

BR7802317



**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ANÁLISE POR
ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS**

Laura Tognoli Atalla

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 036

DEZEMBRO/1977

**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ANÁLISE POR
ATIVAÇÃO COM NÉUTRONS EPITÉRMICOS**

Laura Tognoli Atalla

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em
Ciências" - Orientador Prof. Dr. Fausto Walter de Lima.
Apresentada e defendida em 23 de abril de 1973,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JANEIRO/1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto de Costa
Ivano Humbert Marchesi
Adner Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Augusto Pieroni

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

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
ATIVACÃO COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS	6
II.1 – Nêutrons Epitérmicos	7
II.2 – Vantagens do Uso de Nêutrons Epitérmicos	8
II.3 – Limitações do Uso de Nêutrons Epitérmicos	10
CAPÍTULO III	
INTERFERÊNCIAS	11
III.1 – Avaliação de Erros Causados por Absorção de Nêutrons	12
III.2 – Interferências no Espectro Gama	13
PARTE EXPERIMENTAL	
CAPÍTULO IV	
PARTE GERAL	14
IV.1 – Equipamento	14
IV.2 – Reagentes	15
IV.3 – Padrões	16
IV.3.1 – Padrões de Urânio	16
IV.3.2 – Outros Padrões	16
IV.3.3 – Aferidores de Fluxo	16
IV.4 – Preparação das Amostras para Irradiação	16
IV.5 – Contagens	17
IV.6 – Construção da Curva de Calibração	17
IV.7 – Sensibilidade do Método	20
CAPÍTULO V	
DETERMINAÇÃO DO URÂNIO SEM SEPARAÇÃO QUÍMICA – MÉTODO INSTRUMENTAL	22
V.1 – Verificação do Método por Meio de Análise de Materiais Conhecidos	23
V.1.1 – Vidros Padrões Fornecidos pelo "National Bureau of Standards"	23

	Página
V.1.2 – Minérios Padrões Fornecidos pelo "U. S. Geological Survey"	23
V.1.3 – Minérios Padrões Fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica	23
V.1.4 – Amostra de Minério do Morro do Agostinho	23
V.2 – Influência da Granulometria da Amostra	26
V.3 – Aplicações	27
V.3.1 – Análises para Comparação entre Vários Laboratórios	27
V.3.2 – Análises de Amostras de Xistos	27
V.3.3 – Análise de Material Biológico	27
V.3.4 – Análise de Plástico	27
V.3.5 – Análise de Amostras de Coletas de Ar	30

CAPÍTULO VI

EXAME DAS INTERFERÊNCIAS	32
VI.1 – Interferências dos Elementos Químicos em Geral	32
VI.2 – Interferência do Samário	34
VI.3 – Interferência do Tório	38
VI.3.1 – Interferência Causada pelo Próprio Urânio	42

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO DO URÂNIO COM SEPARAÇÃO QUÍMICA	44
VII.1 – Separação do Urânio por Extração com Ácido Di-Etil-Hexilfosfórico	44
VII.1.1 – Verificação da Possibilidade de Aplicar o Método na Análise de Minerais	46
VII.1.2 – Aplicação do Método em Análises de Alumínio	47
VII.2 – Separação do Urânio por Resina Aniônica	48
VII.3 – Aplicações	49
VII.3.1 – Aplicação do Método na Análise de Minerais	49
VII.3.2 – Aplicação do Método na Análise de Sais de Tório	50
Análise de Oxicarbonato de Tório	56
Análise de Oxicarbonato de Tório em Solução	56
Análise de Oxalato de Tório	58
Análise de Oxalato de Tório Purificado	64
Intepretação dos Resultados Obtidos nas Análises de Sais de Tório	64
VII.3.3 – Aplicação à Determinação de Urânio em Tântalo	67
VII.3.4 – Outras Aplicações	68

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	66
-------------------------------------	-----------

APÊNDICE I

RADIOISÓTOPOS QUE PODEM INTERFERIR NA DETERMINAÇÃO DO URÂNIO	75
---	-----------

APÊNDICE II

RAZÃO DE CÁDMIO E FATOR DE VANTAGEM DE RADIOISÓTOPOS QUE PODEM INTERFERIR NA DETERMINAÇÃO DO URÂNIO	77
--	-----------

APÊNDICE III

DADOS DO CERTIFICADO DE ANÁLISE FORNECIDO PELO "NATIONAL BUREAU OF STANDARDS" (CERTIFICADO NBS-Nº 611 e NBS Nº 615)	79
--	-----------

APÊNDICE IV

ESPECTROS DE ALGUNS RADIOISÓTOPOS INTERFERENTES	80
--	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
---	-----------

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

Laura Tognoli Atalla

RESUMO

~~O método apresentado neste trabalho aplica-se~~ à determinação de urânio em vários tipos de materiais, seja por método puramente instrumental ou seja com separação química do urânio-238, quando a presença de interferências não permite a análise instrumental.

Apresentam-se também as vantagens e desvantagens do uso de nêutrons epitérmicos, na ativação das amostras, para uma ativação mais seletiva do urânio-238.

O método instrumental é testado por meio de materiais padrões, reconhecidos internacionalmente.

Faz-se um exame geral das interferências que não permitem a análise instrumental, quando se usa um cintilador de NaI(Tl) para obter o espectro de raios gama das amostras irradiadas. O estudo das interferências causadas por tório e samário são estudadas mais detalhadamente, porque constituem interferências sérias e também porque, por irradiação com nêutrons, dão origem a radioisótopos com meias-vidas muito próximas da meia-vida do urânio-238. Verifica-se também que, se for usado um detector de Ge-Li, o número de elementos considerados interferentes torna-se bem menor.

Na separação química, adota-se a técnica de retenção do urânio em meio sulfúrico por resina aniônica na forma sulfato, estudada por Kraus e Nelson e, mais tarde, por outros autores.

Apresenta-se também a possibilidade de extração do urânio com ácido di-*n*-butilfosfórico e justifica-se a escolha da técnica anterior.

Discute-se a sensibilidade do método e também a precisão e exatidão por meio dos resultados obtidos em análises de padrões e por meio da curva de calibração do urânio.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A necessidade da determinação de traços de elementos, em amostras dos mais variados tipos de materiais, fez com que os métodos analíticos se desenvolvessem no sentido instrumental, para evitar separações laboriosas e de execução demorada.

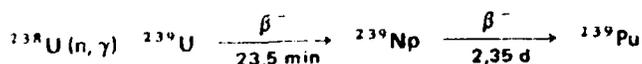
Os métodos instrumentais para a análise de numerosos elementos, no nível de traços, foram compilados por Morrison⁽¹⁾. Para o urânio, entre os métodos que permitem uma determinação direta, sem separação química, destacam-se o de espectrometria de massa, o de espectrometria de raios-X e o de ativação por nêutrons.

A espectrometria de massa, no caso de matrizes complexas, não é um método simples e requer o uso de computador para a interpretação de dados experimentais; é, sem dúvida, de grande interesse, no

caso de ser exigida a análise simultânea de vários elementos, porque pode alcançar limites de detecção muito baixos, como foi mostrado por Morrison e Kashuba⁽²⁾.

Segundo Lambert⁽³⁾, a espectrometria de raios-X é um método ideal para determinações qualitativas e semi-quantitativas em amostras complexas. É de grande aplicação para determinar elementos predominantes numa amostra, por ser rápido e, muitas vezes, mais exato que outros métodos. Morrison⁽¹⁾ afirma que o método de fluorescência de raios-X se limita, de um modo geral, a concentrações superiores a 1-10 partes por milhão. Com esse método, Ankner⁽⁴⁾ analisou urânio em óxido de tório com uma sensibilidade da ordem de 0,02 por cento de urânio. Hirokawa e Gotô⁽⁵⁾, com separação química e concentração do urânio, detectaram 100 microgramas desse elemento, em presença de tório. Podem ser alcançadas sensibilidades maiores, mas são necessárias técnicas químicas, adequadas a cada tipo de matriz⁽¹⁾.

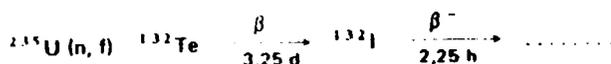
A análise por ativação por nêutrons oferece as mesmas possibilidades que o espectrômetro de massa, com a vantagem de ser um processo mais simples. As propriedades nucleares do urânio e também do tório, por serem elementos físséis, possibilitaram o desenvolvimento de vários métodos analíticos: o método que utiliza a emissão de nêutrons atrasados na fissão, o método que se baseia na atividade de um radioisótopo produzido pela reação (n,fissão) e os métodos que analisam urânio através da atividade do urânio-239 obtido por reação (n,γ) ou do neptúnio-239, obtido pela reação:



A emissão de nêutrons atrasados, na fissão do urânio, foi usada com ótimos resultados por Dyer e colaboradores⁽⁶⁾ para o urânio-235, mas Amiel⁽⁷⁾, ao desenvolver um método analítico baseado na emissão de nêutrons atrasados, mostrou que a determinação de urânio é difícil e pouco sensível, quando as amostras contêm tório. Estudou o comportamento do urânio e do tório em misturas artificiais, nas proporções de 1 para 3 até 1 para 100, tomando como base a diferença de atividade obtida, na mesma amostra, quando irradiada com e sem cobertura de cádmio. Não foi examinada, porém, a possibilidade de determinação de traços de urânio em amostras que contêm tório em concentração maior.

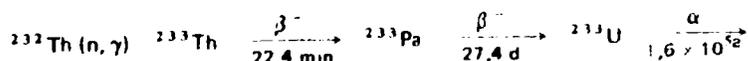
Além do que foi exposto, o método por ativação por contagens dos nêutrons atrasados apresenta o inconveniente de exigir montagem especial de equipamento e acessórios, constituída de um grande bloco de parafina, onde são dispostos, em círculo, seis contadores proporcionais de trifluoreto de boro. Esse conjunto de detectores é necessário para aumentar a sensibilidade do método, porque a eficiência de cada detector é muito baixa, cerca de 0,5 por cento. Segundo Lamarsh⁽⁸⁾, na fissão do urânio, há formação de seis radioisótopos que emitem nêutrons atrasados, todos eles com meia-vida menor que um minuto. Nas análises, são usados os de meia-vida mais longa, mas o número de contagens registradas, por segundo, num multiscálmetro, é baixo. Por esse motivo, o erro estatístico em cada determinação é apreciável. Para diminuir esse erro, é costume, em análises de rotina, irradiar a mesma amostra várias vezes e acumular as contagens. Isso exige um sistema eletrônico perfeito para que o tempo decorrido entre o fim da irradiação e o início da contagem seja sempre exatamente o mesmo. Qualquer irregularidade, nesse sentido, prejudica a reprodutibilidade dos resultados.

Os produtos de fissão do urânio foram usados para a análise desse elemento em vários tipos de amostras. Smales⁽⁹⁾ determinou 3 partes por milhão de urânio, em minerais, pela separação do bário-140. Haskin e colaboradores⁽¹⁰⁾ isolaram o xenônio-133, quando da determinação de urânio em calcários, alcançando uma sensibilidade de 10^{-10} gramas de urânio com uma precisão de ± 4 por cento. Fisher e Beydon⁽¹¹⁾ usaram um método que envolve uma separação quantitativa do urânio, por coprecipitação com hidróxido férrico, antes da irradiação. Mediram a atividade do telúrio-132, mas alcançaram baixa sensibilidade (50 partes por milhão). Suttle e colaboradores⁽¹²⁾, também pelo telúrio-132, determinaram 0,05 microgramas de urânio em minerais, com precisão de $\pm 3,5$ por cento. Ikeda e colaboradores⁽¹³⁾ usaram a reação:



para determinar urânio. Mediram a atividade do iodo-132 e consideraram o método vantajoso em relação aos anteriores, por vários motivos: 1) a sensibilidade é cerca de duas vezes maior que no caso de ser usada a atividade do bário-140; 2) o telúrio-132 não descende de nenhum gás raro, enquanto que o bário-140 descende, em sua maioria, do xenônio-140 o que pode acarretar erros de análises, causados pela diferença de emanção entre amostra e padrão; 3) o processo adotado na separação do iodo-132 é simples e muito mais rápido que os adotados nas separações de outros produtos de fissão.

Segundo Smales⁽⁹⁾, porém, os métodos que se baseiam na fissão do urânio-235 apresentam, como possível interferência, a fissão do tório-232 por nêutrons rápidos ou a fissão, por nêutrons térmicos, do urânio-233 obtido pela reação:



A interferência da fissão do tório-232 é séria, porque sua contribuição depende do espectro de energias dos nêutrons que, geralmente, não é bem conhecido e depende do local da irradiação.

Nos trabalhos analíticos que usam ativação por nêutrons para determinar urânio é muito frequente o uso da atividade do neptúlio-239. Girardi e Pietra⁽¹⁴⁾ determinaram urânio e outras impurezas presentes em alumínio, com separação química. Ross⁽¹⁵⁾, na análise de amostras de berílio, alumínio e ferro, conseguiu determinar 62 impurezas, usando análise não destrutiva para radioisótopos de meia-vida curta; a seguir fez irradiação de 16 horas, com separação química das impurezas em seis grupos de elementos e, entre esses, o neptúlio-239. Detectou 10^{-10} gramas de urânio. Edington⁽¹⁶⁾ determinou urânio e tório em ossos, através do neptúlio-239 e protoactínio-233. Considerou que as atividades do urânio-239 e do tório-233 dariam mais sensibilidade, mas o tempo necessário para a separação contribuiria desfavoravelmente, em vista da meia-vida desses dois radioisótopos. Morgan e Lovering⁽¹⁷⁾ também usaram separação química para determinar urânio e tório em minerais. Para calcular o rendimento da separação foram usados o protoactínio-231 e neptúlio-237. Alcançaram a sensibilidade de 0,01 partes por milhão de urânio, nas amostras analisadas. Picer e Stahl⁽¹⁸⁾ consideraram ser de grande importância o estudo do comportamento biológico de traços de urânio e tório no organismo humano. Desenvolveram um método para separar as atividades do neptúlio-239 e do protoactínio-233 da grande maioria dos íons inorgânicos presentes em materiais biológicos. Conseguiram uma sensibilidade de 10^{-10} gramas/mililitro ou 10^{-10} gramas/grama de urina, cinzas de ossos, sangue e água. Aplicaram o método à análise de ácido nítrico p.a. Merck, detectando $2,5 \times 10^{-12}$ gramas de urânio por mililitro. No Departamento de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, o método que utiliza a atividade do neptúlio-239 para determinar urânio já foi adotado por Abrão⁽¹⁹⁾ na análise de ouro e urânio em minerais.

A atividade do urânio-239 também foi usada por vários autores para a determinação do urânio. Segundo Das⁽²⁰⁾, a relação entre as atividades do urânio-239 e neptúlio-239, para um tempo de irradiação de 20 minutos, é da ordem de 30, se as contagens são feitas 45 minutos depois da irradiação. Desenvolveu um método para separar o urânio-239, conseguindo um limite de detecção de 5×10^{-9} gramas de urânio. A separação adotada por Das não foi quantitativa, exigindo cálculos do rendimento de cada análise. Decat e colaboradores⁽²¹⁾ analisaram urânio em vegetais, materiais biológicos e alumínio, através da atividade do urânio-239. No método desenvolvido por esses autores, o urânio, em solução sulfúrica, é extraído com tri-n-octilamina em querosene. Com um tempo de irradiação de 20 minutos e um tempo de separação de 30 minutos, detectaram 5×10^{-11} gramas de urânio. A contagem do urânio-239 foi feita diretamente na fase orgânica, usando 20 mililitros de um total de 25 mililitros.

