

PROTOCOLO 74



DETERMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS

L. A. Vinhas e R. Fulfaro

PUBLICAÇÃO IEA 484
COUR - AFN 59

JANEIRO/1977

DETERMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS

L. A. Vinhas e R. Fulfaro

CENTRO DE OPERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO REATOR DE PESQUISA IEAR-1
(Área de Física Nuclear)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM OUTUBRO/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.

DETERMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS *

L. A. Vinhas e R. Fulfaro

RESUMO

Foi desenvolvido um método para determinação da porcentagem de hidrogênio em compostos orgânicos, usando transmissão de nêutrons lentos. O método está baseado no fato da secção de choque do hidrogênio para nêutrons ser muito maior que a de outros elementos que normalmente são constituintes dos compostos orgânicos, tais como o carbono e o oxigênio. As medidas foram feitas com nêutrons de energia 0,145 eV, selecionados por meio de um espectrômetro de cristal. Essa energia é suficientemente alta, de modo que a interação dos nêutrons com a matéria ocorre somente com os núcleos e é independente das ligações químicas e da estrutura cristalina da amostra. Foram medidas as transmissões para uma série de 14 compostos orgânicos, de pureza P.A., com concentração de hidrogênio conhecida. Os dados experimentais foram tratados por três maneiras diferentes, obtendo-se curvas de calibração da concentração de hidrogênio em função do inverso da transmissão. O método da transmissão de nêutrons apresenta precisão e ~~extensão~~ superiores ao método da combustão completa, com posterior análise dos resíduos por pesagem ou cromatografia gasosa.

I - INTRODUÇÃO

A aplicação das interações de nêutrons com a matéria às análises químicas foram descritas por Taylor e Havens⁽⁶⁾, inclusive a possibilidade de determinar hidrogênio em compostos orgânicos por meio de medidas de transmissão de nêutrons térmicos.

A determinação de hidrogênio em hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos é um assunto de reconhecida importância. Além da transmissão de nêutrons, os métodos experimentais mais comumente empregados são: o da combustão completa e o que utiliza a interação de partículas beta com a matéria. O primeiro é um método químico clássico que consiste na combustão completa da amostra com produção de água e dióxido de carbono, os quais são analisados, posteriormente, por meio de pesagens de precisão, ou então, por cromatografia gasosa. Esse método, além de não ser de grande precisão, apresenta os inconvenientes de ser destrutivo e de envolver um grande número de longas e delicadas operações⁽⁴⁾. Quanto aos métodos que utilizam partículas beta, existem dois e ambos não destrutivos: um está baseado na propriedade de absorção das partículas beta que é proporcional à densidade eletrônica do material da amostra; e o outro baseia-se na dependência do "backscattering" das partículas beta com o número atômico do material. Ambos os métodos que utilizam betas permitem a determinação da porcentagem em peso de hidrogênio com precisão quatro vezes maior do que o método da combustão completa.

A aplicação do método da transmissão de nêutrons à análise de hidrogênio em compostos orgânicos, está baseada no fato da secção de choque do hidrogênio ser muito maior do que de elementos como carbono e oxigênio, normalmente constituintes dos compostos orgânicos. Trabalhos desenvolvidos por Mott e Rhodes⁽⁴⁾ e por Finston e Yellin⁽²⁾, mostraram que os resultados obtidos para hidrocarbonetos, por transmissão de nêutrons, são mais precisos do que aqueles obtidos pelo método da combustão e de precisão comparável aos métodos que utilizam partículas beta.

* Pesquisa parcialmente financiada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear.

No presente trabalho, é feita uma descrição pormenorizada do método da transmissão de nêutrons, bem como do equipamento utilizado e do procedimento experimental. O método também foi estendido para compostos orgânicos contendo oxigênio. Para a determinação da porcentagem de hidrogênio, a partir das medidas de transmissão, foi feito o tratamento dos dados experimentais por três maneiras diferentes efetuando-se em seguida uma comparação entre os resultados.

II – ARRANJO EXPERIMENTAL

A fonte de nêutrons utilizada para a realização do trabalho foi o reator, tipo piscina, do IEA operando a 2 Mw. As medidas de transmissão foram efetuadas utilizando o espectrômetro de cristal para nêutrons do IEA^(1,3), instalado junto à saída do canal de irradiação nº 8 do reator.

O princípio de operação do espectrômetro está baseado nas propriedades ondulatórias do nêutron e na difração seletiva de um feixe de nêutrons por um monocristal, a qual é governada pela equação de Bragg para o espalhamento coerente elástico:

$$\lambda = (2d \sin\theta)/n \quad \text{com} \quad n = 1,2,3, \dots$$

onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda do nêutron, d é a distância do conjunto de planos cristalinos apropriados e θ é o ângulo do feixe de nêutrons incidentes com respeito à direção dos planos. Nêutrons com um dado comprimento de onda são obtidos mantendo o cristal num ângulo apropriado em relação ao feixe de nêutrons incidentes.

A partir das propriedades ondulatórias dos nêutrons pode-se converter λ em energia E , por meio da relação $\lambda = 0,286/\sqrt{E}$, com λ em Angstroms e E em eletrôn-volts.

Um diagrama esquemático do espectrômetro de cristal pode ser visto da figura 1. O feixe de nêutrons polenergético emergente do reator, passa através do primeiro colimador, é difratado pelo cristal fixo em um dado ângulo e deste modo um feixe monoenergético é obtido. Esse último feixe, após ser transmitido pela amostra, atravessa o segundo colimador e alcança um detector de trifluoreto de boro (BF_3) colocado na extremidade do braço.

Os planos (111) de um cristal de cobre ($d = 2,08 \text{ \AA}$) foram utilizados para monocromatizar os nêutrons num ângulo fixo $\theta = 10,39^\circ$. Portanto, pela equação de Bragg foi selecionado um feixe de nêutrons com energia $E = 0,145 \text{ eV}$ ou $\lambda = 0,75 \text{ \AA}$; a equação foi calculada somente para o caso $n = 1$, ou seja, considerou-se que, nessa região de energia, as contaminações de ordens superiores ($\lambda/2, \lambda/3, \dots$) são desprezíveis no feixe monocromático⁽³⁾.

Para as medidas de transmissão, as amostras líquidas de compostos orgânicos foram colocadas em uma célula porta-amostra de alumínio com espessura calibrada de 0,253 cm. A determinação dessa espessura foi feita a partir de medidas de transmissão de nêutrons na água, cuja secção de choque total é bem conhecida⁽¹⁾. Foi feita uma réplica do porta amostra de alumínio para descontar a presença das placas laterais da célula, deste modo a transmissão observada é causada somente pela amostra líquida. Todas as medidas de transmissão $T = I/I_0$ foram feitas com as amostras na temperatura de 30°C ; a medida da intensidade transmitida, I , foi feita com a célula calibrada e a medida da intensidade incidente, I_0 , foi feita com a réplica. Os valores da densidade para os compostos foram obtidos a partir dos valores tabelados a 20°C , utilizando formulas conhecidas para a extrapolação dos valores para 30°C ^(5,7).

