n-1) = 11$, o valor de F tabelado é (5):

$$F_{0.05} (84,11) \approx 1.95$$

O valor de F experimental é calculado a partir dos dados experimentais,

$$F_{cal} = S_{ex}^2 / \bar{S}_{in}^2$$

Substituindo temos:

$$F_{\text{cal}} = 14.21$$

Neste caso, $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, o que significa que as variâncias interna e externa são estatisticamente desiguais.

d) Desvio Padrão Médio

Se as variâncias interna e externa não são estatisticamente iguais, o desvio padrão é dado pela soma das variâncias:

Temos portanto:

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

Substituindo vem:

$$\sigma_t^2 = 0.0038$$

Desta maneira, chega-se a precisão para o valor de \bar{R} , calculado a partir dos dados experimentais.

$$\bar{R} = 0.5545 \pm 0.0038$$

e) Discriminação de Massa (D.M)

$$DM = 1 + b \frac{\Delta M}{M}$$

onde:

$$b = \frac{M}{\Delta M} \left(\frac{\bar{R}}{R_v} - 1 \right)$$

Considerando-se a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ tem-se:

$$\Delta M = 3$$

portanto substituindo:

$$DM = \frac{\bar{R}}{R_v}$$

onde:

$$R_v = 0.5465 \pm 0.0010 \text{ (valor tabelado para a razão } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \text{ do padrão NBS-U350).}$$

$$\bar{R} = 0.5545 \pm 0.0038 \text{ (valor da razão } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \text{ para o padrão NBS-U350, determinado experimentalmente).}$$

Substituindo:

$$DM = \frac{0.5545 \pm 0.0038}{0.5465 \pm 0.001}$$

$$DM = \frac{0.5545}{0.5465} \pm \frac{0.5545}{0.5465} \sqrt{\left(\frac{0.0038}{0.5545}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.5465}\right)^2}$$

$$DM = 1.015 \pm 0.0072$$

Em seguida são apresentados na Tabela III, dados referentes a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras padrão NBS-U500⁽⁹⁾. Esses dados são usados também para a determinação do fator de discriminação de massa.

Tabela III

AMOSTRA	FILAMENTO	\bar{R}_j $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$S_{in} \times 10^{-4}$
1	a	1.0251	± 10
	b	1.0238	± 13
	c	1.0182	± 14
	d	1.0196	± 13
2	a	1.0238	± 16
	b	1.0239	± 13
	c	1.0244	± 11
	d	1.0244	± 24
3	a	1.0252	± 10
	b	1.0242	± 12
	c	1.0230	± 14
	d	1.0235	± 12

Aplicando-se o mesmo procedimento utilizado para os dados referentes ao padrão NBS-U350, obtém-se os seguintes resultados:

$$\bar{R} = 1.0232$$

a) Variância Interna Média

$$\bar{S}_{in}^2 = \frac{\sum S_{in}^2}{n}$$

$$\bar{S}_{in}^2 = 1.96 \times 10^{-6}$$

b) Variância Externa

$$S_{ex}^2 = 4.41 \times 10^{-6}$$

c) Teste F

(adotando o mesmo nível de confiabilidade 95%)

$$F_{0.05} (84.11) \approx 1.95$$

$$F_{cal} = 2.25$$

$$F_{cal} > F_{tab}$$

d) Desvio Padrão Médio

As variâncias interna e externa não são estatisticamente iguais, e o valor de σ_t é dado pela soma das variâncias:

$$\sigma_t = 0.0025$$

Portanto o valor de \bar{R} é dado por:

$$\bar{R} = 1.0232 \pm 0.0025$$

e) Discriminação de Massa

$$DM = \frac{\bar{R}}{R_v}$$

$$R_v = 0.9997 \pm 0.001 \text{ (valor tabelado para a razão } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \text{ do padrão NBS-U500).}$$

$$\bar{R} = 1.0232 \pm 0.0025 \text{ (valor da razão } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \text{ do padrão NBS-U500 determinado experimentalmente).}$$

$$DM = 1.024 \pm 0.0029$$

A seguir vamos discutir os resultados obtidos para urânio natural. Na tabela IV são mostrados os resultados de H. Bøkefjord⁽³⁾, para amostras de urânio natural; são efetuadas medidas com amostras contendo 10^{-6} g/ml e 10^{-8} g/ml de urânio natural