Pode-se concluir, pelos métodos acima mencionados que, a análise por ativação exige quase sempre uma separação química, quando se quer determinar impurezas no nível de traços.

A modificação introduzida no modo de irradiação por nêutrons, fazendo com que só nêutrons epitérmicos atinjam a amostra, apresenta uma grande vantagem, em relação à ativação pelo fluxo total de nêutrons, porque nem todos os elementos apresentam ressonância para nêutrons com energia superior a 0,1 eV. Este fato favorece a formação de alguns radioisótopos, deixando os demais num nível de atividade bem menor. Do ponto de vista analítico, torna-se mais simples o exame do espectro gama resultante, aumentando a possibilidade de serem realizadas análises não destrutivas. Esta ativação seletiva se obtém por absorção dos nêutrons térmicos por um material que tenha secção de choque alta para esses nêutrons, como por exemplo o cádmio.

Prouza e Raković⁽²²⁾ publicaram um trabalho teórico sobre as vantagens do uso de nêutrons epitérmicos em análise por ativação. Calcularam que o fluxo térmico é reduzido a cerca de um terço se for usada uma cobertura de cádmio de 0,01 centímetros de espessura; se a espessura do cádmio for 10 vezes maior, isto é, de um milímetro, o fluxo térmico fica reduzido a 5×10^{-5} da intensidade inicial.

Em trabalhos analíticos, que utilizam irradiação com nêutrons epitérmicos, recomenda-se geralmente o uso de espessuras de 0,5 a 1 milímetro de cádmio. A integral de ressonância do urânio é relativamente alta, enquanto que a maioria dos elementos leves só se ativa por nêutrons térmicos. Essa peculiaridade foi explorada por alguns autores, em seus trabalhos. Turkowsky e Stärk⁽²³⁾ analisaram urânio em minerais, através da atividade do urânio-239. Usaram irradiações de uma hora com nêutrons epitérmicos, visando maior sensibilidade na determinação e maior facilidade no manuseio das amostras, visto que a atividade total fica muito reduzida, quando o fluxo térmico é absorvido, na irradiação, pelo cádmio. Como o tempo de irradiação adotado foi longo (quase três vezes a meia vida do urânio), muitas impurezas presentes, de meia vida mais longa, foram favorecidas na ativação. Não foi possível uma análise não destrutiva e o método adotado, na separação química, não foi quantitativo. Com isso, houve necessidade de determinar o rendimento da separação, em cada análise. A sensibilidade do método foi ótima (0,005 microgramas por 100 miligramas de material analisado); do ponto de vista prático, porém, não é um método que possa ser adotado para análises de rotina.

Amostras de minerais também foram analisadas, por ativação com nêutrons epitérmicos, por Meyer⁽²⁴⁾, especificamente para urânio e tório, medindo as atividades do neptúncio-239 e protoactínio-233. Usaram irradiações de duas horas com fluxo de ressonância de cerca de 10^{11} nêutrons/seg.cm². As contagens foram iniciadas dois dias após a irradiação e o autor observou que, usando nêutrons epitérmicos na irradiação das amostras, a atividade da matriz fica reduzida a 1 por cento e a do urânio (neptúncio-239) e do tório (protoactínio-233) a 50 por cento e 25 por cento respectivamente, em relação às atividades que teriam sido obtidas com o fluxo total de nêutrons. Os limites de sensibilidade para urânio e tório foram de 0,1 partes por milhão em amostras de 200 miligramas. A determinação dos dois elementos pode ser simultânea, desde que estejam presentes mais ou menos na mesma proporção. Se houver predominância de urânio, o pico de 316 keV do neptúncio-239 mascara todos os outros, inclusive os do protoactínio-233, mesmo usando detector de Ge-Li.

O trabalho apresentado por Steinnes e Brune⁽²⁵⁾ para determinação de urânio em minerais é mais interessante, do ponto de vista de rapidez. Com irradiação de um minuto, num fluxo térmico de cerca de 2×10^{11} nêutrons/cm².s e razão de cádmio para ouro igual a 2,5, detectaram 0,1 partes por milhão de urânio, em minerais. O método é não destrutivo e os autores consideraram, sumariamente, as possíveis fontes de erro sem, entretanto, apresentarem um estudo experimental sobre a influência de tais erros. Uma delas seria a absorção de nêutrons com energia de 5-200 eV onde o urânio-238 possui vários picos de ressonância, pela matriz. Como os elementos predominantes nas rochas analisadas não apresentam absorção de ressonância nesse intervalo de energias, esse erro foi considerado desprezível. Outro efeito considerado é o de auto-absorção pelo próprio urânio. Calcularam um limite máximo para esse auto-absorção, assumindo que a secção de choque para todos os nêutrons que contribuem para a ativação seja igual a 7 000 barns⁽²⁶⁾ que é o maior valor de secção de choque de ressonância para o urânio. Calcularam que o erro seria menor que 1 por cento em amostras de 30 miligramas com 50 partes por milhão de urânio. Esse cálculo foi comprovado pela análise de minérios de ferro com 300 a 500 partes por milhão de urânio. Os resultados obtidos pelo método proposto

concordaram com os obtidos por fluorescência de raios-X e por análise por ativação com irradiação pelo fluxo total de nêutrons. A terceira interferência considerada foi a possível presença de radioisótopos com energias gama muito próximas da de 74 keV do urânio-239. Examinando os elementos quanto à sua proporção mais frequente em minerais, quanto às suas propriedades nucleares em relação aos nêutrons epitérmicos e quanto ao espectro gama dos radioisótopos formados por reação (n, γ), concluíram que a única interferência significativa é o samário-153 de 47 horas. Mesmo assim, a interferência foi considerada desprezível, desde que a relação entre samário e urânio fosse menor que 1 para 200 o que geralmente acontece em rochas constituídas de silicato.

As possibilidades do método em questão foram pouco exploradas pelos autores que se limitaram à análise de silicatos. Deve-se notar, aliás, que a publicação correspondente⁽²⁵⁾ é apenas uma "Short Communication" não tendo os autores respectivos explorado o assunto, posteriormente, com uma investigação mais detalhada. As interferências foram examinadas superficialmente, quanto às impurezas que podem prejudicar a interpretação do espectro gama, no intervalo de energias de 50 a 100 keV. Uma dessas interferências é constituída pelo tório, porque o tório-233 tem meia-vida muito semelhante à do urânio-239 (22,12 minutos e 23,54 minutos, respectivamente) e os raios gama emitidos pelo tório-233 têm um pico muito pronunciado em 87 keV. A integral de ressonância para formação de urânio-239 é bem maior que a integral de ressonância para a formação do tório-233, mas essa interferência deve ser levada em conta, porque não são raros os minerais em que há predominância de tório sobre urânio. Quanto às terras raras, além do samário, outras também deverão interferir na análise não destrutiva do urânio, pelo urânio-239 e, como os elementos desse grupo nunca são encontrados isoladamente em minerais, é preciso considerar a interferência do conjunto das terras raras, mesmo que, entre esses elementos, a presença do samário seja a mais séria. Outro elemento, cujas características nucleares prejudicam a determinação do urânio por esse método, é o cobalto, porque por reação (n, γ) dá origem ao cobalto-60m de 10,5 minutos de meia-vida e com energia gama de 54 keV. Os metais do grupo da platina quase todos interferem, se bem que a presença desses elementos em minerais seja mais rara. Devem ser considerados também como interferentes todos os elementos que, por reação (n, γ), dão origem a radioisótopos que emitem raios-X com energia próxima a 74 keV, a não ser que as integrais de ressonância sejam muito baixas. Mesmo assim, há um compromisso entre a relação entre as integrais de ressonância do urânio e elemento interferente e as respectivas percentagens na matriz.

Em vista desses fatos não examinados, no trabalho de Steinnes e Brune, e de não ter sido estudado o aspecto extremamente importante das interferências, conforme mencionado, foi decidido, no presente trabalho, fazer um estudo detalhado do método de análise por ativação de urânio com nêutrons epitérmicos, visando, principalmente, o estudo do problema das interferências quando o método fosse aplicado a matrizes de várias naturezas. Foi considerada também a importância para uma instituição tal como o Instituto de Energia Atômica, de método relativamente simples e bastante rápido para análise de materiais uraníferos de várias naturezas e procedências, desde minerais até materiais já processados ou em fase de processamento.

Nem sempre foi possível aplicar o método como análise não destrutiva. Para esses casos foi desenvolvido um método de separação para o urânio-239 que pudesse ser aplicado, com pequenas modificações, a qualquer tipo de matriz. A primeira idéia foi aplicar extração por solvente para separar o urânio-239 das impurezas interferentes. Foram feitas algumas experiências com ácido dietil-hexilfosfórico, porque permite a separação quantitativa do urânio de uma série de outros elementos^(27,28). Por razões que serão expostas em outro Capítulo, esta técnica foi abandonada.

Por outro lado, o estudo de Kraus e Nelson⁽²⁹⁾, sobre a possibilidade do uso de resinas aniônicas na separação de vários elementos, sugeriu que se tentasse a retenção do urânio em meio fortemente clorídrico ou em meio sulfúrico. No nosso caso, o meio sulfúrico foi julgado mais favorável, porque, tanto no ataque de minerais, como na destruição de matérias orgânicas, a solução obtida continha esse ácido.

Strelow e Bothma⁽³⁰⁾ também estudaram o comportamento de uma série de íons em resina aniônica, salientando a possibilidade da separação do urânio por esse método, em vista do coeficiente de

distribuição alto para o urânio, entre a resina e a solução. Usaram a resina amoniacal quaternária BIO-Rad AGI-X8, 100-200 Mesh e examinaram o comportamento de íons em soluções sulfúricas, contendo este ácido no intervalo 0,01 N a 4,0 N de concentração.

Kawabuchi e colaboradores⁽³¹⁾ também se ocuparam com a possibilidade de separar tório, urânio e terras raras por troca iônica, em meio sulfúrico. Esses autores consideraram o comportamento desses íons em resina catiônica, concluindo que a presença de ácido livre prejudica a formação de sulfato-complexos de íons metálicos. Ao contrário, o meio sulfato de amônia de concentração ácida baixa favorece a formação gradual dos sulfato complexos que apresentam baixa adsorção em trocadores catiônicos. No caso do tório, os complexos formados são do seguinte tipo



Tomando como base esses estudos feitos sobre o comportamento das soluções sulfúricas de urânio e outros íons em trocadores iônicos, foi adotada a retenção do urânio em resinas aniônicas, porque a finalidade era concentrar o urânio num pequeno volume que permitisse a contagem total do urânio-238, separado da amostra.

No Capítulo II, do presente trabalho, apresentam-se considerações teóricas sobre as vantagens de irradiação com nêutrons de ressonância ou epitérmicos.

No Capítulo III, faz-se um estudo das interferências, tomando como base dados nucleares de radioisótopos que apresentam fotopicos entre 40 e 120 keV. São também examinadas as razões de cádmio desses radioisótopos e comparadas com a razão de cádmio do urânio.

A Parte Experimental foi dividida em quatro Capítulos: no Capítulo IV, são apresentados os equipamentos, reagentes e técnicas gerais adotados na execução do trabalho; no Capítulo V, estuda-se a determinação de urânio sem separação química e suas aplicações; no Capítulo VI, foi feito um estudo experimental das interferências, em particular para tório, samário e para a interferência causada pelo sombreamento provocado por excesso de urânio na matriz e no Capítulo VII apresenta-se uma descrição dos métodos adotados na separação química do urânio e suas aplicações.

Finalmente, no Capítulo VIII, discutem-se os resultados obtidos por este método e apresentam-se as conclusões decorrentes desses resultados.

CAPÍTULO II

ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

O espectro de nêutrons de um reator nuclear, de acordo com Glasstone e Sesonske⁽³²⁾, pode ser dividido em três regiões:

- 1) Região onde os nêutrons estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador. A seção de choque de absorção varia inversamente com a raiz quadrada dos nêutrons e,

como a energia é de natureza cinética, é inversamente proporcional à velocidade v dos nêutrons. A energia média dos nêutrons nessa região é de 0,025 eV e costuma-se dizer que esses nêutrons obedecem à lei $1/v$.

- 2) A região seguinte abrange os nêutrons epitérmicos ou de ressonância, com energias de 0,1 a 1 000 eV. São nêutrons em processo de termalização no moderador. O fluxo de nêutrons epitérmicos segue a lei de distribuição dE/E , num reator moderado a água, se não estiverem presentes outros efeitos de absorção.
- 3) Essa região compreende nêutrons com energias superiores a 1 keV. A partir de 10 keV de energia, os nêutrons são considerados rápidos; as secções de choque de absorção são normalmente baixas, menores que 10 barns e, na maioria dos casos, tornam-se ainda menores para energias de 0,1 MeV ou mais. Para os nêutrons rápidos, as secções de choque de absorção são da ordem das secções de choque geométricas dos núcleos, isto é, 2 ou 3 barns. Alguns núcleos apresentam ressonância na região de nêutrons rápidos, mas os picos são pouco acentuados.

II.1 – Nêutrons Epitérmicos

Na região epitérmica, vários nuclídeos possuem um ou mais picos de ressonância, isto é, para um determinado valor de energia dos nêutrons, a secção de choque se desvia da lei $1/v$, assumindo valores que podem ser relativamente altos. Quase todos os elementos de número atômico baixo (até $Z = 30$) possuem picos de ressonância quase sem significado, comparados com a ativação provocada pelos nêutrons térmicos. São exceções o cobalto que tem um pico de 7 000 barns para nêutrons com energia de 135 eV e o manganês, com 2 000 barns para nêutrons de 350 eV⁽²⁶⁾. Se considerarmos, porém, elementos mais pesados, como európio, samário, irídio, tântalo, tório, urânio e outros, que têm vários picos de ressonância com mais de 1 000 barns, pode-se concluir que a ativação com nêutrons epitérmicos vai favorecer mais os elementos pesados que os leves, de modo geral. Nessa comparação, quanto ao tipo de irradiação, deve-se levar em conta também a secção de choque térmica. O európio, por exemplo, tem secção de choque altíssima para nêutrons de baixa energia; com isso, apesar de sua integral de ressonância ser alta, a atividade ficará muito reduzida, quando forem usados só nêutrons de ressonância na irradiação desse elemento.

A irradiação das amostras com um invólucro de cádmio de espessura conveniente vai provocar a absorção dos nêutrons de baixa energia pelo cádmio (até 0,4 eV para 0,7 milímetros de cádmio, segundo Steinnes⁽³³⁾), e só nêutrons não termalizados vão contribuir para a ativação.

Esse tipo de ativação seletiva não requer equipamento complicado; é suficiente que se disponha de cápsulas de cádmio com espessura conveniente e tamanho adequado às amostras que devem ser analisadas. Isso, no caso de análises de rotina, para facilitar o trabalho; no caso de análises esporádicas, basta envolver a amostra em folha de cádmio, várias vezes, até obter uma espessura que assegure a absorção de nêutrons de baixa energia. A energia mínima dos nêutrons que travessam o cádmio depende da espessura da camada de cádmio, por isso é costume definir o "corte de cádmio" ("cadmium cut off"), pelo limite superior de energia dos nêutrons absorvidos ou limite inferior de energia do fluxo epitérmico.