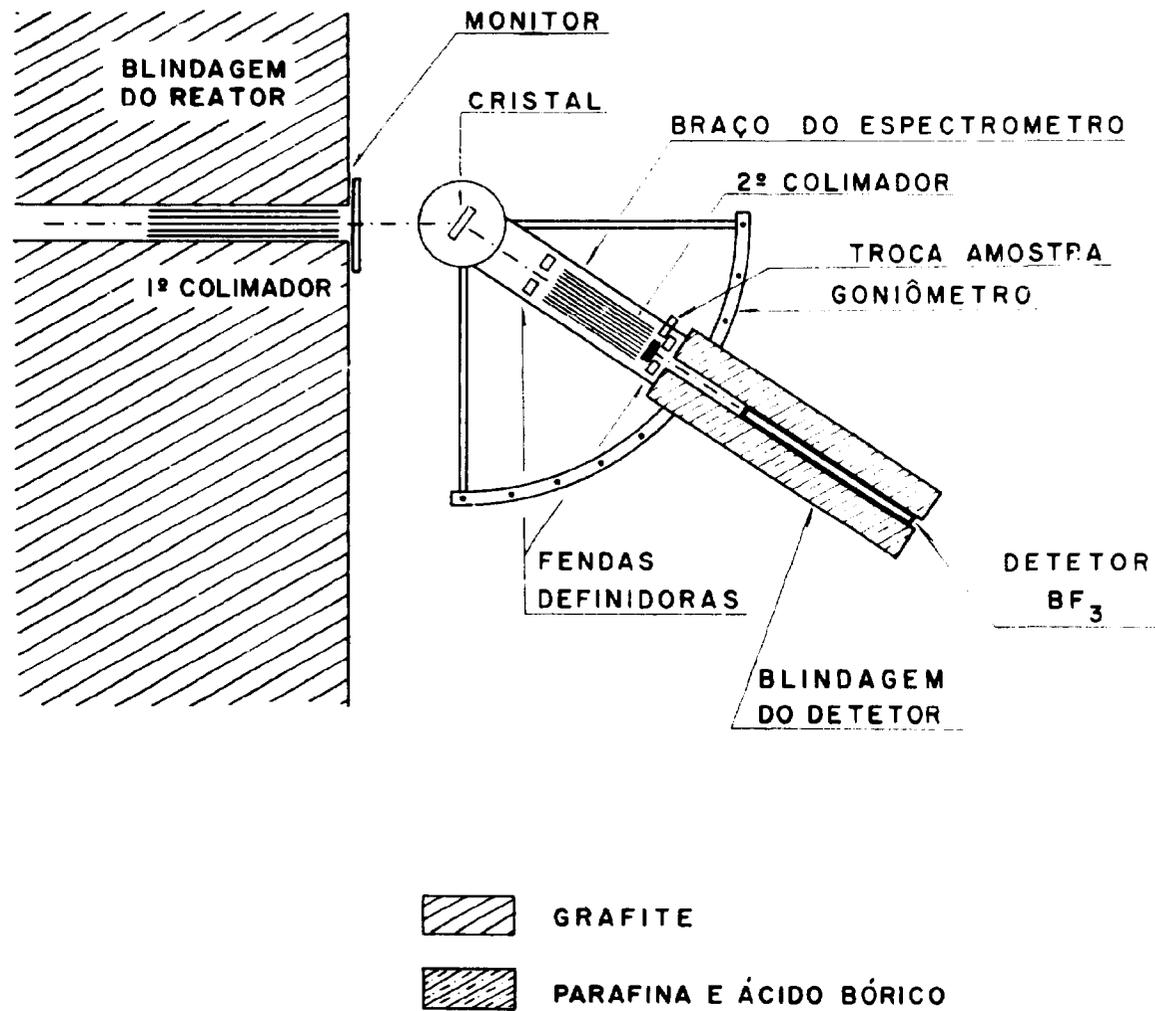


Figura 1 - Diagrama esquemático do espectrômetro de cristal.

III – O MÉTODO DA TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS

A secção de choque total, σ , para nêutrons com uma dada energia E, é obtida medindo a atenuação do feixe de nêutrons pela amostra. Quando um feixe colimado de nêutrons incide perpendicularmente à uma superfície plana da amostra, com espessura conhecida x, a transmissão medida T será dada pela relação:

$$T = I/I_0 = \exp(-N x \sigma) \quad (1)$$

ou

$$\ln T^{-1} = N x \sigma$$

A transmissão $T = I/I_0$ é a relação entre as intensidades transmitida I e incidente I_0 na amostra. Na eq. (1) x é a espessura da amostra (cm), σ é a secção de choque microscópica total da molécula do composto em estudo (barns; 1 barn = 10^{-24} cm²) e N é o número de moléculas por cm³ (ou ml) dado por:

$$N = \frac{\rho N_0}{A} \quad \text{moléculas/ml} \quad (2)$$

onde N_0 é o número de Avogadro, A é a massa molecular e ρ é a densidade do composto (g/ml).

No caso de medidas de transmissão com nêutrons de energias mais altas ($0,1 \text{ eV} < E < 1,0 \text{ eV}$), as interações dos nêutrons com o composto ocorrem predominantemente com os núcleos dos átomos isoladamente, não sendo sensíveis à estrutura cristalina da amostra e às ligações químicas dos átomos nas moléculas. Nessas condições, pode ser feita uma aproximação e escrever a eq. (1) na forma:

$$\ln T^{-1} = x \sum_i^k N_i \sigma_i \quad (3)$$

onde k é o número de elementos presentes no composto, N_i é o número de átomos de um particular elemento presente em 1 ml do composto e σ_i sua respectiva secção de choque.