Tabela IV

10^{-6} g		10^{-8} g	
\bar{R}_1 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	S_{in}^2	\bar{R}_2 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	S_{in}^2
136.92	0.04	137.70	0.26
137.18	0.24	134.94	0.17
137.50	0.18	137.82	0.26
137.92	0.16	137.64	0.81
138.56	0.16	136.92	0.32
136.88	0.12	137.40	0.27
138.08	0.19	138.52	0.17
137.82	0.09	136.64	0.47
136.86	0.07	137.30	0.22
138.64	0.12	136.02	0.30
137.28	0.14		
137.31	0.05		
137.70	0.20		
136.86	0.07		
137.22	0.24		
137.35	0.19		

Na tabela acima são dados os valores de \bar{R}_j correspondentes a 10 varreduras por amostra, e as respectivas variâncias internas.

Utilizando-se o mesmo tratamento estatístico aplicado anteriormente às medidas de razão isotópica dos padrões NBS-U500 e NBS-U350, obtêm-se os seguintes resultados para as amostras de urânio natural

a) Para amostras 10^{-8} g/ml

$$\bar{R}_1 = 137.09 \pm 1.17$$

b) Para amostras 10^{-6} g/ml

$$\bar{R}_2 = 137.51 \pm 0.684$$

Neste caso, a determinação do fator de discriminação de massa é feita, utilizando-se os valores obtidos para as duas quantidades de amostra, isto é, calculando-se um valor médio \bar{R} a partir das médias \bar{R}_1 e \bar{R}_2 , correspondentes às quantidades 10^{-8} g/ml a 10^{-6} g/ml respectivamente.

A utilização dos valores \bar{R}_1 e \bar{R}_2 para a determinação de \bar{R} total, implica na aplicação do teste t para uma verificação da exatidão dos valores médios \bar{R}_1 e \bar{R}_2 .

O teste t é precedido por um teste F, para verificação da igualdade estatística dos desvios σ_1 e σ_2 , correspondentes as diferentes quantidades de amostras^(5,6).

Considerando os valores experimentais $\sigma_1^2 = 1.36$ e $\sigma_2^2 = 0.468$, e os graus de liberdade envolvidos ($n_1 - 1 = 15$ e $(n_2 - 1) = 9$, (sendo n_1 e n_2 número de análises para as quantidades 10^{-8} g/ml e 10^{-6} g/ml respectivamente) no nível de confiabilidade adotado 99%, temos para F experimental:

$$F_{\text{exp}} = \frac{1.36}{0.468}$$

$$F_{\text{exp}} = 2.91$$

e para F tabelado o valor:

$$F_{0.01}(9, 15) = 3.89$$

Dos valores experimental e tabelado de F, resulta numa igualdade estatística de σ_1^2 e σ_2^2 , e neste caso o teste t é dado por:

$$t = \frac{\bar{R}_1 - \bar{R}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}$$

com $(n_1 + n_2) - 2$ graus de liberdade⁽⁵⁾.

Substituindo vem:

$$t = 1.17$$

$$t_{0.01}(26) = 2.80$$

A partir do valor do teste t obtido, conclui-se que as médias são estatisticamente iguais, e nesse caso a média \bar{R} e o desvio médio total, são obtidos através das expressões:

$$\bar{R} = \frac{\sum \bar{R}_{i1} + \sum \bar{R}_{i2}}{n_1 + n_2}$$

e

$$\hat{\sigma}_t^2 = \frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{(n_1 + n_2 - 1)}$$

Substituindo temos:

$$\bar{R} = 137.35$$

$$\hat{\sigma}_t^2 = 0.77$$

$$\bar{R} = 137.35 \pm 0.88$$

A discriminação de massa é determinada a partir do valor médio obtido através da média das razões, para diferentes quantidades de amostra de urânio utilizadas

Temos:

$$DM = \frac{\bar{R} \pm \sigma_t}{R_v} \therefore DM = \frac{\bar{R}}{R_v} \pm \frac{\sigma_t}{R_v}$$

onde:

$$\bar{R} = 137.35 \pm 0.88$$

$$R_v = 137.87 \text{ (valor tabelado para } ^{238}\text{U}/^{235}\text{U no urânio natural).}$$

$$DM = 0.9962 \pm 0.88$$

V – OBSERVAÇÕES

Em geral, o que se pode observar através de um tratamento estatístico aplicado numa série de medidas de razão isotópica realizada em amostras-padrão NBS-U350, NBS-U500 e em urânio natural, é uma maior precisão quando se utiliza um padrão cuja razão isotópica entre os isótopos de interesse, no presente caso $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, é aproximadamente igual a unidade. A aplicação do método estatístico desenvolvido neste trabalho em medidas de razão isotópica para o padrão isotópico NBS-U350, resulta num desvio médio de 0.0038, enquanto que para o padrão NBS-U500, obteve-se um desvio padrão médio de 0.0025.