De acordo com Steinnes⁽³³⁾, para os nuclídeos que seguem a lei $1/v$ na região térmica, a taxa de ativação total por átomo pode ser expressa pela equação:

$$r = \phi_t \sigma + \phi_{epi} (1 + 0,44 \sigma) \quad (II.1)$$

onde ϕ_t é a intensidade do fluxo térmico, σ secção de choque para nêutrons térmicos, ϕ_{epi} é o fluxo de nêutrons epitérmicos por unidade de $\ln E$ e i é a integral de ressonância definida como:

$$I = \int_{E_c}^{1 \text{ MeV}} \sigma(E) dE/v \quad (11.2)$$

onde $\sigma(E)$ é a secção de choque de ativação como função da energia dos nêutrons, excluindo a contribuição $1/v$. O valor $0,44 \sigma$ foi usado por Steinnes⁽³³⁾ para a secção de choque contínua na zona de ressonância, mas Steinnes chama a atenção que outros autores usaram valores um pouco diferentes. Como o valor real dessa secção de choque não é importante para as conclusões desejadas, não há grande importância relativamente a esse fato.

A integral de ressonância, para núclídeos que seguem a lei $1/v$ com boa aproximação, é praticamente zero, de modo que a contribuição dos nêutrons da região epitérmica para a ativação é muito pequena. Por outro lado, para os núclídeos que têm secção de choque térmica relativamente baixa e integral de ressonância alta, os nêutrons epitérmicos são responsáveis por grande parte da ativação. O comportamento de um determinado núclídeo, quanto ao que acaba de ser exposto, pode ser examinado pela "razão de cádmio" (R_{Cd}) que se define como a relação entre a ativação obtida pelo fluxo total de nêutrons e a ativação obtida só pelo fluxo epitérmico, por unidade de tempo e na mesma posição de irradiação. Pode ser representada pela equação:

$$R_{Cd} = \frac{\psi_t \sigma + \phi_{epi} (1 + 0,44 \sigma)}{\phi_{epi} (1 + 0,44 \sigma)} \quad (11.3)$$

Para conhecer a ordem de grandeza do fluxo epitérmico, num determinado ponto do reator, é costume medir a "razão de cádmio" correspondente ao ouro (R_{Cd}^{Au}). Se conhecermos σ e I para um determinado núclídeo é fácil conhecer sua razão de cádmio através da expressão:

$$R_{Cd} = 1 + \frac{\sigma (0,44 \sigma^{Au} + I^{Au})}{\sigma^{Au} (0,44 \sigma + I)} (R_{Cd}^{Au} - 1) \quad (11.4)$$

É importante observar que a espessura da cobertura de cádmio usada pode influir no valor da razão de cádmio, se o núclídeo que estiver sendo examinado tiver picos de ressonância para nêutrons com energias próximas do limite de absorção, como seria o caso, por exemplo, do európio-151 que tem um pico de ressonância de 11 000 barns para nêutrons de 0,45 eV e do irídio-191 que tem pico de ressonância de 5 000 barns para nêutrons com 0,65 eV de energia.

11.2 - Vantagens do Uso de Nêutrons Epitérmicos

Em análise por ativação, é importante que a atividade induzida na amostra seja tal que o exame do espectro gama, num analisador, permita a determinação quantitativa ou, ao menos, a identificação do maior número de elementos presentes. Na maioria das vezes, a atividade da matriz, ou mesmo de algumas impurezas predominantes, não permite observar a atividade de outros elementos, presentes em baixas concentrações. A ativação seletiva, por meio de nêutrons epitérmicos, pode favorecer as análises, se as reações nucleares, que produzem os radioisótopos de interesse, têm integral de ressonância alta comparada com a secção de choque térmica.

Bruno e Jiríow⁽³⁴⁾, para salientar esse fato definiram um "fator de vantagem" ("Advantage Factor") F_a , pela seguinte expressão:

$$F_a = \frac{(R_{Cd}^i)}{(R_{Cd}^j)} \quad (11.5)$$

onde $(R_{Cd})_i$ é a razão de cádmio do nuclídeo interferente e $(R_{Cd})_a$ a do nuclídeo que se quer analisar. Em cada método analítico, em que se usa análise por ativação, é preciso examinar as razões de cádmio dos elementos envolvidos para poder julgar se é ou não conveniente a ativação por nêutrons epitérmicos.

A razão de cádmio pode ser determinada experimentalmente ou calculada pela equação (11.4), se forem conhecidas a razão de cádmio para o ouro, a secção de choque térmica e a integral de ressonância do isótopo que se deseja examinar.

No Apêndice II, constam os dados nucleares e o fator de vantagem de radioisótopos mencionados ou relacionados com este trabalho. A razão de cádmio para o ouro e para o urânio foram determinadas experimentalmente. As outras foram calculadas a partir da razão de cádmio achada para o ouro, usando a fórmula (11.4). Os outros dados incluídos no Apêndice II foram tirados do trabalho de Steinnes⁽³³⁾ que, por sua vez, usou os valores das integrais de ressonância compilados por Drake⁽³⁵⁾; esses dados foram obtidos por vários pesquisadores em laboratórios diferentes, por métodos também diferentes. De um modo geral, o limite inferior de energia do fluxo epitérmico foi 0,5 eV. Para alguns casos variou de 0,2 a 0,6 eV.

Os fatores de vantagem calculados são aproximados, porque foi assumido sempre que a secção de choque segue a lei $1/v$ na região térmica. Além disso, para nuclídeos que tem ressonância nas proximidades de 0,4 eV, o valor da integral de ressonância depende da espessura do cádmio. Para estes, o valor de F_0 calculado será válido somente se a espessura de cádmio a ser usada no experimento é a mesma da que foi utilizada na determinação da integral de ressonância.

O valor de F_0 cresce com o valor da razão de cádmio para o ouro, isto é, quando o fluxo epitérmico for baixo, em relação ao fluxo total de nêutrons; é obvio que, nesse caso, a redução da atividade induzida pelos nêutrons térmicos será muito mais representativa. Por outro lado, se o fluxo epitérmico for muito baixo, a sensibilidade de detecção será prejudicada.

Pelos cálculos de Prouza e Rakovic⁽²²⁾, uma espessura de 0,7 milímetros de cádmio deve reduzir o fluxo térmico de 2 000 para 1. Se a razão de cádmio for muito alta, essa redução será insuficiente para que a ativação produzida pelo fluxo térmico não prejudique o espectro de energias gama; conseqüentemente, deverá ser usada maior espessura de cádmio, na cobertura das amostras.

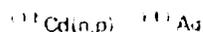
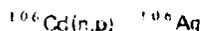
Apesar da técnica de utilizar nêutrons epitérmicos em análise por ativação ter-se desenvolvido mais somente nos últimos anos, Borg⁽³⁶⁾, em 1958, considerou teoricamente a possibilidade de tornar mais sensível a determinação do manganês em materiais biológicos, cortando o fluxo de nêutrons de baixa energia, na irradiação. Posteriormente, Borg⁽³⁷⁾ publicou, em colaboração com outros pesquisadores, um trabalho sobre determinação de manganês em sangue, usando nêutrons de ressonância na ativação das amostras. Apesar da presença de cloreto de sódio, geralmente em percentagem relativamente alta em materiais biológicos, puderam, com essa técnica, fazer análises não destrutivas e constataram que as relações entre as atividades do manganês-56 e sódio-24 e do manganês-56 e cloro-38 foram aumentadas 7 e 15 vezes respectivamente.

Brune e Jirkow⁽³⁴⁾, na determinação de molibdênio em aços sem separação química, concluíram que a sensibilidade do método é de dez partes por milhão, no caso de ser usado fluxo de ressonância; se tivesse sido utilizado o fluxo total de nêutrons, a sensibilidade teria sido dez vezes menor. Essa estimativa foi calculada tomando como base a relação entre os fotopicos do molibdênio-99 e do ferro-59.

Steinnes⁽³⁸⁾ também investigou a determinação de molibdênio, aplicando essa técnica de ativação à análise de silicatos naturais. Estes materiais, muitas vezes, contém urânio em proporção igual ou maior que a do próprio molibdênio. A presença do urânio na amostra vai dar lugar à fissão do urânio-235 por nêutrons térmicos e o molibdênio-99, obtido por reação (n,γ) , é um dos produtos formados na fissão nuclear. Como a integral da ressonância para ativação do molibdênio é alta, o uso de

nêutrons epitérmicos é aconselhável para evitar a possível interferência do urânio. O autor atribue a falta de precisão obtida em trabalhos anteriores^(39,40), às dificuldades associadas à natureza da matriz.

Prouza e Raković depois da publicação de um trabalho teórico, já citado⁽²²⁾, aplicaram a ativação por nêutrons de ressonância à determinação de ouro em material biológico⁽⁴¹⁾ e em telurito de cádmio⁽⁴²⁾. No primeiro caso, com análise não destrutiva, determinaram 0,05 partes por milhão de ouro em sangue. No caso do telurito de cádmio, houve necessidade de separar o ouro da prata, produzida pelas reações:



Apesar desse inconveniente, o uso do fluxo epitérmico, no caso de amostras que contêm cádmio, é vantajoso, porque evita erros de auto absorção de nêutrons térmicos em cádmio, prejudicando a exatidão das análises.

Stärk e Turkowsky⁽⁴³⁾ usaram nêutrons epitérmicos para a ativação do tório-233 em minerais. Em virtude da meia-vida desse radioisótopo ser de curta duração (22,12 minutos), o período de irradiação foi relativamente longo (60 minutos) o que exigiu separação química, por causa da atividade alta da matriz. Os princípios e motivações do trabalho foram os mesmos do trabalho já citado⁽²³⁾, com relação ao urânio.

A determinação de iodo em presença de cloro, na proporção de 1 para 2 000 foi conseguida por Brune⁽⁴⁴⁾. O autor considerou o método de grande importância na determinação instrumental de iodo em soluções de plasma para finalidades farmacêuticas. O uso de fluxo epitérmico, nesse caso, aumentou de cerca onze vezes a sensibilidade da análise de iodo em presença de cloro.

Brunfelt e Steinnes⁽⁴⁵⁾, por análise instrumental e exame do espectro de raios gama com detector de Ge-Li, determinaram doze elementos em minerais, dos quais alguns não poderiam ter sido analisados, por método puramente instrumental, por uma ativação por fluxo de nêutrons térmicos, como, por exemplo, o rubídio, o estrôncio, o bário e o urânio; outros como o tântalo, o antimônio e o cério tiveram sua determinação melhorada quanto à precisão e sensibilidade, com esse tipo de irradiação. Os autores chegaram a tal conclusão, porque as mesmas amostras já haviam sido analisadas por Gordon e colaboradores⁽⁴⁶⁾, usando o fluxo total de nêutrons para ativação e também um detector de Ge-Li para exame do espectro.

O trabalho de Meyer⁽²⁴⁾ e o de Steinnes e Brune⁽²⁵⁾ já citados no Capítulo I, também são exemplos que comprovam a vantagem do uso de nêutrons epitérmicos na análise de certos elementos.

O aumento da sensibilidade para a análise dos vários elementos, citados nos exemplos acima, é muitas vezes conseqüente da redução da atividade da matriz. Em amostras de minerais, a presença do sódio-24 e do manganês-56 representam, muitas vezes, problemas deste tipo. Como esses dois elementos tem integral de ressonância relativamente baixa, pode ser vantajoso o uso de ativação com nêutrons epitérmicos, para salientar a presença de outros componentes com integral de ressonância alta. Mesmo no caso em que um elemento estiver presente em concentração mais baixa que o limite de detecção por análise instrumental, é conveniente o uso dessa ativação seletiva, se o valor de E_0 for favorável, porque nas separações radioquímicas, o analista pode trabalhar com mais liberdade e segurança, em vista da grande redução da atividade total da amostra.

11.3 - Limitações do Uso de Nêutrons Epitérmicos

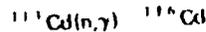
As limitações estão associadas ao próprio elemento cádmio. A primeira decorre das dificuldades que podem ser causadas na operação do contador se uma quantidade relativamente grande de cádmio for

colocada no caroço do reator ou nas suas proximidades. Isto limita o volume da amostra que pode ser irradiado em fluxo epitérmico alto e, conseqüentemente, a sensibilidade de detecção fica prejudicada.

A segurança do reator também pode ser prejudicada por irradiações de cádmio em sistemas de tubos pneumáticos; esse fato limita o estudo de radioisótopos de meia-vida curta. Essas irradiações devem ser feitas em terminais um pouco afastados do "caroço" do reator, mas, nestas condições, o fluxo epitérmico é baixo o que constitui outro fator que desfavorece a sensibilidade da análise.

Nas irradiações, há formação de cádmio-115. Se tais irradiações forem longas, a atividade devida a esse radioisótopo é considerável o que pode causar problemas ao retirar as amostras do interior das cápsulas. Por outro lado, depois de realizada esta operação, o manuseio das amostras será muito mais fácil do que se tivessem sido irradiadas sem cádmio.

Em reatores de alto fluxo, o efeito de absorção de nêutrons pode elevar de tal maneira a temperatura que chega a fundir o cádmio (temperatura de fusão igual a 321°C). Deve-se considerar também a possibilidade do cádmio-113 ser consumido pela reação:



Se isso acontecer, principalmente se as cápsulas de cádmio forem usadas em várias irradiações, haverá uma diminuição na absorção dos nêutrons térmicos.

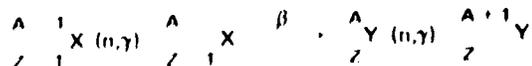
CAPÍTULO III

INTERFERÊNCIAS

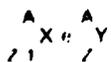
Alguns tipos de erros podem ser acentuados, no caso de ser usada ativação com nêutrons de ressonância.

As reações (n,p) e (n,α), que se realizam principalmente com nêutrons acima de uma certa energia, vão interferir muito mais no caso de uma ativação em que o fluxo térmico é praticamente absorvido pelo cádmio. Essa interferência, no caso de ser usada cobertura de cádmio, vai aumentar de um fator igual à razão de cádmio do nuclídeo, cujo radioisótopo, produzido por reação (n,γ), está sendo prejudicado.

As reações de segunda ordem, do tipo:



vão causar interferências diferentes, na determinação do elemento de número atômico Z, se a ativação for por nêutrons de ressonância. Essa diferença vai ser proporcional à relação $\frac{A-1}{Z-1}$ dos nuclídeos ${}^A_{Z-1}X$,



Outra fonte de erro é a thermalização de nêutrons em amostras que contém percentagem alta de elementos leves. Se a amostra e o padrão tiverem composição diferente, em relação a esses

elementos, a diferença causada no espectro de energias dos nêutrons pode prejudicar os resultados da análise.

A absorção de nêutrons epitérmicos pela amostra, ou por materiais colocados nas vizinhanças, como por exemplo o urânio-238 de um elemento combustível, também pode se tornar uma fonte de erro por causar distorção no espectro de energias dos nêutrons. Para eliminar esse erro é necessário que amostra e padrão sejam irradiados juntos, no mesmo invólucro de cádmio, e que ambos, como no caso anterior, tenham praticamente a mesma composição.

Nem sempre, porém, é possível obter um padrão de composição idêntica ou mesmo semelhante à da amostra. O melhor modo de contornar tais erros é o uso de padrões internos, em que quantidades crescentes de padrão são adicionadas a várias amostras de mesma massa do material a ser analisado. Essa técnica permite construir uma curva de aferição e permite também avaliar o erro decorrente da natureza da própria amostra.

Segundo Steinnes⁽³³⁾, os erros mais sérios, em análises que usam ativação por nêutrons de ressonância, são causados por absorção de nêutrons pela própria amostra.

Esse autor classifica os erros por autoabsorção de nêutrons, em dois grupos:

- 1) Erros causados pela presença de elementos que tem picos de ressonância que se sobrepõem aos picos de ressonância do elemento a ser determinado.
- 2) Erros decorrentes do efeito de blindagem, provocado pelas ressonâncias do próprio elemento a ser investigado. Estes erros também acontecem em irradiações com nêutrons térmicos e podem ser tornados desprezíveis, na maioria dos casos, se a amostra for bem pulverizada e se o elemento em questão estiver presente em concentração menor que 100 partes por milhão.