III.1 – Hidrocarbonetos

No presente trabalho foram utilizados nêutrons com energia fixa $E = 0,145 \text{ eV}$ para efetuar as medidas de transmissão em hidrocarbonetos (contendo somente carbono e hidrogênio). Portanto, vale a aproximação da eq. (3) e pode-se escrever:

$$\ln T^{-1} = x(N_H \sigma_H + N_C \sigma_C) \quad (4)$$

onde σ_H e σ_C são as secções de choque microscópicas totais do H e do C respectivamente e N_H e N_C são os números de átomos de H e C por ml do composto.

$$N_H = \frac{\rho_H N_0}{A_H} \quad \text{e} \quad N_C = \frac{\rho_C N_0}{A_C} \quad (5)$$

A_H e A_C são as massas atômicas e ρ_H e ρ_C são as massas de H e C por ml do composto, isto é, as densidades do H e do C no composto. Sendo a_H o número de átomos de H em cada molécula do composto e sendo N o número total de moléculas/ml (dado pela eq. (2)), tem-se que o número total de átomos de H, N_H , e o $N \cdot a_H$. Substituindo em (5), fica-se com:

$$\rho_H = \frac{A_H}{A} \rho \cdot a_H \cdot 10^3 \text{ mg/ml} \quad (6)$$

Analogamente para o carbono:

$$\rho_C = \frac{A_C}{A} \rho \cdot a_C \cdot 10^3 \text{ mg/ml} \quad (7)$$

Substituindo a eq. (5) em (4), pode-se escrever:

$$\ln T^{-1} = x N_o \left(\frac{\rho_H}{A_H} \sigma_H + \frac{\rho_C}{A_C} \sigma_C \right) \quad (8)$$

Ou então, introduzindo as grandezas $\omega_H = \rho_H/\rho$ e $\omega_C = \rho_C/\rho$, que são as frações em peso de hidrogênio e carbono presentes na amostra, escreve-se:

$$\ln T^{-1} = x N_o \rho \left(\frac{\omega_H \sigma_H}{A_H} + \frac{\omega_C \sigma_C}{A_C} \right) \quad (9)$$

Pode-se, também, introduzir a grandeza:

$$n_i = \frac{N_o \rho}{A_i} \times \omega_i \quad \text{átomos/cm}^2 \quad (10)$$

e reescrever a equação (9) em função de uma espessura padrão x ,

$$\ln T^{-1} = n_C \sigma_C + n_H \sigma_H \quad (11)$$

O sucesso do método da transmissão de nêutrons para determinar a concentração de hidrogênio em hidrocarbonetos, está justamente baseado no fato da seção de choque do hidrogênio para nêutrons, σ_H , ser muito maior do que a do carbono, σ_C , na região de energia de nêutrons escolhida.

Uma pequena variação no n_H de um composto para outro acarretará uma mudança sensível no $\ln T^{-1}$ medido. Pode-se obter uma curva de calibração de $\ln T^{-1}$ versus $(n_C \sigma_C + n_H \sigma_H)$, por meio do cálculo dos valores de n_C e n_H para uma série de hidrocarbonetos escolhidos como padrão, e pela medida da transmissão T para cada composto. Para o presente trabalho, foram escolhidos como padrão os seguintes hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, xileno, hexano, e ciclohexano, cujas frações ω_H , em peso de hidrogênio, variam de 7,74% a 16,36% (Tabela I).

Tabela I
Hidrocarbonetos Puros

Composto	Fórmula	Massa Molecular A	Densidade ρ a 30°C (g/ml)	Cálculos Teóricos		Resultados Experimentais			Diferença (%H) _{exp} - (%H) _{teor}
				ρ _H mg H/ml	(%H) _{teor} (ω _H × 100)	lnT ⁻¹	lnT ⁻¹ /ρ	(%H) _{exp} ω _H × 100	
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,8680	67,21	7,74	0,359	0,4136	7,74	-
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	0,8563	74,95	8,75	0,390	0,4555	8,72	-0,03
Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	0,8558	81,26	9,49	0,419	0,4896	9,54	0,05
Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	0,6505	106,53	16,38	0,509	0,7825	16,48	0,10
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	0,7696	110,61	14,37	0,530	0,6887	14,26	-0,11

$$\Delta = 100 \left[\sum \left(\frac{\text{diferença}}{\omega_H} \right)^2 / \sum \left(\frac{1}{\omega_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\Delta = 0,05$$

Δ = exatidão absoluta da análise de hidrogênio em hidrocarbonetos puros por transmissão de nêutrons.

A obtenção da curva de calibração envolve a determinação de σ_H e σ_C , que é feita pelo método dos mínimos quadrados aplicados à eq. (11). As equações para σ_H e σ_C são:

$$\rho_H = \frac{\sum n_H Y \sum n_C^2 - \sum n_C Y \sum n_C n_H}{\sum n_C^2 \sum n_H^2 - (\sum n_C n_H)^2} \quad (12)$$

e

$$\rho_C = \frac{\sum n_C Y \sum n_H^2 - \sum n_H Y \sum n_C n_H}{\sum n_C^2 \sum n_H^2 - (\sum n_C n_H)^2} \quad (13)$$

onde $Y = \ln T^{-1}$ experimental e a somatória é feita sobre o número de padrões. Os valores medidos de $\ln T^{-1}$ para cada hidrocarboneto estão listados na Tabela I, e para o cálculo de n_H e n_C foram utilizados os seguintes valores: $x = 0,25333$ cm, $N_o = 0,6023 \times 10^{24}$, $A_H = 1,00797$ e $A_C = 12,01115$. Por meio das equações (12) e (13) foram determinados os valores $\sigma_H = 28,45$ barns e $\sigma_C = 6,85$ barns.

Retomando a equação (8) e usando a relação válida para os hidrocarbonetos: $\omega_H + \omega_C = 1$ ou $\rho_H + \rho_C = \rho$, fica-se com:

$$\ln T^{-1} = x N_o \left[\left(\frac{\sigma_H}{A_H} - \frac{\sigma_C}{A_C} \right) \rho_H + \frac{\sigma_C}{A_C} \rho \right] \quad (14)$$

substituindo os valores, obtém-se:

$$\ln T^{-1} = 4,2196 \rho_H + 0,0870 \rho \quad (15)$$

a reta da eq. (15), juntamente com os pontos experimentais ajustados, estão mostrados na figura 2.

A eq. (15) pode ser colocada diretamente em função da fração em peso de hidrogênio $\omega_H = \rho_H/\rho$,

$$\ln T^{-1}/\rho = 4,2196 \omega_H + 0,0870 \quad (16)$$

esta reta está colocada em gráfico na figura 3, onde a abcissa fornece a porcentagem em peso de hidrogênio na amostra, (% H), isto é, $\omega_H \times 100$.

Para a construção da figura 3, foram utilizados os dados da Tabela I. A tabela apresenta, também, os valores de (% H) teóricos, calculados pela eq. (6) e os valores de (% H) experimentais, obtidos usando-se a eq. (16).

A exatidão absoluta da análise de hidrogênio pelo método da transmissão de nêutrons é dado por Δ , que é igual à raiz média quadrática das diferenças entre (% H)exp e (% H)teor. O Δ é expresso por:

$$\Delta = 100 \left[\frac{\sum (\text{diferença})^2}{\omega_H} / \sum \left(\frac{1}{\omega_H} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (17)$$

para o estudo dos hidrocarbonetos foi determinado o valor $\Delta = 0,05$.