Para amostras de urânio natural, a precisão final da medida deve diminuir ainda mais, embora não se possa comparar os desvios neste caso, com aqueles obtidos através das amostras-padrão consideradas neste trabalho; o desvio padrão médio obtido para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, no urânio natural, está baseado na análise de várias amostras, considerando um único filamento por amostra e 10 razões por cada filamento, que difere do procedimento adotado para os padrões isotópicos, que considera vários filamentos por amostra. O que se pode observar para as análises isotópicas efetuadas em urânio natural, é um aumento sensível do erro, quando se utiliza menores quantidades de amostra. O desvio médio obtido quando a amostra depositada é 10^{-8} g/ml é 1.17, enquanto que o desvio médio é 0.0684, quando se utiliza quantidades da amostra 10^{-6} g/ml no filamento. Este fato se deve principalmente, ao significativo aumento das imprecisões que ocorrem durante os processos de dissolução e sucessivas diluições da amostra original, o que pode ser observado pelo significativo aumento da variância externa. Devemos lembrar também, que as várias características de uma análise por espectrometria de massa por termoionização, são também afetadas por uma redução sensível na quantidade de amostra depositada nos filamentos.

ABSTRACT

The parameters which affect the precision and accuracy of uranium isotopic ratios measurements by thermionic mass spectrometry are discussed

A statistical designed program for the analysis of the internal and external variances are presented

It was done an application of this statistical methods, in order to get, mass discrimination factor, and its standard mean deviation, by using some results already published for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in NBS uranium samples, and natural uranium

RÉSUMÉ

Les paramètres qui affectent directement la précision et l'exactitude de mesures de rapport des teneurs isotopiques dans l'uranium, par spectrométrie de masse thermionique, sont étudiés.

Une analyse des écarts internes et externes est faite, selon les méthodes statistiques convenables, ici présentés.

Une application de ces méthodes est faite par le calcul du facteur de discrimination et de la déviation normale respective, en utilisant des résultats publiés par la raison $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans des échantillons étalonés NBS d'uranium dans des échantillons d'uranium naturel

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Dra. Laura T. Atalla, pelas valiosas sugestões.

A Srta. Marilza Redigolo, os nossos agradecimentos pelo excelente trabalho de datilografia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia, Pa. Use of the terms precision and accuracy as applied to measurement of a property of a material. In: _____. *1967 book of ASTM standards, with related materials*. Philadelphia, Pa., 1967. Pt.30, p.450-8. (ASTM Designation E-177-68T)
2. BOKELUND, H. *Evaluation of accuracy and precision of isotopic analysis of uranium*. Mol, Belg., European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels, Dec. 1969. (NP-13805; e ETR-250).
3. _____. *Isotopic analysis of submicrogram amounts of uranium*. Mol, Belg., European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels, Nov. 1966. (NP-16599; e ETR-199).
4. GARNER, E. L. et alii. *Standard reference materials: uranium isotopic standard reference materials (certification of uranium isotopic standard reference materials)*. Washington, D. C., National Bureau of Standards, April 1971. (NBS, Special publ. 260-27).
5. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
6. PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science*. New York, Wiley, 1961.
7. RODDEN, C. J. Uranium and plutonium isotopic composition by the multiple-filament surface-ionization mass spectrometric method In: _____, ed. *Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*. 2.ed. Washington, D. C., USAEC, Office of Information Services, 1972. (TID-7029) p.124-34.

8. SHIELDS, W. R. The evaluation of the accuracy of isotopic analysis by thermal ionization from 2% to 0.02%. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Nuclear materials management: proceedings of the Symposium on . . . held at Vienna, 30 August-3 September 1965*. Vienna, 1966. p.737-46.
9. 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. USAEC, New Brunswick Lab., 1964. p.1010-82.