Os elementos que podem causar erros classificados no primeiro grupo são os de número atômico maior que 30, porque a maioria apresenta absorção de ressonância elevada, na região epitérmica. Se estiverem presentes em concentração de traços, a absorção de nêutrons pode ser considerada desprezível. No caso de minerais, porém, se um determinado elemento estiver presente, é quase certo que outros associados geoquimicamente a ele estarão presentes também. É o caso das terras raras e dos metais nobres. É provável então que, num grupo de elementos, um ou mais tenham picos de ressonância com a mesma energia que o elemento que se quer analisar. Esta possibilidade deve ser sempre lembrada, porque os erros decorrentes podem ser apreciáveis.

III.1 – Avaliação dos Erros Causados por Absorção de Nêutrons

Varios pesquisadores se preocuparam com os efeitos de absorção de nêutrons pelos elementos presentes na matriz e com a auto-absorção no elemento em estudo. Hogdal⁽⁴⁷⁾ fez uma revisão sobre trabalhos que tratam desse tipo de fenômenos e apresentou uma comparação entre resultados obtidos por cálculos e por resultados experimentais, aplicados aos efeitos causados por ouro e cobre em matrizes de prata. Concluiu que os cálculos traduzem, com boa aproximação, o comportamento dos nêutrons no interior das amostras.

Os efeitos gerais de absorção foram discutidos em termos de três fatores: f_1 , f_{ep} , e f , onde f_1 é a relação entre a densidade média de nêutrons térmicos dentro da amostra e a densidade desses nêutrons na ausência da amostra, o fator de absorção epitérmico f_{ep} é a relação entre a integral de ressonância efetiva do nuclide na amostra em questão e a integral de ressonância desse nuclide, naquela amostra, em diluição infinita, o fator de absorção total f é definido como a relação entre a atividade específica induzida no isótopo de interesse e a induzida numa amostra infinitamente pequena.

Os cálculos do trabalho de Hogdal⁽⁴⁷⁾ se basearam, porém, em amostras com formas bem definidas (esferas, lâminas metálicas, cilindros, etc.) com distribuição homogênea de todos os elementos, cuja percentagem deve ser conhecida.

No caso de ativação por nêutrons epitérmicos, se a espessura do cádmio usada for suficiente para eliminar praticamente o fluxo térmico, o fator f_1 pode ser desprezado. As condições de amostras ideais apontadas acima continuam, todavia, como exigência para avaliação dos erros. Além disso, como muitos elementos têm vários picos de ressonância na região epitérmica, é costume estabelecer um limite superior do efeito de sombreamento, usando nos cálculos o valor da máxima secção de choque observada. É possível, porém, fazer uma estimativa mais precisa, aplicando as integrais de ressonância efetivas, obtidas de um número limitado de ressonâncias para as quais certos parâmetros devem ser conhecidos, conforme foi proposto por Chernick e Vernon⁽⁴⁸⁾.

Na prática, a aplicação desses cálculos é difícil, porque geralmente não se conhece a composição da matriz e a forma geométrica da amostra, quase sempre, não é definida. A influência desses erros pode ser controlada por comparação dos resultados com os obtidos por outros métodos analíticos ou, pela análise das amostras com e sem adição de padrões internos do elemento que se quer analisar.

III.2 – Interferências no Espectro de Raios Gama

As interferências de radioisótopos que emitem raios gama com energias próximas de 0,074 MeV constituem um problema ligado a cada matriz em questão.

Steinnes e Brune⁽²⁵⁾ limitaram-se ao estudo de alguns minerais, em particular, silicatos. Acharam que a única interferência significativa é causada pelo samário-153 de 1,95 dias de meia-vida, afirmando que, até uma relação de 1 para 200 entre urânio e samário, a influência no resultado da análise é desprezível.

Como será mostrado na parte experimental, a presença do samário causa um erro maior do que foi achado por Steinnes e Brune⁽²⁵⁾; deve-se considerar também que esse elemento pertence ao grupo dos lantanídeos que sempre será encontrado, em maior ou menor percentagem, onde houver samário. Como pode ser visto no Capítulo VI, a maior parte dos elementos das Terras Raras interfere na determinação do urânio, pelo urânio 239.

No Apêndice I, foram selecionados radioisótopos que, pelas suas características nucleares, podem causar problemas, quando presentes em matrizes, como impurezas. Foi investigada experimentalmente a influência desses radioisótopos e de muitos outros e verificou-se que nem todos os que constam desse Apêndice podem ser considerados interferências sérias.

Em compensação, alguns radioisótopos que se supunha não apresentarem problema, interferem na determinação do urânio, porque, na região de energias baixas, o efeito Compton eleva de tal maneira as contagens, em amplas faixas do espectro de raios gama, que diminui a sensibilidade da análise. Esses elementos interferentes dão origem a radioisótopos que foram acrescentados no fim do Apêndice II, interrompendo a seqüência adotada de apresentação em função dos números atômicos.

Além do espectro de raios gama, devem ser examinados também os fatores de vantagens decorrentes da ativação com nêutrons epitérmicos.

No Apêndice II foram tabelados os mesmos radioisótopos do Apêndice I, com as respectivas integrais de ressonância, tiradas do trabalho de Steinnes⁽³³⁾ que compilou esses valores de publicações recentes. Encontram-se também a razão de cádmio e o fator de vantagem, que foram determinados no presente trabalho. Nem todos os valores das integrais de ressonância foram encontrados na literatura. Nesses casos, para poder calcular o fator de vantagem, as razões de cádmio foram determinadas experimentalmente.

Para o cálculo das razões de cádmio cuja integral de ressonância é conhecida, foi precisa a determinação da razão de cádmio para o ouro, na posição de irradiação das amostras. Foram feitas nove determinações e, nos cálculos, foi usado o valor da média. Não foi considerado necessário usar o desvio padrão, porque são todos cálculos aproximados, cuja finalidade é dar uma idéia da conveniência do uso dos nêutrons de ressonância na ativação das amostras para o urânio.

Depois de determinada a razão de cádmio do ouro, foi aplicada a fórmula (11.4) e calculada a razão de cádmio de cada radioisótopo. A seguir, foi calculado o valor do fator de vantagem, F_a , para cada radioisótopo, por intermédio da fórmula (11.5), usando a razão de cádmio do urânio-239 no denominador.

Examinando o Apêndice II, observa-se que todos os fatores de vantagem são maiores que 1, isto é, para o urânio-239 o uso de nêutrons epitérmicos na ativação é vantajoso em relação a qualquer um dos radioisótopos considerados. Há casos em que, apesar do fator de vantagem ser relativamente alto para o urânio, a influência do radioisótopo interferente ainda é pronunciada, porque tanto a secção de choque para nêutrons térmicos, como a integral de ressonância são elevadas. Um exemplo típico é o európio-152m de 9,3 horas de meia-vida; apesar do valor de F_a para a determinação do urânio ser 7,9, a presença de európio na amostra constitui uma interferência apreciável.

No Capítulo VI, o problema dessas interferências foi encarado de modo semi-quantitativo, com a finalidade de estabelecer a ordem de grandeza do erro causado em análises de urânio, quando certos elementos estão presentes na matriz, em determinadas proporções.

É importante, porém, observar que, apesar do uso da ativação seletiva, conseguida pela irradiação da amostra em invólucros de cádmio, oferecer condições que favorecem a determinação do urânio-239, em alguns tipos de amostras, há ainda necessidade de separação química, quando um elemento altamente interferente estiver presente em proporção predominante na amostra. Mesmo no caso das matrizes constituídas de um elemento considerado não interferente, como por exemplo, magnésio, alumínio, cobre e outros, a separação do urânio da amostra é inevitável, em virtude da enorme desproporção, em massa, do elemento não interferente em condições normais, comparativamente com o urânio em concentração de traços.

Tais separações serão estudadas, em detalhe, no Capítulo VII.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV

PARTE GERAL

IV.1 – Equipamento

Para as contagens foi usado um espectrômetro de raios gama de 400 canais, TMC, Modelo 406-2 acoplado a um cristal de cintilação NaI(Tl) (Harshaw) tipo poço de 7,5 x 7,5 centímetros. O aparelho foi calibrado de modo a abranger o intervalo de energias de raios gama de 0 a 400 keV para as análises de urânio e de 0 a 2 MeV para a contagem do ouro-198 dos aferidores de fluxo.

Em algumas análises, quando será especificamente mencionado, foi usado um analisador "Hewlett-Packard" ou um analisador "Nuclear-Chicago", ambos de 4096 canais, acoplados a um detector

de Ge-Li (Ortec) de 25,6 centímetros cúbicos. A calibração dos analisadores foi tal que abrangeu energias de 0 até 640 keV.

Para cortar o fluxo de nêutrons térmicos foram usadas cápsulas cilíndricas de cádmio com 0,8 centímetros de diâmetro interno, 2 centímetros de comprimento e 0,9 a 1,0 milímetro de espessura. As duas extremidades eram fechadas, antes de irradiação, por tampas também de cádmio e com a mesma espessura. Em todas as irradiações feitas na execução deste trabalho, as amostras, os padrões e os aferidores de fluxo foram introduzidos nessas cápsulas antes de serem submetidos à irradiação. Só não foram irradiados com cádmio alguns padrões, cuja atividade, induzida pelo fluxo total de nêutrons, foi determinada para o cálculo da razão de cádmio.

Para as resinas trocadoras de íons, foram usadas colunas de vidro de 7 centímetros de comprimento e 0,8 centímetros de diâmetro interno. A base dessas colunas foi feita de vidro sinterizado para poder haver retenção da resina. As colunas foram introduzidas em roldanas de borracha, adaptadas a frascos kitasatos, para permitir o uso de vácuo na percolação das soluções. Na parte superior de cada coluna foi adaptado um tubo de vidro de 30 centímetros de comprimento e 1 centímetro de diâmetro interno, terminando em forma de funil.

Nas irradiações de soluções, foram usadas ampolas de quartzo com 7 milímetros de diâmetro interno e 3,5 centímetros de comprimento. O volume útil dessas ampolas é de pouco menos que 1 mililitro, porque cerca de 1,5 centímetros da parte superior tem a forma de gargalo de uma ampola onde, depois das ampolas terem sido seladas, é feito um sulco para poderem ser quebradas com facilidade, após a irradiação, sem que haja perda de amostra. Nas irradiações, como essas ampolas não cabiam nas cápsulas de cádmio, elas foram envolvidas em folha de cádmio, várias vezes, até dar a espessura de cerca de 1 milímetro.

IV.2 – Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

Ácido sulfúrico concentrado

Ácido fluorídrico concentrado

Ácido nítrico concentrado

Ácido nítrico de várias concentrações: 5 M, 7 M, 9 M e 11 M

Hidróxido de amônio concentrado

Ácido clorídrico 10 M

Solução contendo ácido clorídrico 9 M e ácido fluorídrico 1 M

Ácido sulfúrico 0,2 M

Solução de sulfato de amônio 2 M e 0,2 M

Solução de hidróxido de sódio 2 M

Solução de permanganato de potássio 1 M

Solução de azul de timol, para ser usado como indicador

Solução de nitrato de urânio – Foi preparada por dissolução de óxido de urânio (U_3O_8) em ácido nítrico e o excesso do ácido foi eliminado por evaporação da solução até quase a secura. O resíduo foi retomado com água e levado a um volume conveniente para se obter uma concentração de 10 miligramas de urânio por mililitro. A partir dessa solução foram preparadas outras de menor concentração por diluição de alíquotas da solução original.

Solução de nitrato de tório – Foi preparada por dissolução de oxalato de tório em água régia e evaporação até secura. O resíduo foi tratado com algumas gotas de ácido nítrico concentrado e secado novamente. Essa operação foi repetida três vezes. O nitrato de tório seco foi dissolvido com água e levado a volume para se obter uma concentração de 10 miligramas de tório por mililitro. A partir dessa solução, foram preparadas outras de menor concentração, por diluições convenientes.

Outras soluções – As soluções dos elementos, cuja interferência na determinação do urânio foi estudada, foram preparadas, de preferência, a partir de óxidos, carbonatos ou nitratos. Algumas vezes, quando não foi possível a obtenção desses compostos, foram usados cloretos, sulfatos ou fluoretos. Todas as soluções tinham a concentração de 10 miligramas do elemento por mililitro e, a partir dessas, foram preparadas outras de menor concentração.

Solução de ácido di-etil-hexilfosfórico (DEHPA) 0,75 M em éter de petróleo

Fluoreto de potássio, para fusão

Mistura de carbonato de sódio e carbonato de potássio na proporção de 2:1, para fusão

Álcool etílico

Tetracloroeto de carbono

Tiouréia

Dióxido de titânio

Tântalo metálico

Oxalato de tório

Resina aniônica AG 2-XB – 100-400 Mesh – A resina, inicialmente na forma cloreto, foi tratada com solução de hidróxido de sódio 2 M, por percolação, lavada com água e, em seguida, foi percolada uma solução de sulfato de amônio 2 M. A resina, na forma sulfato, foi usada nas análises para a retenção do urânio.

IV.3 – Padrões

IV.3.1 – Padrões de Urânio

Foram pipetados 10, 25 ou 100 microlitros de soluções de nitrato de urânio, conforme descrito em IV.2, de concentração conveniente e foram colocados em papel de filtro Whatman nº 40 (aproximadamente um centímetro quadrado); a secagem dos papéis foi feita por meio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos e, depois de secos, os papéis foram dobrados e colocados em envelopes de polietileno para serem irradiados.

IV.3.2 – Outros Padrões

A técnica adotada na preparação de todos os padrões foi a mesma descrita para os padrões de urânio, a partir das soluções já mencionadas em IV.2.

IV.3.3 – Aferidores de Fluxo

Os aferidores foram usados na construção da curva de calibração do urânio, para evitar erros decorrentes de flutuações na intensidade do fluxo de nêutrons. Para esse fim, foi usado fio de liga alumínio-ouro com 0,1 por cento de ouro, fornecido pela firma "Reactor Experiments Inc.". Cada padrão de urânio foi irradiado com 2 a 8 miligramas de fio, conforme o tempo de irradiação.

IV.4 – Preparação das Amostras para Irradiação

Todas as amostras antes da irradiação foram colocadas em envelopes de polietileno de 0,7 centímetros de largura por cerca de 2 centímetros de comprimento. Por sua vez, o envelope contendo a amostra foi dobrado várias vezes e colocado em outro envelope igual para evitar contaminação ou perda de material. Depois da irradiação, foi feita a contagem da amostra, desprezando-se o invólucro externo. Para as contagens, foram usados tubos de polietileno com 12 centímetros de altura e 1,4 centímetros de diâmetro interno.

IV.5 – Contagens

Para o cálculo da atividade foi adotado o método da área integrada proposto por Covell⁽⁴⁹⁾ e adotado também por Passaglia⁽⁵⁰⁾. Consiste em considerar a soma das atividades correspondente aos canais que definem o pico e deduzir desta soma a contribuição do feio Compton nesse intervalo de energias. Para a área do pico de 74 keV do urânio-239, foi somada a atividade de 20 canais e deduzida a área do trapézio da base do pico. Para o cálculo da área do pico de 411 keV do ouro-198, foi usado o mesmo critério, neste caso, com 16 canais.