Para estimar a precisão do método da transmissão de nêutrons, uma amostra de tolueno foi analisada 10 vezes, durante o tempo em que se efetuou a coleta de dados do presente trabalho. O tempo de contagem em cada análise foi aquele normalmente usado (~ 30 min.) para se obter um erro estatístico de i na relação T^{-1} . Os resultados para o tolueno estão apresentados na Tabela II; obteve-se um valor médio para a porcentagem de hidrogênio $(\%H)_{\text{exp}} = 8,72$, com um desvio padrão igual a 0,09 (da ordem de 1,03%).

Tabela II

Tolueno

Precisão da Análise de Hidrogênio por Transmissão de Nêutrons

Medida Nº	$\ln T^{-1}$	$(\%H)_{\text{exp}}$	$(\%H) - (\overline{\%H})$	$[(\%H) - (\overline{\%H})]^2 = D$
1	0,393	8,81	0,09	$0,81 \times 10^{-2}$
2	0,390	8,73	0,01	0,01
3	0,387	8,65	-0,07	0,49
4	0,390	8,73	0,01	0,01
5	0,389	8,70	-0,02	0,04
6	0,395	8,87	0,15	2,25
7	0,388	8,68	-0,04	0,16
8	0,384	8,57	-0,15	2,25
9	0,392	8,79	0,07	0,49
10	0,388	8,79	-0,04	0,16
Total		87,21		$6,67 \times 10^{-2}$

$$(\overline{\%H}) = 8,72; \text{ desvio padrão experimental} = \left[\frac{\sum(D)^2}{9} \right]^{1/2} = 0,09$$

III.2 – Outros Compostos Orgânicos

Para maior utilidade do método de análise de hidrogênio por transmissão de nêutrons é conveniente estendê-lo, também, para compostos orgânicos que contenham oxigênio; este último, depois do C e H, é o elemento que aparece com mais frequência nos compostos orgânicos.

Efetuamos medidas de transmissão nos seguintes compostos orgânicos que contêm oxigênio: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, acetona, etilmetilcetona, éter etílico e acetato de metila. Os resultados experimentais dessas medidas estão mostrados na Tabela III, juntamente com os dados de $\ln T^{-1}$ obtidos anteriormente para os hidrocarbonetos. Os dados experimentais foram tratados por três maneiras diferentes:

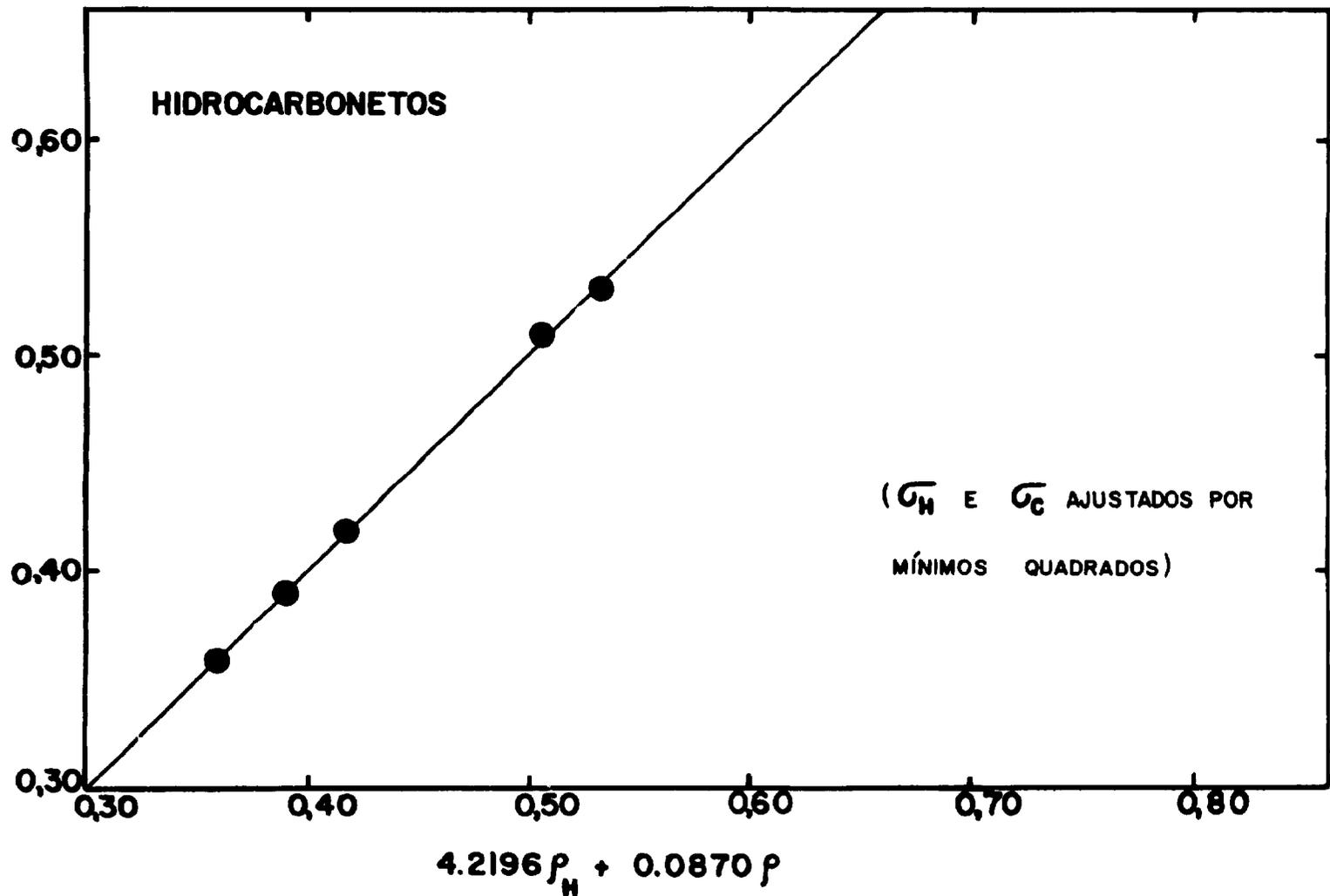


Figura 2 — Logaritmo do inverso da transmissão v.s. massa de hidrogênio por mililitro de composto.
A reta é calculada pela equação 15.