IV.6 – Construção da Curva de Calibração

Foram irradiados padrões de 0,001 a 100 microgramas de urânio para verificar se, neste intervalo de massas, não há efeitos de auto-absorção dos raios gama emitidos pelo urânio-239. Em vista da grande diferença entre as massas desses padrões, não foi possível adotar o mesmo tempo de irradiação para todos. Um tempo de irradiação longo seria prejudicial para as massas maiores, porque a atividade seria excessiva, causando bloqueio no aparelho de contagem. A espera para decaimento do urânio-239 até um nível de atividade conveniente para a contagem também poderia ocasionar erros, pelo crescimento da atividade do neptúlio-239 que tem um fotopico de grande intensidade com energia de 106 keV. Por outro lado, se todos os padrões tivessem sido irradiados em períodos curtos, a sensibilidade e a precisão teriam sido prejudicadas.

Adotou-se um tempo de irradiação de 10 minutos para padrões de 0,001 a 0,020 microgramas; de 1 minuto para padrões de 0,04 a 4,00 microgramas e de 10 segundos para padrões de 6,0 a 100,0 microgramas. As contagens dos padrões foram feitas 3 a 5 minutos depois da irradiação e o tempo de contagem foi de 1, 4 ou 10 minutos. Todos os resultados foram normalizados para irradiações de um minuto, pelo fator $(1 - e^{-\lambda t})$ que, para t igual a 10 segundos de irradiação, corresponde a 0,0049 da atividade à saturação, para t igual a 1 minuto é 0,0290 e para t igual a 10 minutos é 0,2555 dessa atividade.

Os resultados foram também corrigidos pela atividade do ouro 198 do monitor de fluxo que acompanhou cada irradiação. Para essa correção tomou-se como base a atividade do ouro-198 de um aferidor irradiado simultaneamente com um micrograma de urânio, durante um minuto. Seja:

A – atividade do ouro-198 desse aferidor de fluxo (impulsos por minuto).

M – massa de ouro correspondente.

$\alpha = A/M$ – atividade específica do ouro-198 desse aferidor.

A_p – atividade do ouro-198 de um aferidor que acompanhou um padrão P de urânio (impulsos por minuto).

M_p – massa de ouro correspondente.

$\alpha_p = A_p/M_p$ – atividade específica do ouro-198, do aferidor que acompanhou o padrão.

a_p – atividade do padrão P de urânio.

A atividade corrigida pelo monitor de fluxo será:

$$a = a_p \alpha / \alpha_p \quad (\text{IV.1})$$

Todas as atividades achadas foram calculadas para o tempo zero, isto é, atividade do urânio-238 imediatamente após a irradiação. Para isso as atividades obtidas foram divididas pelo fator $(e^{-\lambda t})$, sendo t o tempo decorrido entre o fim da irradiação e o início da contagem, acrescido da metade do tempo usado na contagem.

Foram preparadas quatro réplicas de cada padrão de urânio usado na determinação da curva de calibração. Os resultados acompanhados do respectivo desvio padrão estão na Tabela IV.1 dividida em três partes, conforme o tempo de irradiação adotado. Na última coluna dessa Tabela, foi colocado o erro de cada ponto, baseado no desvio padrão observado. A imprecisão de alguns resultados é relativamente alta e uma das possíveis causas é a imperfeição da homogeneidade do ouro no fio de alumínio. Essa falha foi observada posteriormente, de modo que a maioria das análises foi feita por comparação de atividade do urânio na amostra com a atividade de um padrão de urânio, irradiado simultaneamente. O uso da irradiação simultânea de padrão e amostra foi adotado, porque procurou-se evitar a introdução de erros decorrentes de causas que não dependessem diretamente da amostra, seja pela sua própria composição ou seja pela massa de urânio nela contida. Apesar disso, a curva de calibração é de grande utilidade em análises rotineiras, pois evita a perda de tempo exigida na preparação dos padrões. A vantagem do uso dos aferidores de fluxo é a de poderem ser estocados e usados novamente depois de um mês que é o tempo suficiente para o decaimento do ouro-198.

Para a determinação da curva que melhor se ajusta ao conjunto de valores das três tabelas, o Centro de Processamento de Dados aplicou o método indicado por Brownlee⁽⁵¹⁾ para o caso em que há mais de uma determinação para cada ponto da curva. Chamando m a massa de padrão de urânio e a a atividade correspondente foi obtida a equação:

$$m = 0,01287 + 0,00003492 a \quad (IV.2)$$

onde m representa a massa de urânio que se espera obter por meio da equação (IV.2), a partir de uma atividade experimental a .

O teste t de Student, aplicado ao valor obtido para a ordenada na origem⁽⁵²⁾, indicou que esse valor pode ser considerado igual a zero, num nível de confiança de 90 por cento.

Em vista desse resultado, foi recalculada a equação da reta, impondo que ela passe pela origem⁽⁵¹⁾ e foi achada a seguinte relação entre massa e atividade:

$$m = 0,00003493 a \quad (IV.3)$$

nas irradiações em que as amostras foram acompanhadas de monitores de fluxo. No Capítulo VIII será discutida a aplicação da equação (IV.3) e será mostrado que conduz a menos erros que o uso da equação (IV.1), principalmente no caso de baixas atividades.

Na análise de amostras que foram acompanhadas de monitores de fluxo, usou-se o mesmo valor de α usado para a equação (IV.1). Sendo então:

α_s - atividade específica do ouro-198 do monitor de fluxo que acompanhou a amostra,

a_s - atividade do urânio-238 na amostra,

a atividade corrigida do urânio nesta amostra será:

Tabela IV.1

Dados Obtidos para a Curva de Calibração para Determinação de Urânio
(Tempo de irradiação : 10 minutos)

Massa (m) (μg)	Atividade (a) (i.p.m)				Média ($\bar{a} \pm \sigma_{\bar{a}}$) (i.p.m)	$100 \frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}$
0,001	30	35	27	29	30 ± 2	6,6
0,002	58	65	65	58	61 ± 2	3,3
0,004	116	99	117	120	113 ± 5	4,4
0,006	160	174	151	184	170 ± 7	4,1
0,008	253	209	245	235	240 ± 9	3,7
0,010	303	281	266	287	290 ± 5	1,7
0,020	600	587	565	555	580 ± 10	1,7

(Tempo de irradiação : 1 minuto)

Massa (m) (μg)	Atividade (a) (i.p.m x 10^{-1})				Média ($\bar{a} \pm \sigma_{\bar{a}}$) (i.p.m x 10^{-1})	$100 \frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}$
0,040	127	118	112	117	118 ± 3	2,5
0,060	176	170	166	174	171 ± 3	1,7
0,080	244	247	222	220	233 ± 7	3,0
0,10	299	274	290	310	293 ± 8	2,7
0,20	602	614	592	600	602 ± 4	0,7
0,40	1249	1218	1270	1189	1231 ± 18	1,5
0,60	1727	1742	1777	1745	1748 ± 10	0,6
0,80	2328	2288	2354	2363	2335 ± 17	0,7
1,00	2876	2798	2812	2918	2851 ± 29	1,0
2,00	5855	5231	5615	5982	5670 ± 165	2,9
4,00	11480	11540	11530	10940	11372 ± 145	1,3

(Tempo de irradiação : 10 segundos)

Massa (m) (μg)	Atividade (a) (i.p.m x 10^{-2})				Média ($\bar{a} \pm \sigma_{\bar{a}}$) (i.p.m x 10^{-2})	$100 \frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}$
6,0	1710	1824	1737	1794	1766 ± 26	1,5
8,0	2202	2316	2307	2332	2289 ± 29	1,3
10,0	2918	2887	2828	2850	2871 ± 20	0,7
20,0	5471	5489	5811	5752	5631 ± 68	1,6
30,0	8748	8330	8061	8102	8310 ± 162	1,9
40,0	10713	10886	11608	11197	11101 ± 196	1,8
50,0	15082	15049	13840	14031	14500 ± 328	2,3
60,0	17020	17701	18310	18198	17807 ± 294	1,7
80,0	23721	23618	21950	22312	22900 ± 448	2,0
100,0	29130	29790	27108	27669	28400 ± 551	1,9

$$a' = a_p a/a_p \quad (IV.4)$$

O valor de a' calculado, substituído na equação (IV.3) dá diretamente a massa de urânio na amostra. O erro introduzido nessas determinações será discutido no Capítulo VIII.

IV.7 – Sensibilidade do Método

Para calcular a sensibilidade, foi adotado o critério de Currie⁽⁵³⁾. Chamando de L_Q o limite de sensibilidade para determinações quantitativas, esse autor deduziu a seguinte fórmula:

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{u_B}{12,5} \right]^{1/2} \right\} \quad (IV.5)$$

onde u_B é o valor da atividade de fundo do aparelho ("background").

Em todas as determinações de urânio feitas neste trabalho, adotou-se o método proposto por Covell⁽⁴⁹⁾, já mencionado em IV.5, para o cálculo das áreas dos picos. A Figura IV.1 apresenta o espectro de raios gama do urânio-239, salientando a atividade correspondente à área do pico com energia de 74 keV. Essa área é obtida deduzindo a área do trapézio ABCD da somatória das atividades acumuladas nos canais considerados nesse cálculo.

Ao valor de u_B da Fórmula (IV.5) deve ser então adicionada a atividade u_T correspondente à área do trapézio ABCD. No caso de padrões de urânio ou em análises em que se obtém a atividade do urânio livre de interferências, existe uma proporcionalidade entre a atividade relativa ao trapézio ABCD e a atividade que corresponde à área do pico, depois de deduzida a atividade de fundo u_B do aparelho. Temos então que:

$$u_T = kL_Q \quad (IV.6)$$

onde k é o fator de proporcionalidade. Adicionando o valor de u_T ao de u_B , na Fórmula (IV.5) vamos obter:

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{u_B + kL_Q}{12,5} \right]^{1/2} \right\} \quad (IV.7)$$

Resolvendo esta equação, chega-se ao seguinte valor para L_Q .

$$L_Q = \frac{100 + 200k \pm [(100 + 200k)^2 + 800u_B]^{1/2}}{2} \quad (IV.8)$$

O valor médio achado para u_B em seis determinações foi de 38 impulsos em contagens de 10 minutos. O valor achado para k , em padrões de urânio, foi 1,3. Substituindo esses valores na Fórmula (IV.8) vamos obter:

$$L_Q = 968 \text{ impulsos}$$

para contagens de 10 minutos.

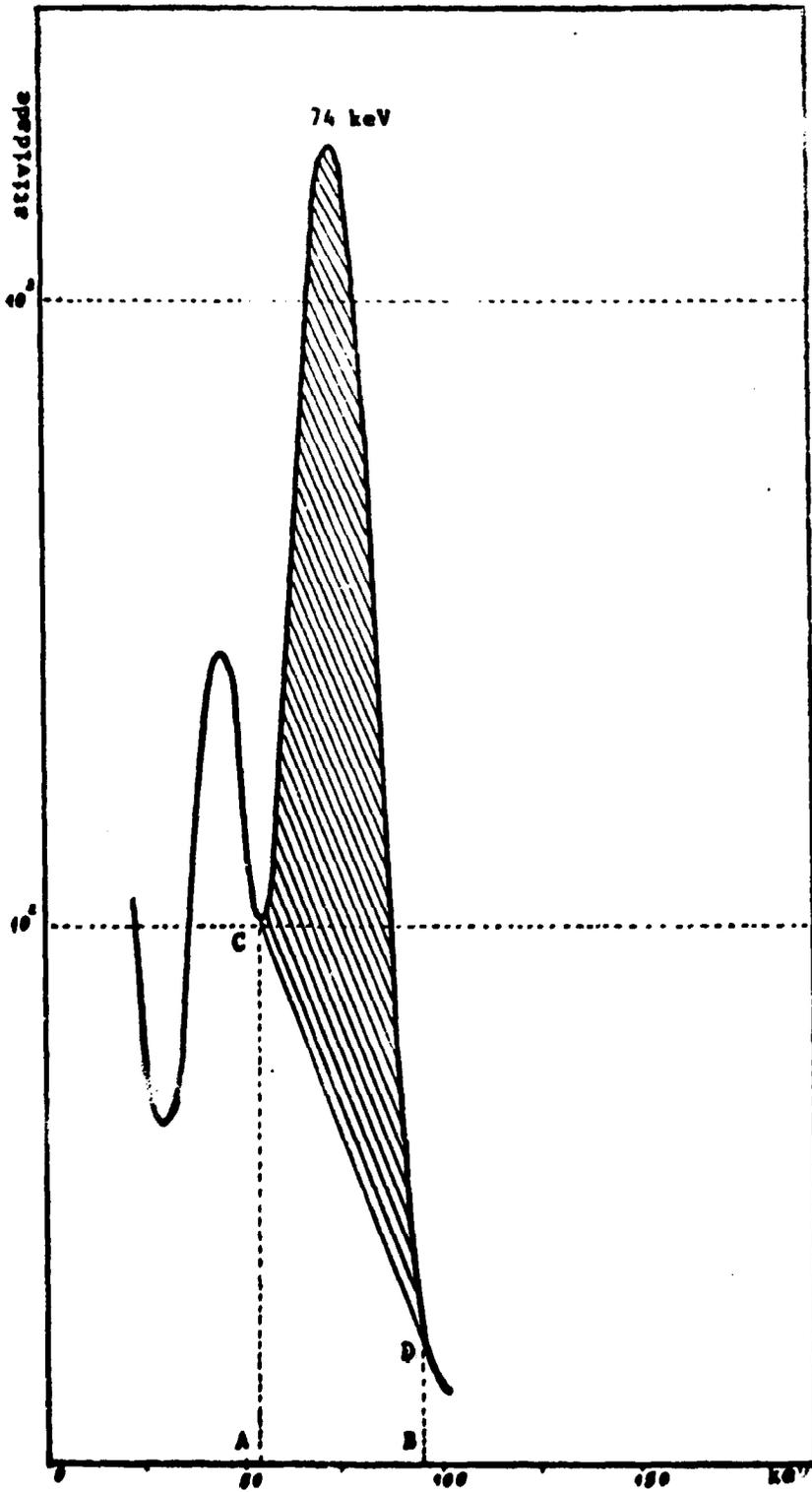


Figura IV.1 - Área do Pico de 74 keV do Espectro de Raios Gama do U-239.

Nas condições de irradiação, adotadas neste trabalho, isto é, fluxo térmico de 6×10^{12} nêutrons/cm².s e razão de cádmio igual a cerca de 1,4 para o urânio, a atividade obtida para padrões de um micrograma de urânio, em irradiações de 10 minutos, contagens também de 10 minutos, iniciadas 4 minutos após a irradiação, foi de 48×10^5 impulsos. Esse valor corresponde à atividade do pico de raios gama com energia de 74 keV, depois de descontada a área do trapézio. Comparando esse valor com a atividade obtida para L_Q , acha-se que a massa limite de urânio para determinações quantitativas, por esse método, nas condições mencionadas é de 2×10^{-10} gramas.

Deve-se observar que esse valor foi obtido depois de modificada a configuração do caroço do reator, isto é, depois de ter sido construída a curva de calibração para o urânio. Com essa alteração, a curva de calibração continua válida, porque a relação entre as razões de cádmio para ouro e urânio se manteve constante. A sensibilidade para as determinações de urânio foi, porém, aumentada de um fator aproximadamente igual a 2.

A rigor, o valor de L_Q deveria ser menor, porque a atividade correspondente à área do trapézio ABCD, no espectro do urânio-239, é devida a esse radioisótopo. Neste caso, se na Fórmula (IV.7) não for incluído o valor de u_T , teríamos:

$$L_Q = 150 \text{ impulsos}$$

A atividade de um micrograma de urânio, considerando a soma da atividade da área do pico e atividade da área do trapézio é 59×10^5 impulsos, nas condições mencionadas para o cálculo anterior. Comparando esse valor com o valor obtido para L_Q , acha-se, como massa limite para determinações quantitativas, $2,5 \times 10^{-11}$ gramas de urânio.

Levando em conta que, em todas as determinações de urânio feitas neste trabalho e que na construção da curva de calibração foi sempre calculada a atividade correspondente à área do pico, conforme a Figura IV.1, preferiu-se considerar como limite para determinações quantitativas o primeiro valor achado, isto é, 2×10^{-10} gramas de urânio.

No caso de análises sem separação química, a sensibilidade deve ser calculada para cada tipo de amostra, levando em conta que ao valor de u_B da Fórmula (IV.5) deve ser adicionada a atividade devida ao efeito Compton provocado por picos de energias gama superiores à energia do pico do urânio-239.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DO URÂNIO SEM SEPARAÇÃO QUÍMICA – MÉTODO INSTRUMENTAL

Neste Capítulo, apresenta-se a possibilidade da utilização do método não só para o caso de minerais, mas também para a análise de outros materiais inclusive para o controle da concentração de urânio no ar, principalmente em ambiente em que se trabalha com material uranífero.

Uma das possíveis fontes de erro, no caso de análise de minerais, é a granulometria da amostra por cause da absorção dos raios gama causados pela própria amostra, em virtude da baixa energia dos raios gama (74 keV) emitidos pelo urânio-239. Por esse motivo, esse foi o primeiro ponto abordado neste Capítulo, depois de ter sido feita uma comprovação do mérito do método por meio de análises de vários tipos de padrões.

V.1 – Verificação do Método por Meio de Análises de Materiais Conhecidos

Para verificação do mérito do método instrumental, conforme apresentado no Capítulo II, foram analisados vários tipos de padrões e também uma amostra de Minério do Morro do Agostinho, cujo teor de urânio já fora determinado por outros métodos.

V.1.1 – Vidros Padrões Fornecidos pelo "National Bureau of Standards"

O método instrumental foi aplicado a dois tipos de vidros padrões que contém da ordem de 500 e 1 partes por milhão de urânio, respectivamente. Os resultados obtidos nessas análises estão na Tabela V.1 onde consta também a verdadeira concentração de urânio, de acordo com o certificado correspondente (ver Apêndice III).

As irradiações para as amostras do padrão 611 foram de um minuto e o tempo de contagem foi de dez minutos. Para as amostras do padrão 615, as irradiações foram de dez minutos e o tempo de contagem foi de vinte minutos.

É importante observar que essas amostras não puderam ser analisadas com cristal de NaI(Tl) por causa da atividade da matriz. Os resultados foram obtidos com um detector de Ge-Li que, apesar de sua sensibilidade ser da ordem de dez vezes menor que a do cristal de NaI(Tl), permitiu analisar padrões com uma parte por milhão de urânio.

Foi tentada a determinação de urânio no padrão 617 que contém $72,1 \pm 1,3$ partes por bilhão de urânio, mas a atividade do urânio-239 foi muito baixa comparada com a atividade da matriz. O resultado obtido numa análise foi 130 ± 50 partes por bilhão, onde o desvio padrão é devido somente aos erros de contagem. Isso mostra que o método não pode ser aplicado em matrizes desse tipo, com a concentração de urânio indicada. No Capítulo VIII, serão feitos comentários sobre a Tabela (V.1) e as demais Tabelas deste Capítulo.

A composição dos padrões 611 e 615, conforme certificado do "National Bureau of Standards", pode ser examinada no Apêndice III deste trabalho.

V.1.2 – Minerais Padrões Fornecidos pelo "U. S. Geological Survey"

Esses padrões foram irradiados durante dez minutos e as contagens foram iniciadas quinze e vinte minutos após a irradiação, para deixar decair as atividades de radioisótopos de meia-vida curta como a do disprósio-165m e do alumínio-28. As contagens foram de dez minutos e foi seguida a meia-vida do pico de 74 keV para confirmar a ausência de atividades estranhas na região de integração do pico de urânio-239. Os resultados obtidos nessas análises, bem como os resultados obtidos por outros autores, constam da Tabela V.2.

V.1.3 – Minérios Padrões Fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica

As irradiações desses minérios foram de dez segundos e as contagens, de um a quatro minutos, foram iniciadas também dez a quinze minutos após a irradiação, pelo motivo já exposto em V.1.2. Nessas análises, como nas anteriores, foi seguida a meia-vida do pico de 74 keV do urânio-239, para verificar a ausência de interferências. Os resultados dessas análises estão na Tabela V.3 onde se encontra também o verdadeiro teor de urânio na amostra.

V.1.4 – Amostra de Minério do Morro do Agostinho

O método foi aplicado também à análise da amostra IPR/CO₂ de minério do Morro do

Tabela V.1

Resultados Obtidos em Análises de Vidros Padrões Fornecidos pelo "National Bureau of Standards"

Padrões de Vidro (Nº)	Massa (mg)	Urânio Achado (p.p.m)	Urânio Achado (média) (p.p.m)	Urânio (certificado) (p.p.m)
611	35,05	469	459,7 ± 3,2(*)	461,1 ± 1,1
	64,22	454		
	44,04	459		
	51,08	457		
615	83,45	0,839	0,838 ± 0,002(*)	0,823 ± 0,002
	91,44	0,844		
	82,57	0,834		
	93,03	0,834		

(*) Desvio Padrão da Média.

Tabela V.2

Análise de Minerais Fornecidos pelo "U. S. Geological Survey"

Amostra	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média ± σ (*) (p.p.m)	Resultados de Outros Autores(**) (p.p.m)
AGV-1 Andesito	46,78	2,01	1,94 ± 0,06	1,40 a 2,18 Valor Médio = 1,94
	54,10	1,83		
	37,45	1,82		
	27,43	1,83		
	49,70	2,19		
	34,15	1,95		
BCK-1 Basalto	66,98	1,80	2,03 ± 0,07	1,20 a 2,20 Valor Médio = 1,73
	79,78	2,09		
	36,92	1,86		
	44,34	2,19		
	45,54	2,18		
GSP-1 Granodiorita	56,12	1,98	2,07 ± 0,02	0,19 a 2,68 Valor Médio = 1,98
	49,97	2,11		
	33,17	2,03		
	45,76	2,15		
	40,25	2,09		
	32,55	2,05		
G-2 Granito	47,29	2,08	2,08 ± 0,02	1,32 a 2,16 Valor Médio = 1,99
	58,17	2,11		
	34,74	2,06		
	33,40	2,02		
	41,65	2,03		
	40,90	2,16		

(*) Desvio Padrão da Média.

(**) Flanagan, F. J. - U. S. Geological Survey Standards - II - First Compilation of data for the new U. S. G. S. Rocks-Geochim. Cosmochim. Acta 33, 81 (1969).

Tabela V.3

Análise de Minérios Enviados Pela Agência Internacional de Energia Atômica

Amostra	Massa (mg)	U (%)	Média $\pm \sigma^{(*)}$ (%)	Resultado da A.I.E.A. (%)
Uraninita (Austrália)	4,81	0,318	0,316 \pm 0,004	0,318
	5,76	0,314		
	7,74	0,323		
	5,54	0,300		
	10,16	0,314		
	8,34	0,327		
Carnotita (U.S.A.)	32,82	0,383	0,359 \pm 0,006	0,354
	25,04	0,371		
	38,00	0,350		
	28,84	0,354		
	27,50	0,347		
	31,40	0,343		
Torbernita (Austrália)	8,93	0,404	0,395 \pm 0,003	0,400
	10,92	0,393		
	6,87	0,394		
	4,71	0,396		
	10,35	0,381		
	6,38	0,362		
Torbernita (Espanha)	27,54	0,259	0,262 \pm 0,006	0,265
	32,15	0,283		
	30,94	0,256		
	28,20	0,247		
	25,30	0,263		
	32,35	0,263		

(*) - Desvio Padrão da Média

Agostinho, em que o teor de urânio (0,117% U ou 0,138% de U_3O_8) foi determinado no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica pelo método indicado por Matsuda⁽⁵⁴⁾. Os resultados obtidos, no presente trabalho, para essa amostra encontram-se na Tabela V.4. Pode-se verificar que, em média, estão de acordo com o resultado obtido pelo método indicado.

Tabela V.4

Amostra de Minério do Morro do Agostinho
(0,117% de Urânio)

Amostra	Massa (mg)	U (%)	Média $\pm \sigma$ (*) (%)
1	12,50	0,111	0,116 \pm 0,006
2	30,60	0,106	
3	25,36	0,124	
4	22,23	0,122	

(*) Desvio Padrão da Média

V.2 – Influência da Granulometria da Amostra

Para verificar o efeito da granulometria, uma amostra de minério do Morro do Agostinho, Minas Gerais, foi triturada e separada uma porção cujas partículas passaram numa peneira com malhas de 2 milímetros e foram retidas em outra com malhas de 0,71 milímetros. Essa porção de amostra foi bem misturada e foram preparadas dez amostras de 35 a 70 miligramas cada, para serem submetidas à análise. Foram feitas irradiações de um minuto e contagens de quatro minutos. Logo após as contagens, cada amostra foi pulverizada em almofariz de ágata até passar em peneira com malhas de 0,074 milímetros. Essa operação levou de 10 a 15 minutos e houve perda de cerca de 30% do material. Foi feita uma nova pesagem e, em seguida, uma outra contagem para ser comparada com a primeira. Os resultados dessas duas séries de análises estão na Tabela V.5. Na última coluna dessa Tabela estão as diferenças d entre as análises de cada amostra.

Tabela V.5

Influência da Granulometria da Amostra

Amostra	U(*) (p.p.m)	U(**) (p.p.m)	Diferença (d) (p.p.m)
1	495	492	- 3
2	811	835	+ 24
3	151	160	+ 9
4	209	182	- 27
5	181	219	+ 38
6	623	666	+ 43
7	879	870	- 9
8	271	306	+ 35
9	222	205	- 17
10	446	488	+ 42

(*) Granulometria da amostra: 0,71 milímetros.

(**) Granulometria da amostra: 0,074 milímetros.

Para poder concluir se houve ou não variação nos resultados, depois da moagem da amostra, foi usado o teste aplicado por Nalimov⁽⁵²⁾. Por meio desse teste chega-se à relação:

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d} = 1,62$$

onde \bar{d} é a média das diferenças observadas e S_d é a estimativa do desvio padrão dessa medida. O valor de t tabelado⁽⁵⁵⁾ para 9 graus de liberdade e nível de confiança de 95 por cento é 2,26. Como o valor achado para t é menor que o valor tabelado pode-se concluir que, nesse nível de confiança, os resultados independem da granulometria da amostra. É importante observar, porém, que essa conclusão só é válida para esse tipo de amostra ou amostras de composição semelhante à considerada no teste. Por esse motivo e também por razões de homogeneização do material, todos os minerais analisados neste trabalho foram pulverizados até uma granulometria menor que 0,074 milímetros.

V.3 – Aplicações

V.3.1 – Análises para Comparação entre Vários Laboratórios

A Agência Internacional de Energia Atômica enviou ao Departamento de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, e a vários outros laboratórios internacionais, três amostras de minerais para ser determinado urânio, com a finalidade de intercomparação de resultados. Ainda não foram publicadas, pela Agência, as informações sobre as conclusões desse estudo. Foi aplicado o método instrumental a essas três amostras, adotando-se um tempo de irradiação de dez minutos, porque verificou-se, em análises prévias, que o teor de urânio era baixo. Os resultados obtidos para essas amostras, de número 52, 56 e 61 se encontram na Tabela V.6. Essas amostras também foram analisadas com separação química, como será apresentado no Capítulo VII.

V.3.2 – Análises de Amostras de Xistos

Foram também analisadas amostras de xistos, procedentes do Paraná. Para essas amostras, o tempo de irradiação foi de 1 minuto e as contagens foram de 10 minutos e foram iniciadas cerca de 10 minutos depois do fim da irradiação. Os resultados obtidos se encontram na Tabela V.7.

V.3.3 – Análise de Material Biológico

Para testar o método em análise de material biológico, foram analisadas várias amostras de cabelos, colhidas de pessoas que exercem atividades diferentes no Instituto de Energia Atômica.

Os cabelos foram previamente lavados sucessivamente com 20 mililitros de tetracloreto de carbono, 20 mililitros de álcool etílico, três vezes com 20 mililitros de água e finalmente com 20 mililitros de álcool etílico. As amostras, depois de secas, foram pesadas em envelopes de polietileno e submetidas a irradiações de um a dez minutos. Em quase todos os casos a contagem foi feita imediatamente após a irradiação. Os resultados constam da Tabela V.8, onde foi incluído também o ambiente de trabalho do funcionário que cedeu a amostra.

V.3.4 – Análise de Plástico

A pedido da Divisão de Física Nuclear foi feita a determinação de urânio em material plástico (4-4'-dihydroxydiphenil 2,2 - propane), usado na detecção de fragmentos de fissão. Foram analisadas quatro amostras do mesmo material, por irradiação de dez minutos e contagens de quatro minutos. Os resultados obtidos estão na Tabela V.9.

Tabela V.6

Amostras de Minerais Enviados pela Agência Internacional
de Energia Atômica (Intercomparação)

Amostra (Nº)	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média $\pm \sigma$ (*) (p.p.m)
52	68,16	4,25	3,9 \pm 0,4
	33,25	5,57	
	35,30	4,16	
	55,15	3,50	
	49,84	3,25	
	57,12	2,80	
56	42,20	3,78	3,47 \pm 0,06
	68,26	3,47	
	47,18	3,48	
	69,30	3,36	
	53,75	3,27	
	51,55	3,48	
61	105,1	150,1	113 \pm 3
	110,2	110,2	
	126,2	126,2	
	104,3	104,3	
	111,7	111,7	
	118,9	118,9	

(*) Desvio Padrão da Média.

Tabela V.7

Amostras de Xistos

Amostra	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média $\pm \sigma$ (*) (p.p.m)
Cinzas de Xisto 4,5 hs	33,50	9,7	10,2 \pm 0,3
	24,53	10,9	
	37,15	9,9	
A ₁ - 400°C	44,93	10,0	10,6 \pm 0,3
	28,47	10,6	
	45,08	11,3	
1º lote - 800°C	52,88	8,6	9,1 \pm 0,3
	39,85	9,8	
	40,00	9,0	
2º lote - 800°C	50,26	9,9	9,5 \pm 0,2
	31,26	9,6	
	39,92	9,1	

(*) Desvio Padrão da Média.

Tabela V.8

Amostras de Cabelos

Doador	Local de Trabalho	Massa de Cabelo (mg)	U (p.p.m)
1	Usina Piloto - DEQ	33,13	8,86
		36,10	10,70
2	Usina Piloto - DEQ	33,52	3,70
		30,73	3,05
3	Laboratório U - DEQ	46,00	3,29
		42,70	2,68
4	Laboratório A - DRQ	32,33	0,095
		40,14	0,085
5	Laboratório B - DRQ	41,70	0,035
		34,50	0,041
6	Administração (*)	30,43	0,020
		35,18	0,023

(*) Essas duas análises exigiram separação química do urânio.

Tabela V.9

Amostra de Material Plástico

Amostra	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média $\pm \sigma$ (*) (p.p.m)
1	87,82	0,33	0,33 \pm 0,02
2	183,74	0,36	
3	140,00	0,27	
4	120,65	0,34	

(*) Desvio Padrão da Média.