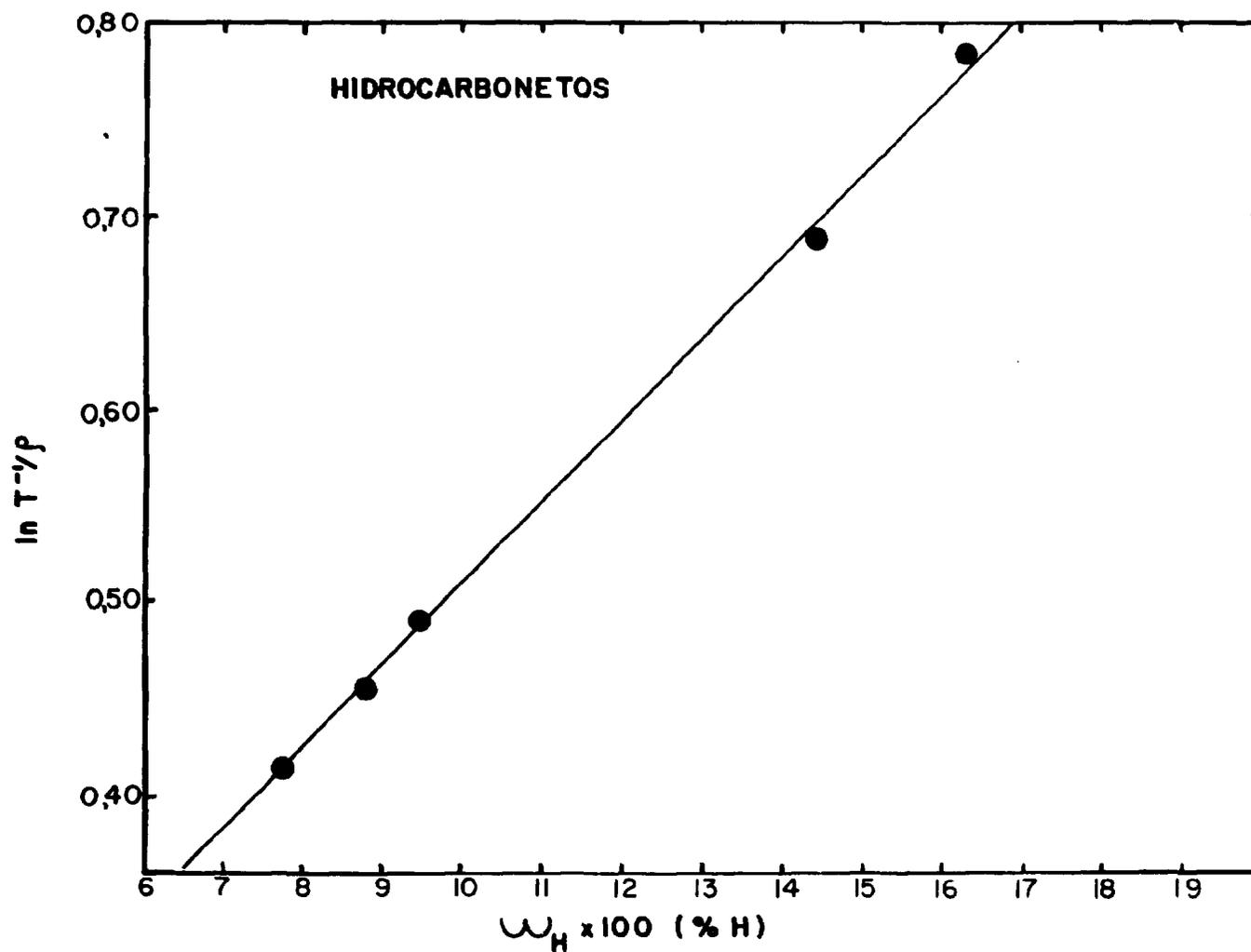


Figura 3 — Logaritmo do inverso da transmissão por unidade de densidade v.s. porcentagem em peso de hidrogênio na amostra. A reta é calculada pela equação 16.

Tabela III
Todos os Compostos

Composto	Fórmula	Massa Molecular A	Densidade ρ a 30°C (g/ml)	Cálculos Teóricos		Resultados Experimentais										
				ρ_H (mgH/ml)	$(\%H)_{teor}$ ($\omega_H \times 100$)	$\ln T^{-1}$	$\ln T^{-1} \rho$	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
								$(\%H)_{exp}$	Diferença $(\%H)_{exp} - (\%H)_{teor}$		$(\%H)_{exp}$	Diferença $(\%H)_{exp} - (\%H)_{teor}$		$(\%H)_{exp}$	Diferença $(\%H)_{exp} - (\%H)_{teor}$	
Benzeno	C_6H_6	78,11	0,8680	67,21	7,74	0,359	0,4136	7,74	—	7,80	0,06	7,79	0,05			
Tolueno	C_7H_8	92,14	0,8563	74,95	8,75	0,390	0,4555	8,72	-0,03	8,78	0,01	8,77	0,02			
Xileno	C_8H_{10}	106,17	0,8558	81,26	9,49	0,419	0,4896	9,54	0,05	9,58	0,09	9,57	0,08			
Hexano	C_6H_{14}	86,18	0,6505	106,53	16,38	0,509	0,7825	16,48	0,10	16,43	0,06	16,46	0,08			
Ciclohexano	C_6H_{12}	84,16	0,7696	110,61	14,37	0,530	0,6887	14,26	-0,11	14,23	-0,14	14,25	-0,12			
Metanol	CH_4O	32,04	0,7818	98,39	12,58	0,487	0,6229	12,70	0,12	12,69	0,11	12,68	0,10			
Etanol	C_2H_6O	46,07	0,7871	103,32	13,13	0,508	0,6454	13,23	0,10	13,21	0,08	13,21	0,08			
n-Propanol	C_3H_8O	60,10	0,7961	106,83	13,42	0,518	0,6507	13,26	-0,16	13,35	-0,07	13,35	-0,07			
n-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	0,8026	109,15	13,60	0,530	0,6603	13,59	-0,01	13,56	-0,04	13,57	-0,03			
n-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88,15	0,8070	110,73	13,72	0,533	0,6605	13,59	-0,13	13,58	-0,14	13,58	-0,14			
Acetona	C_3H_6O	58,08	0,7787	81,09	10,41	0,411	0,5278	10,45	0,04	10,47	0,06	10,45	0,04			
Etilmetilcetona	C_4H_8O	72,11	0,7944	88,85	11,18	0,438	0,5514	11,00	-0,18	11,01	-0,17	11,01	-0,17			
Éter Etilico	$C_4H_{10}O$	74,12	0,7018	95,44	13,60	0,468	0,6668	13,74	0,14	13,72	0,12	13,73	0,13			
Acetato de Metila	$C_3H_6O_2$	74,08	0,9208	75,17	8,16	0,396	0,4300	8,13	-0,03	8,18	0,02	8,15	-0,01			
									$\Delta = 0,09$	$\Delta = 0,08$	$\Delta = 0,08$					

$$\Delta = 100 \left[\sum \left(\frac{\text{diferença}}{\omega_H} \right)^2 + \sum \left(\frac{1}{\omega_H} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Caso 1: Preliminarmente, efetuou-se o tratamento dos dados experimentais de todos os compostos medidos, incluindo os hidrocarbonetos, utilizando apenas a eq. (16) que foi determinada usando somente os dados dos hidrocarbonetos. Isto foi feito, em uma primeira aproximação, com o objetivo de se trabalhar com uma expressão que forneça diretamente o valor de (% H) nos compostos, como uma função do valor experimental de $\ln T^{-1}$. O tratamento de dados efetuado dessa forma significa que teoricamente ignora-se a presença do oxigênio e considera-se que essa presença só influi no valor experimental do $\ln T^{-1}$. Procedendo dessa forma para tratar os dados, verifica-se que o método de determinação de H por transmissão de nêutrons apresenta uma exatidão de $\Delta = 0,09$. O Δ foi calculado pela eq. (17) e está apresentado, juntamente com os resultados desse caso 1, na Tabela III. O gráfico de $\ln T^{-1}/\rho$ versus $\omega_H \times 100$ ou (% H)_{exp} está apresentado na figura 4.