V.3.5 – Análise de Amostras de Coletas de Ar

O urânio foi determinado em dois tipos de amostras:

- a) Amostras coletadas por sucção de ar através de filtro, localizado numa janela do 7º andar do Bloco A do Instituto de Energia Atômica, de acordo com a técnica descrita por Miyamaru⁽⁵⁶⁾. Nessas coletas foi utilizado um filtro "Millipore" de 47 milímetros de diâmetro. Os resultados dessas análises estão na Tabela V.10.
- b) Amostra coletada na Usina Piloto de Purificação de Urânio do Departamento de Engenharia Química. Nesse caso, a sucção de ar foi feita por meio de uma bomba, permanentemente instalada no local, para controle constante do nível de radioatividade do ambiente. A coleta de ar obedeceu aos seguintes dados:

Data da coleta: 06/06/72.

Volume de ar coletado: 17,77 m³.

Tempo de coleta: 8,6 horas.

Filtro "Diédre a Papier Rose" importado de Schneider-Poelman, França.

Características do filtro:

Peso: 2,435 gramas.

Espessura: 0,45 a 0,50 milímetros.

Diâmetro: 15 centímetros.

Eficiência: 99,98% (para partículas com diâmetro médio de 0,3 microns).

Malha: 0,1 a 0,3 microns.

Tabela V.10

Amostras de Coletas de Ar (Ambiente Normal)

Amostra	Data da Coleta	Dias Anteriores sem Chuva	Volume de Ar Succionado (m ³)	U (µg/m ³)
1	21/09/70	4,5	37,37	1,4 x 10 ⁻³
2	28/09/70	5,5	38,93	0,3 x 10 ⁻³
3	29/09/70	0	33,89	0,5 x 10 ⁻³
4(*)	16/10/70	3,5	37,01	0,4 x 10 ⁻³

(*) Essa análise foi realizada com separação química. O filtro "Millipore" foi dividido em duas partes e o resultado tabelado é a soma dos dois resultados obtidos.

Por se tratar de um filtro muito grande, foi necessário limitar a análise a certas zonas do filtro que pudessem, no total, dar uma idéia da quantidade do urânio contida por metro cúbico de ar succionado. Os encarregados desse controle dobraram o filtro, pondo em contacto as duas metades da face que continha a amostra. Para evitar perdas numa parte da superfície ou excesso em outra, o filtro dobrado foi cortado conforme o esquema da Figura V.1 e analisadas sete amostras. Os resultados estão na Tabela V.11, onde na última linha está o valor médio do urânio por metro cúbico de ar^(*).

(*) O valor achado é bem inferior ao limite máximo permitido para pessoas que trabalham com materiais uraníferos. A inalação anual máxima do urânio, permitida durante as horas de trabalho, é de 4,8 x 10⁵ microgramas⁽⁵⁷⁾, considerando que nesse período passam pelos pulmões 2 500 metros cúbicos de ar⁽⁵⁷⁾. Isso dá como limite máximo tolerável 192 microgramas de urânio por metro cúbico de ar.

Tabela V.11

Amostras de Coletas de Ar (Usina Piloto de Purificação de Urânio
do Departamento de Engenharia Química)

Amostra de Acordo com a Figura V.1	Massa (mg)	U (μg)	U Total no Filtro (μg)	U ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1/2 Parte Central	98,10	0,348	8,60	0,484
Coroa Interna (a1)	71,36	0,302	10,31	0,580
Coroa Interna (a2)	46,56	0,140	7,33	0,413
Coroa Interna (a3)	46,27	0,168	8,84	0,498
Coroa Externa (b1)	103,60	0,319	7,50	0,422
Coroa Externa (b2)	54,49	0,150	6,71	0,378
Coroa Externa (b3)	60,88	0,155	6,20	0,349
VALOR MÉDIO			7,9 \pm 0,5(*)	0,45 \pm 0,03(*)

(*) Desvio Padrão da Média.

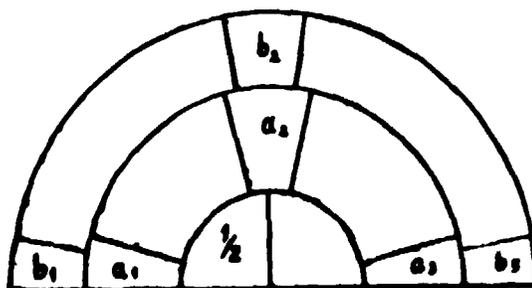


Figura V.1 – Esquema das Amostras tiradas do Filtro, cujas Análises estão na Tabela acima.

CAPÍTULO VI

EXAME DAS INTERFERÊNCIAS

Apesar dos dados dos Apêndices I e II darem uma boa indicação sobre os radioisótopos que devem interferir na análise do espectro de raios gama do urânio-239, foi feito um estudo sistemático e semi-quantitativo de quase todos os elementos para dar uma idéia da ordem de grandeza do erro introduzido em análises de urânio, quando esses elementos estão presentes nas amostras.

VI.1 – Interferências dos Elementos Químicos em Geral

Para esse estudo, foram preparados padrões de 100 microgramas de cada elemento e foram irradiados durante um minuto. Um exame da atividade de cada padrão, no intervalo de energias usado na integração do pico de 74 keV do urânio-239, indicou-se a massa desses padrões devia ser alterada, ou para evitar o bloqueio do contador, no caso da atividade ser excessiva, ou para diminuir o erro estatístico, no caso de atividades muito baixas. Por esse motivo, foram usadas massas de padrões que variaram de 1 a 250 microgramas.

O critério adotado no julgamento da interferência também levou em consideração o decaimento do radioisótopo interferente.

Foi verificado, por exemplo, que a presença de tório na proporção de 10 para 1 em relação ao urânio, dá um erro da ordem de 9 por cento na determinação do urânio, isto é, a área integrada do pico de raios gama do urânio-239 é 9 por cento maior, quando o tório estiver presente em proporção 10 vezes maior que o urânio, em massa. No caso do tório, o erro independe de quando foi feita a contagem porque as meias-vidas do tório-233 e do urânio-239 são praticamente iguais. No caso de radioisótopos de meia-vida longa, como o samário-153 (1,95 dias de meia-vida), o erro aumenta com o decaimento do urânio-239.

Em virtude da interferência se relacionar com a meia-vida de cada radioisótopo, foi considerado o erro provocado em contagens feitas 5, 23 e 50 minutos após o fim da irradiação. Um tempo curto de decaimento (5 minutos ou menos) é conveniente, quando o radioisótopo interferente tem meia-vida longa, como no caso do samário-153, já mencionado. Um tempo de decaimento de 23 minutos (uma meia-vida do urânio-239), escolhido arbitrariamente, é conveniente quando a matriz contém alumínio, disprósio e outros elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta. Uma contagem depois de 50 minutos do fim da irradiação é interessante do ponto de vista da necessidade de uma separação química, porque se a atividade interferente decaiu nesse intervalo de tempo, torna-se desnecessário o trabalho que envolve a separação do urânio.

Levando em consideração que quase todos os elementos interferem, quando presentes em altas percentagens na matriz, adotou-se o critério de julgar não interferentes todos os elementos que dão origem a radioisótopos que causam um erro inferior a 1 por cento, até 50 minutos de decaimento, quando estiverem presentes na proporção de 1 000 para 1, em massa, em relação ao urânio.

Com esse critério, foram considerados interferentes todos os elementos que constam da Tabela VI.1, onde se encontra também o erro causado na análise instrumental do urânio, quando as contagens são feitas 5, 23 e 50 minutos após a irradiação. O índio e o manganês, apesar de não constarem da Tabela VI.1, também devem ser considerados elementos interferentes, porque, se a amostra contém 1 micrograma de índio ou 100 microgramas de manganês, os radioisótopos formados, em irradiações de 1 minuto, impedem a análise, pelo excesso de atividade da matriz.

Tabela VI.1

Interferências no Espectro de Raios Gama do Urânio-239
(causam erro superior a 1% na determinação do urânio; ver texto)

Elemento	Proporção em Relação ao U	100 $\Delta A'/A(^*)$		
		Tr(^*) : 5 min	Tr(^*) : 23 min	Tr(^*) : 50 min
27-Co	20 :1	35	19	7
35-Br	25 :1	40	7	1
42-Mo	250 :1	6	5	3
46-Pd	50 :1	4	9	21
55-Cs	250 :1	- 7	- 13	- 27
56-Ba	250 :1	- 3	- 2	- 1
57-La	100 :1	3	6	14
58-Ce	50 :1	0,5	1	2
59-Pr	250 :1	0,5	1	2
60-Nd	25 :1	- 3	- 2	- 1
62-Sm	20 :1	- 72	- 100	- 230
63-Eu	10 :1	13	23	51
64-Gd	10 :1	- 10	- 2	- 3
65-Tb	100 :1	1	2	4
66-Dy	2,5 :1	25	4	10
67-Ho	250 :1	32	58	120
68-Er	50 :1	16	25	44
70-Yb	25 :1	6	8	19
71-Lu	5 :1	16	28	62
73-Ta	250 :1	2	1,5	0,5
74-W	250 :1	6	7	10
77-Ir	200 :1	- 40	13	30
78-Pt	25 :1	3	5	8
79-Au	100 :1	28	45	100
80-Hg	50 :1	2	2,5	5
80-Th	10 :1	9	9	9

(*) Tr é o tempo decorrido entre o fim da irradiação e o tempo da contagem.

(**) $\Delta A'$ é a contribuição do elemento interferente na área do pico de 74 KeV no espectro de raios gama do urânio-239.

A é a área do pico de 74 KeV do urânio-239, nas mesmas condições usadas para calcular $\Delta A'$, correspondente a 1 micrograma de urânio.

O erro foi calculado fazendo as contagens dos padrões, durante 1 minuto e integrando a área correspondente ao pico de raios gama de 74 keV do urânio-239. Dessa área integrada foi deduzida a área do trapézio definido pelas energias limites de integração e as alturas correspondentes às atividades nesses dois limites. O valor da área obtido por essa diferença foi comparado com a área que se obtém para 1 micrograma de urânio, nas mesmas condições de irradiação e de contagem.

Como a desintegração radioativa é um fenômeno que obedece à distribuição de Poisson, todas as contagens, usadas para o cálculo dos erros correspondentes às interferências, são por sua vez acompanhadas de erros que se acumulam nas operações usadas para calcular as áreas. Por esse motivo, os valores atribuídos aos erros, na Tabela VI.1, representam simplesmente ordens de grandeza e não valores exatos. Para poder obter maior certeza quanto ao valor desses erros, seria necessário fazer várias análises de cada padrão ou mesmo análises de massas crescentes de padrões para estudar a linearidade entre massa e interferência de cada elemento. Esse tipo de estudo só foi feito para samário e tório. Foi feito para o samário por constituir realmente uma série interferência e foi feito para o tório, porque, ao realizar este trabalho, já se tencionava estudar a possibilidade da aplicação do método para análise de urânio em sais de tório puros, como será apresentado no Capítulo VII.

Algumas vezes foi observado que o espectro de um radioisótopo interferente dá uma contribuição negativa no erro; nesses casos, o erro foi indicado com o sinal (-) na Tabela VI.1. A contribuição negativa decorre da forma do espectro de raios gama do radioisótopo interferente, isto é, se entre as energias de 57 e 98 keV, que são os limites do pico de 74 keV do urânio-239, houver um "vale" no espectro, a integração da área entre esses limites contribuirá com um valor negativo. Foram incluídos, como Apêndice, os espectros de alguns radioisótopos comparativamente com o espectro do urânio-239, para tornar mais fácil a visualização da interferência que eles representam, na análise do urânio por este método.

VI.2 – Interferência do Samário

Com referência ao samário, foram feitos dois tipos de estudos: um para verificar a linearidade entre o erro causado pela interferência e a massa do samário e outro para verificar a possibilidade da determinação instrumental do urânio em presença de samário, por subtração de espectros.

Para o estudo da linearidade, foram usados padrões de 2 a 25 microgramas de samário, irradiados com aferidores de fluxo, para a correção das atividades. Todas as irradiações foram de 1 minuto e o tempo de contagem de 4 minutos. Em cada contagem, foi integrada a área na região de energias, correspondente ao pico de urânio-239 e deduzida a área do trapézio, conforme a técnica já indicada anteriormente. A área obtida por essa subtração foi normalizada pela atividade do ouro-198 do aferidor de fluxo. A área do pico de 74 keV do urânio-239 foi calculada, para essas mesmas condições de irradiação e contagem, pela curva de calibração. Para o cálculo do erro foi usada a relação $100\Delta A'/A$, onde $\Delta A'$ é a área interferente do samário e A a área do pico do urânio-239.

Os resultados obtidos nessa série de irradiações estão na Tabela VI.2.

Estudou-se também a possibilidade da determinação instrumental simultânea de urânio e samário, quando forem as duas únicas contribuições no espectro de raios gama, na zona de energias de 57 e 98 keV. Para verificar essa possibilidade, foi irradiado inicialmente um padrão de 20 microgramas de samário, com aferidor de fluxo, durante 1 minuto. Foi feita uma contagem de 4 minutos, após ter decorrido 5 minutos desde o fim da irradiação, usando 200 canais do analisador. Esse espectro foi guardado na memória do analisador para as subtrações de samário dos espectros compostos obtidos posteriormente. A seguir foram feitas irradiações de 0,1 microgramas de urânio com quantidades crescentes de samário, de 2 a 50 microgramas.

A irradiação dessas misturas também foi de 1 minuto, com aferidor de fluxo e as condições estabelecidas nas contagens foram as mesmas das adotadas para o padrão de 20 microgramas de samário,

utilizando os outros 200 canais do analisador. Do espectro da mistura de urânio e samário foi descontado o espectro do padrão de samário tantas vezes quanto foi julgado necessário para obter um espectro de urânio-239 puro. Foi registrado o espectro da mistura, o espectro depois de ter sido subtraído o samário e depois foi feita uma contagem do padrão de 0,1 microgramas de urânio. Fazendo-se as correções para essas contagens, pela atividade do ouro-198, foram obtidos os resultados que estão na Tabela VI.3. Até relações de 100 para 1 entre massas de samário e de urânio, é possível obter resultados razoáveis para os dois elementos. Acima dessa relação, os resultados deixam de ser válidos para o urânio, porque o erro estatístico das contagens vai ser muito representativo na subtração entre duas atividades elevadas, quando se quer obter o espectro do urânio. As Figuras VI.1 e VI.2 ilustram a possibilidade e o resultado da subtração de espectro no caso de misturas de urânio e samário.

Tabela VI.2

Interferência de Massas Crescentes de Samário em 0,1 Microgramas de Urânio

μg de Sm	$\Delta A'$	$E = 100\Delta A'/A$	$E/\mu\text{g}$ de Sm
2	- 2065	- 72	- 36
5	- 7195	- 250	- 50
7	- 10320	- 360	- 51
10	- 14445	- 503	- 50
15	- 23370	- 814	- 54
20	- 30620	- 1067	- 53
20	- 25970	- 904	- 45
25	- 33120	- 1154	- 46

$\Delta A'$ - contribuição do samário na área do pico correspondente a 74 KeV de energia no espectro de raios gama do urânio-239.

A - 2870 impulsos por minuto (atividade de 0,1 microgramas de urânio).