Caso 2: Ainda com o mesmo objetivo do caso anterior, ou seja, utilizar uma expressão que forneça a (% H) como uma função direta de $\ln T^{-1}$, foi efetuada uma segunda aproximação. Os compostos orgânicos contendo oxigênio foram considerados como constituídos de hidrogênio e de um outro "elemento", cujas propriedades representariam as presenças do carbono e do oxigênio. Esta aproximação é procedente, uma vez que as massas atômicas e as seções de choque do carbono e do oxigênio são praticamente da mesma ordem.

Reescreve-se a eq. (9) na forma:

$$\ln T^{-1} = x N_0 \rho \left(\frac{\omega_H \sigma_H}{A_H} + \frac{\omega_C \sigma_C}{A_C} + \frac{\omega_O \sigma_O}{A_O} \right) \quad (18)$$

onde σ_O e A_O são a seção de choque e a massa atômica do oxigênio e ω_H e ω_C já foram definidos pelas eqs. (6) e (7). Define-se $\omega_O = \rho_O/\rho$, onde ρ_O é o peso de oxigênio por ml do composto:

$$\rho_O = \frac{A_O}{A} \rho \cdot a_O \cdot 10^3 \text{ mg/ml} \quad (19)$$

a_O é o número de átomos de oxigênio em cada molécula do composto.

Utilizando as eqs. (6), (7) e (19) foram calculados, para todos os compostos estudados, os valores das porcentagens teóricas (i.e., $\omega_i \times 100$) de hidrogênio, carbono e oxigênio, os quais estão apresentados na Tabela IV.

Para considerar as presenças do carbono e do oxigênio como sendo um "elemento" único, reescreveu-se a eq. (18) na forma:

$$\ln T^{-1} = x N_0 \rho \left(\frac{\omega_H \sigma_H}{A_H} + \frac{\omega_{OC} \sigma_{OC}}{A_{OC}} \right) \quad (20)$$

ou

$$\ln T^{-1} = x N_0 \rho \left[\left(\frac{\sigma_H}{A_H} - \frac{\sigma_{OC}}{A_{OC}} \right) \omega_H + \frac{\sigma_{OC}}{A_{OC}} \right] \quad (21)$$

onde $\rho = \rho_H + \rho_C + \rho_O$, com $\rho_{OC} = \rho_C + \rho_O$ e portanto, $\omega_{OC} = \omega_C + \omega_O = 1 - \omega_H$. A massa atômica A_{OC} foi obtida efetuando uma média ponderada entre as massas atômicas do C e do O ($A_O = 15,9997$), levando em conta suas respectivas porcentagens em cada composto, dadas na Tabela IV. Por meio desse procedimento foi determinado o valor $A_{OC} = 12,65$.

Coloca-se a eq. (20) na mesma forma da eq. (11), com o auxílio da eq. (10):

$$\ln T^{-1} = n_{OC} \sigma_{OC} + n_H \sigma_H \quad (22)$$

o σ_{OC} é a secção de choque efetiva para o conjunto carbono e oxigênio englobados. O σ_H e o σ_{OC} são determinados por mínimos quadrados aplicados à eq. (22), de maneira análoga àquela em que as eqs. (12) e (13) foram utilizadas; somente que, agora, o σ_C deve ser substituído por σ_{OC} na eq. (13). Os valores das secções de choque determinados dessa forma foram: $\sigma_H = 28,78$ barns e $\sigma_{OC} = 6,66$ barns.

Substituindo os valores da eq. (21) fica-se com:

$$\ln T^{-1}/\rho = 4,2762 \omega_H + 0,0803 \quad (23)$$

Os valores das (% H) experimentais para o caso 2 estão apresentados na Tabela III e foram obtidos a partir da eq. (23). O valor da exatidão $\Delta = 0,08$, calculado pela eq. (17), também, consta da tabela. O gráfico de $\ln T^{-1}/\rho$ versus $\omega_H \times 100$ ou $(\% H)_{exp}$, para esse caso, está apresentado na figura 5.

Tabela IV

Composto	(%H) _{teor} ($\omega_H \times 100$)	(%C) _{teor} ($\omega_C \times 100$)	(%O) _{teor} ($\omega_O \times 100$)
Benzeno	7,74	92,26	—
Tolueno	8,75	91,25	—
Xileno	9,49	90,51	—
Hexano	16,38	83,62	—
Ciclohexano	14,37	85,63	—
Metanol	12,58	37,49	49,93
Etanol	13,13	52,14	34,73
n-Propanol	13,42	59,96	26,62
n-Butanol	13,60	64,82	21,58
n-Pentanol	13,72	66,13	18,15
Acetona	10,41	62,04	27,55
Etilmetilcetona	11,18	66,63	22,19
Éter Etílico	13,60	64,82	21,58
Acetato de Metila	8,16	48,64	43,20

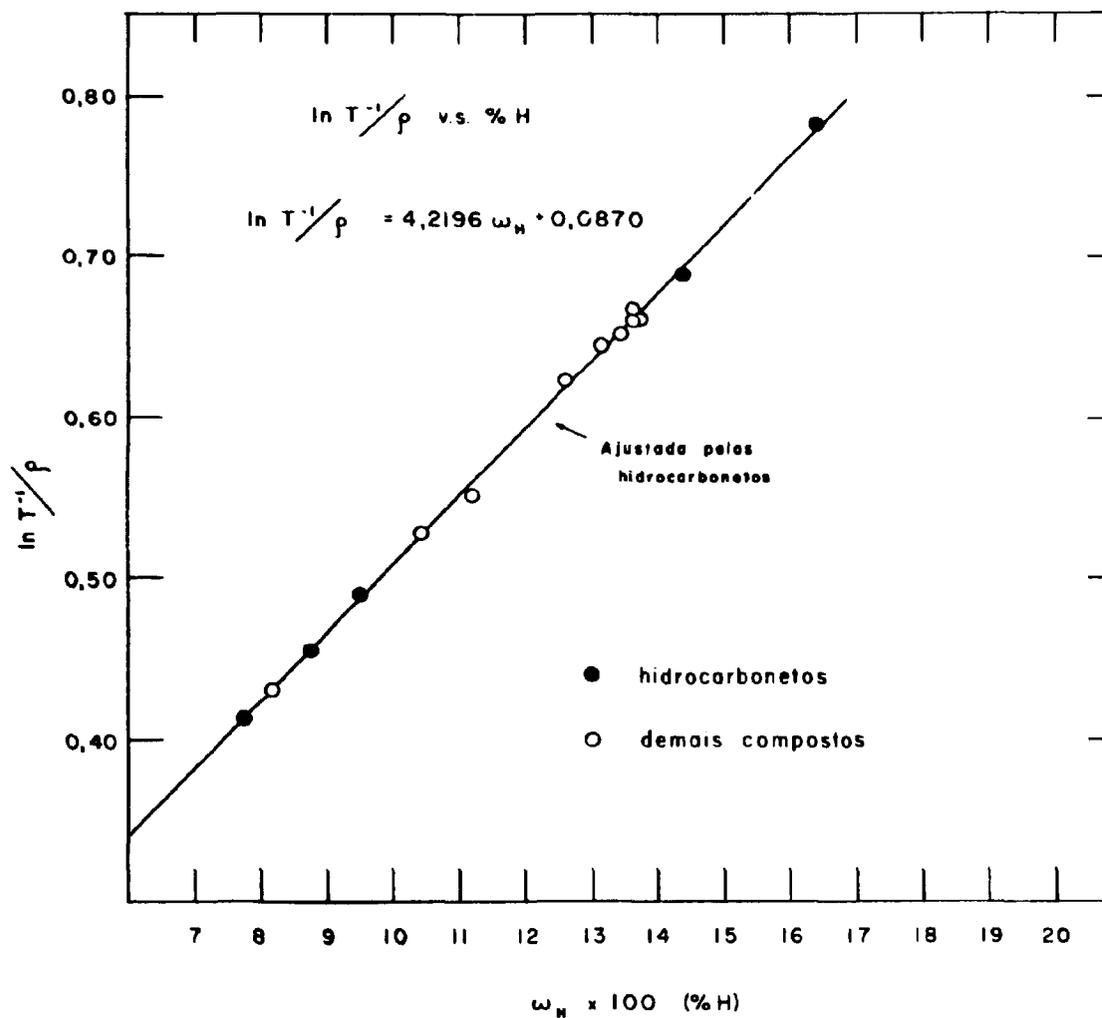


Figura 4 - Logaritmo do inverso da transmissão por unidade de densidade v.s. porcentagem em peso de hidrogênio na amostra. A reta é calculada pela equação 16.

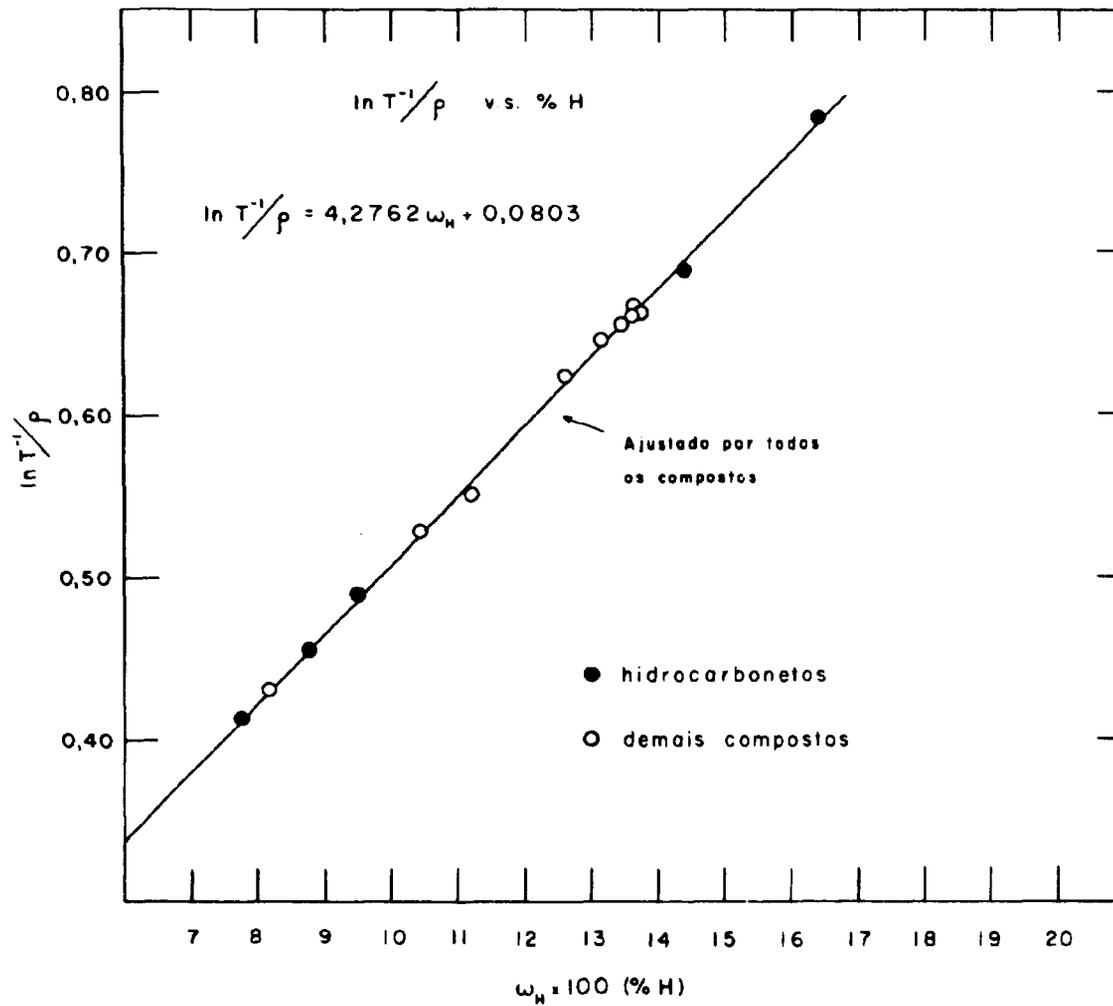


Figura 5 - Logaritmo do inverso da transmissão por unidade de densidade v.s. porcentagem em peso de hidrogênio na amostra. A reta é calculada pela equação 23.

Caso 3: Nesse caso os dados experimentais são tratados de modo que os elementos hidrogênio, carbono e oxigênio, sejam considerados todos independentemente.

Escreve-se a eq. (18) na forma completa:

$$\ln T^{-1} = n_H \sigma_H + n_C \sigma_C + n_O \sigma_O \quad (24)$$

onde σ_O é a secção de choque do oxigênio e os valores de n podem ser calculados teoricamente, usando a eq. (10) e os dados da Tabela IV.

Os valores de σ_H , σ_C e σ_O devem ser determinados por mínimos quadrados aplicados à eq. (24). Especificamente, a quantidade a ser minimizada é:

$$[Y - (n_H \sigma_H + n_C \sigma_C + n_O \sigma_O)]^2 = \min. \quad (25)$$

com $Y = \ln T^{-1}$.

O sistema de equações a ser resolvido é:

$$\begin{aligned} \sigma_H \sum n_H^2 + \sigma_C \sum n_H n_C + \sigma_O \sum n_H n_O &= \sum n_H Y \\ \sigma_H \sum n_H n_C + \sigma_C \sum n_C^2 + \sigma_O \sum n_C n_O &= \sum n_C Y \\ \sigma_H \sum n_H n_O + \sigma_C \sum n_C n_O + \sigma_O \sum n_O^2 &= \sum n_O Y \end{aligned} \quad (26)$$

a somatória é feita sobre o número total de compostos estudados (n^o total = 14).

As eqs. (26) podem ser colocadas na forma:

$$\begin{aligned} A \sigma_H + D \sigma_C + E \sigma_O &= G \\ D \sigma_H + B \sigma_C + F \sigma_O &= H \\ E \sigma_H + F \sigma_C + C \sigma_O &= I \end{aligned} \quad (27)$$

onde:

$$A = \sum n_H^2; B = \sum n_C^2; C = \sum n_O^2; D = \sum n_H n_C; E = \sum n_H n_O;$$

$$F = \sum n_C n_O; G = \sum n_H Y; H = \sum n_C Y \text{ e } I = \sum n_O Y$$

Resolvendo o sistema de eqs. (27), obtém-se as expressões para as secções de choque:

$$\begin{aligned}\sigma_H &= \frac{GBC + DFI + EHF - EBI - F^2G - DHC}{J} \\ \sigma_H &= \frac{AHC + GFE + EDI - E^2H - AFI - GDC}{J} \\ \sigma_0 &= \frac{ABI + DHE + GDF - EBG - AFH - D^2I}{J}\end{aligned}\quad (28)$$

sendo $J = ABC + 2DEF - E^2B - F^2A - D^2C$.

Os valores das secções de choque calculados pelas eqs. (28), para os 14 compostos estudados, são: $\sigma_H = 29,38$ barns, $\sigma_C = 4,46$ barns e $\sigma_0 = 9,23$ barns.

Substituindo os valores na eq. (18) ou eq. (24), obtém-se:

$$\ln T^{-1}/\rho = 4,3354 \omega_H + 0,0824 \omega_C + 0,0850 \omega_0 \quad (29)$$

a partir da relação $\omega_H + \omega_C + \omega_0 = 1$, coloca-se $\omega_C = 1 - (\omega_H + \omega_0)$ e reescreve-se a eq. (29) na forma:

$$\ln T^{-1}/\rho = 4,2530 \omega_H + 0,0026 \omega_0 + 0,0824 \quad (30)$$

Os valores de $\omega_H \times 100$ ou (% H) experimentais para o Caso 3, estão apresentados na Tabela III e foram calculados a partir da eq. (30), utilizando os valores de ω_0 dados na Tabela IV. Utilizando a eq. (17) foi calculado o valor para $\Delta = 0,08$.

Quando o tratamento dos dados é feito por meio desse Caso 3, deve-se notar que a determinação da porcentagem de hidrogênio não é feita inteiramente por meio da medida de transmissão de nêutrons, pois é necessário o conhecimento da concentração de oxigênio (ω_0) na amostra. A concentração ω_0 deve ser conhecida teoricamente ou obtida por determinação experimental usando outro método.

IV – DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho são preliminares, pois para uma otimização do método desenvolvido no IEA devem ser melhorados alguns detalhes experimentais. Mas, ao analisar nossos resultados, verifica-se claramente a vantagem do método da transmissão de nêutrons sobre os outros métodos existentes⁽⁴⁾. O desvio padrão de 0,09, obtido a partir das 10 medidas efetuadas no tolueno, mostra que o presente método é mais preciso do que o método da combustão completa, com posterior análise dos resíduos por pesagem ou cromatografia gasosa, ambos com desvio de 0,2; e que é de precisão comparável aos métodos que utilizam a interação de partículas beta (desvio entre 0,03 e 0,06). O mesmo ocorre com a exatidão $-0,08 < \Delta < 0,09$, calculada neste trabalho por três maneiras diferentes.

O cuidado tomado no tratamento dos dados experimentais mostrou que não existe muita diferença na exatidão Δ , quando calculada por meio dos três casos considerados, podendo-se optar pela maneira mais prática.

Convém salientar que o método para determinação de hidrogênio por transmissão de nêutrons pode ser desenvolvido utilizando, ao invés de um reator, uma fonte portátil de nêutrons^(2,4), o que possibilita a instalação de um sistema para ser empregado como método rotineiro em qualquer laboratório.

ABSTRACT

A method has been developed for determining the hydrogen concentration in organic compounds using slow neutron transmission. The base of the method is the neutron cross section of hydrogen is much more bigger than the cross section of other elements, generally components of organic compounds, as carbon and oxygen. The measurements have been performed with neutrons of selected energy at 0.145 eV, obtained with a crystal spectrometer. This energy is high enough for causing a neutron interaction only with a nucleus, not dependent on chemical bonds and crystalline structure in the sample. Neutron transmissions for 14 organic compounds with known hydrogen concentration, have been measured. Experimental data have been analysed by three different manners, obtaining calibration curves of hydrogen concentration versus inverse of neutron transmission. The neutron transmission method exhibits greater precision and accuracy than the chemical combustion technique.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, L. Q. *Estudo dos movimentos atômicos do tert-butanol por espalhamento de nêutrons lentos*. São Paulo, 1972. (Tese de doutoramento).
2. FINSTON, H. L. & YELLIN, E. Determination of carbon-hydrogen ratios by neutron scattering. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **35**:336-40, 1963..
3. FULFARO, R. *Estudo das reflexões de ordem superior em cristais monocromadores de nêutrons*. Campinas, 1970, (tese de doutoramento).
4. MOTT, W. E. & RHODES, D. E. Hydrogen analysis by slow neutron transmission. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium . . . held by the IAEA in Warsaw, 18-22 October, 1965*. Vienna, 1966. p.347-63.
5. NATIONAL RESEARCH COUNCIL, Washington, D. C. *International critical tables of numerical data: physics, chemistry and technology*. New York, McGraw-Hill, 1928. v.3, p.27-35.
6. TAYLOR, T. I. & HAVENS Jr., W. W. Neutron spectroscopy and neutron interactions in chemical analysis. In: BERL, W. G., ed. *Physical methods in chemical analysis*. New York, Academic Press, 1956. v.3, p.447-621.
7. WEAST, R. C. et alii, eds. *Handbook of chemistry and physics*. 52.ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1971/72.