Tabela VI.3

Determinação Simultânea de Urânio e Samário

URÂNIO		SAMÁRIO	
Colocado (μg)	Achado (μg)	Colocado (μg)	Achado (μg)
0,10	0,11	2,0	1,9
0,10	0,11	5,0	5,2
0,10	0,09	7,0	7,3
0,10	0,08	10,0	9,8
0,10	0,07	15,0	16,2
0,10	0,05	20,0	21,5
0,10	0,04	25,0	28,6
0,10	-	30,0	33,0
0,10	-	40,0	40,4
0,10	-	50,0	50,2

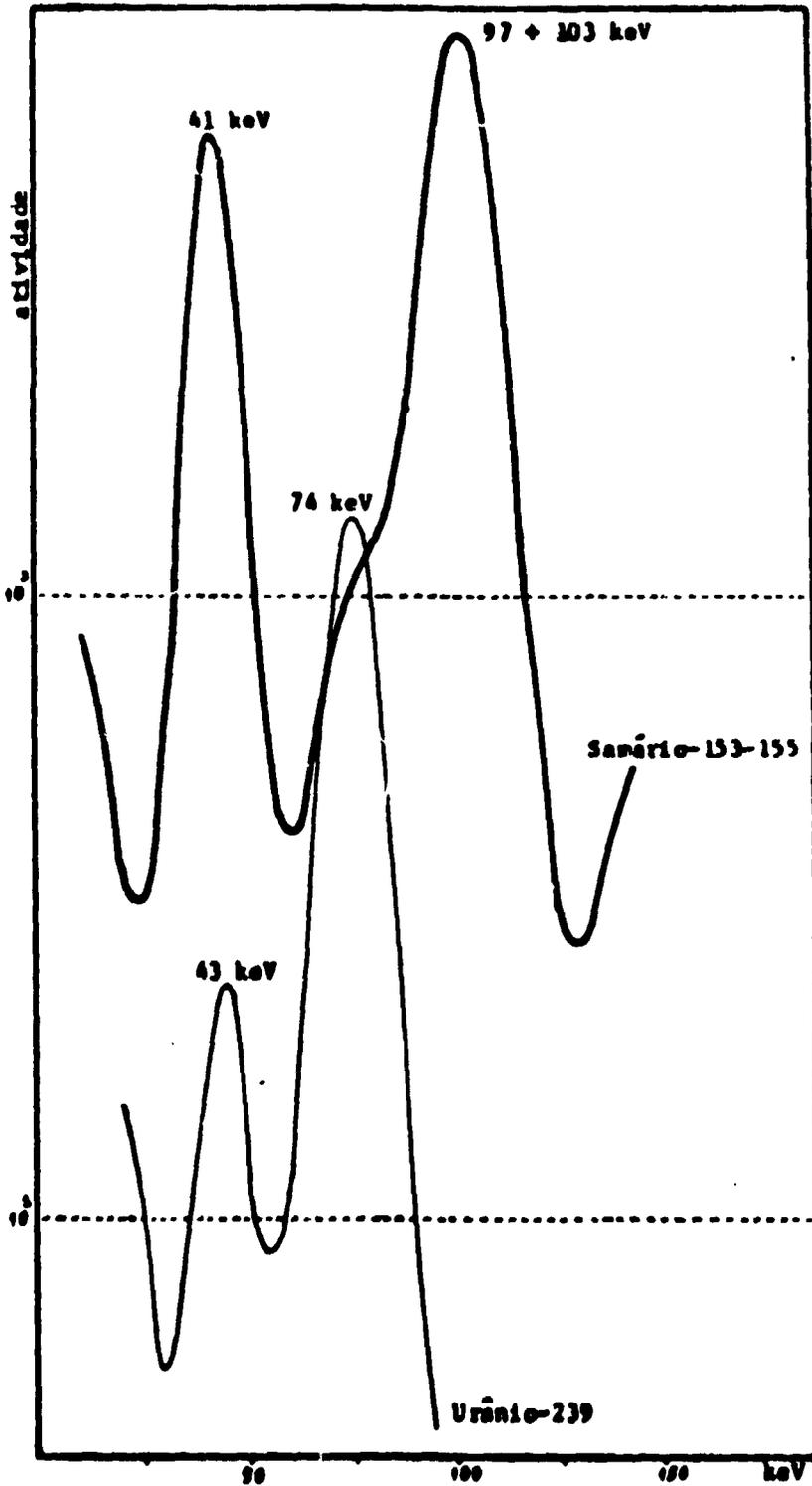


Figura VI.1 — Espectros de Raios Gama do Urânio-239 e do Samário-153-155.

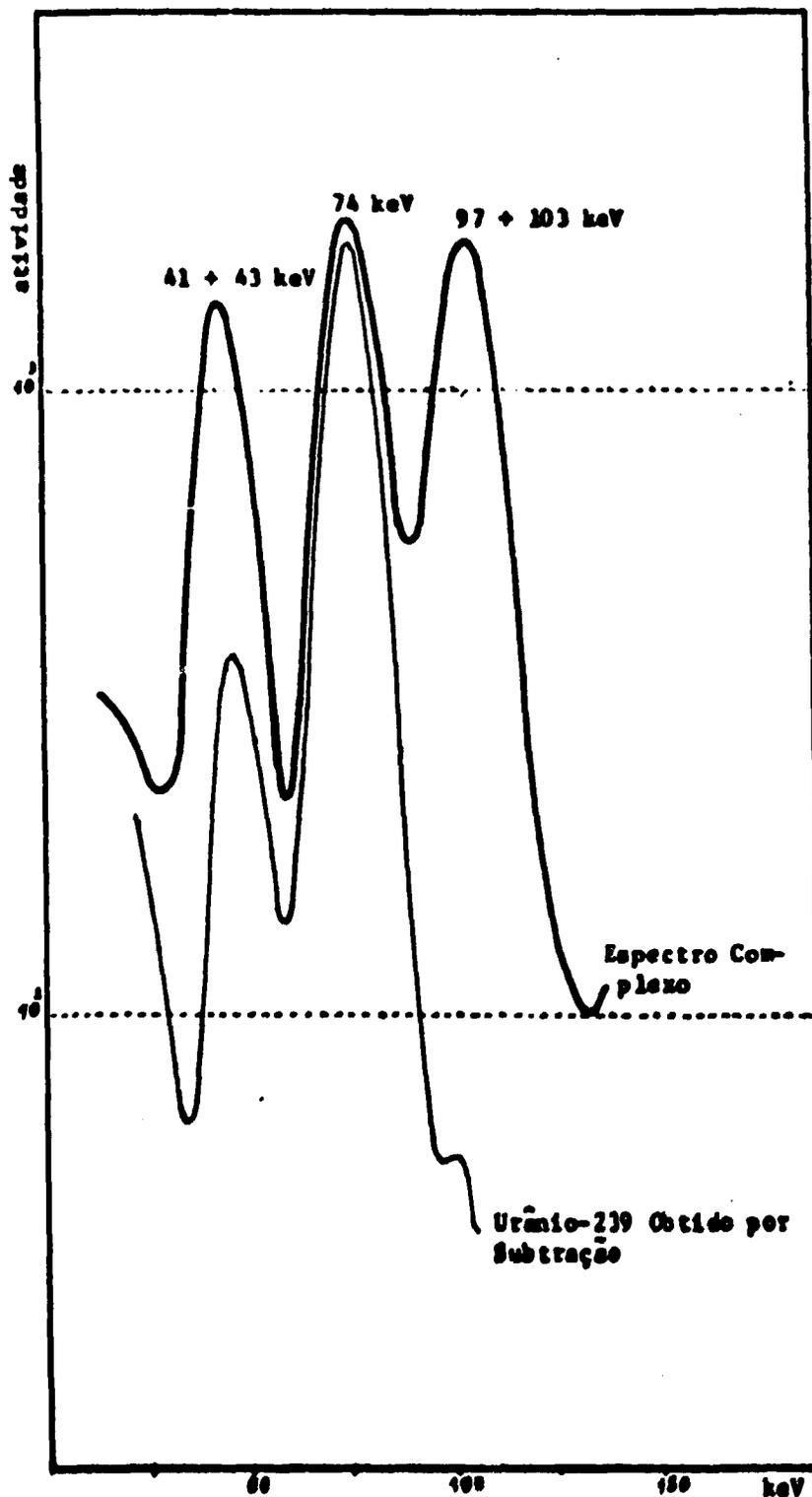


Figura VI.2 - Espectro Complexo de Urânio-239 e Samário-153-155 e Espectro do Urânio-239 obtido por Subtração Instrumental.

VI.3 – Interferência do Tório

O mesmo que foi feito em relação ao samário foi feito também para tório.

Para o estudo da linearidade entre massa de tório e erro provocado no espectro do urânio, foram feitas irradiações de tório de 1 a 100 microgramas. A técnica adotada foi a mesma usada para o samário e os resultados obtidos estão na Tabela VI.4. Do mesmo modo que para o samário, no intervalo de massas examinado, o erro cometido é proporcional à massa do tório presente.

Tabela VI.4

Interferência de Massas Crescentes de Tório em 0,1 Microgramas de Urânio

μg de Th	$\Delta A'$	$E = 100\Delta A'/A$	$E/\mu\text{g}$ de Th
1	255	9	9,0
2,5	430	15	6,0
5	925	32	6,4
10	1425	50	5,0
20	2700	94	4,7
25	3750	130	5,2
50	8175	285	5,7
100	16774	584	5,8
100	15750	548	5,5

$\Delta A'$ – contribuição do tório na área do pico correspondente a 74 KeV de energia, no espectro de raios gama do urânio-239.

A – 2870 impulsos por minuto (atividade de 0,1 microgramas de urânio).

A possibilidade de determinação simultânea de tório e urânio também foi estudada. Neste caso, o intervalo de massas analisadas variou de 1 a 100 microgramas de tório, para a massa constante de 0,1 microgramas de urânio. O padrão de tório utilizado nas subtrações foi de 25 microgramas. Os resultados obtidos nas análises das misturas estão na Tabela VI.5. Pode-se observar nessa Tabela que, para massa de tório 1 000 vezes maior que a do urânio, o erro é maior que 10%, enquanto que para as outras misturas, o erro é sempre dessa ordem, na determinação do urânio. Por esse motivo, foram feitas mais cinco análises de misturas de 100 microgramas de tório com 0,1 microgramas de urânio e os seis resultados constam da Tabela VI.6. A média dos seis resultados foi satisfatória tanto para o urânio como para o tório. As Figuras VI.3 e VI.4 apresentam os espectros de tório-233, da mistura do tório-233 e urânio-239 e também o espectro do urânio-239 obtido por subtração.

A técnica de subtração de espectros, em geral, não tem muita aplicação no caso, porque, quase sempre, há mais de um elemento interferente na mistura.

No caso do tório, porém, a possibilidade de subtrair a interferência desse elemento, numa mistura com urânio, foi aplicada com sucesso, em análises de urânio em seis de tório. Os resultados obtidos nas Tabelas VI.5 e VI.6 permitiram a aplicação dessa técnica, com os resultados que serão apresentados no Capítulo VII.

Tabela VI.5

Determinação Simultânea de Urânio e Tório

URÂNIO		TÓRIO	
Colocado (μg)	Achado (μg)	Colocado (μg)	Achado (μg)
0,10	0,10	1,0	0,9
0,10	0,11	2,5	2,3
0,10	0,11	5,0	4,8
0,10	0,11	10,0	9,8
0,10	0,10	25,0	25,5
0,10	0,09	50,0	47,5
0,10	0,10	75,0	72,7
0,10	0,07	100,0	113,8

Tabela VI.6

Determinação Simultânea de Urânio e Tório, quando
Presentes na Proporção de 1:1000

URÂNIO		TÓRIO	
Colocado (μg)	Achado (μg)	Colocado (μg)	Achado (μg)
0,10	0,07	100	113,8
0,10	0,09	100	98,0
0,10	0,11	100	95,0
0,10	0,07	100	110,2
0,10	0,12	100	96,7
0,10	0,11	100	96,2

Média para o U : $0,095 \pm 0,009$ Média para o Th : 102 ± 3

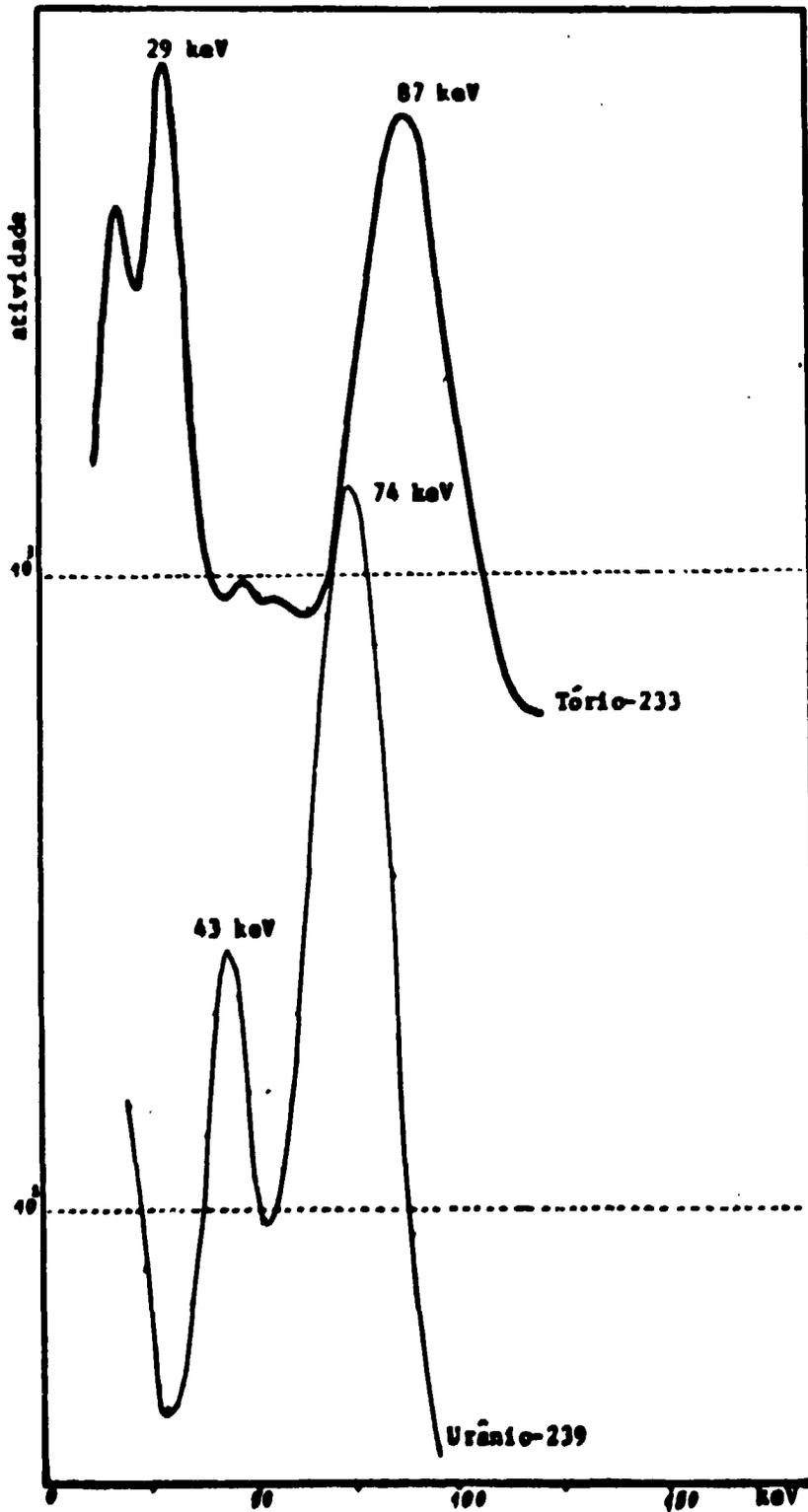


Figura VI.3 - Espectros de Raios Gama do Urânio-239 e do Tório-233.

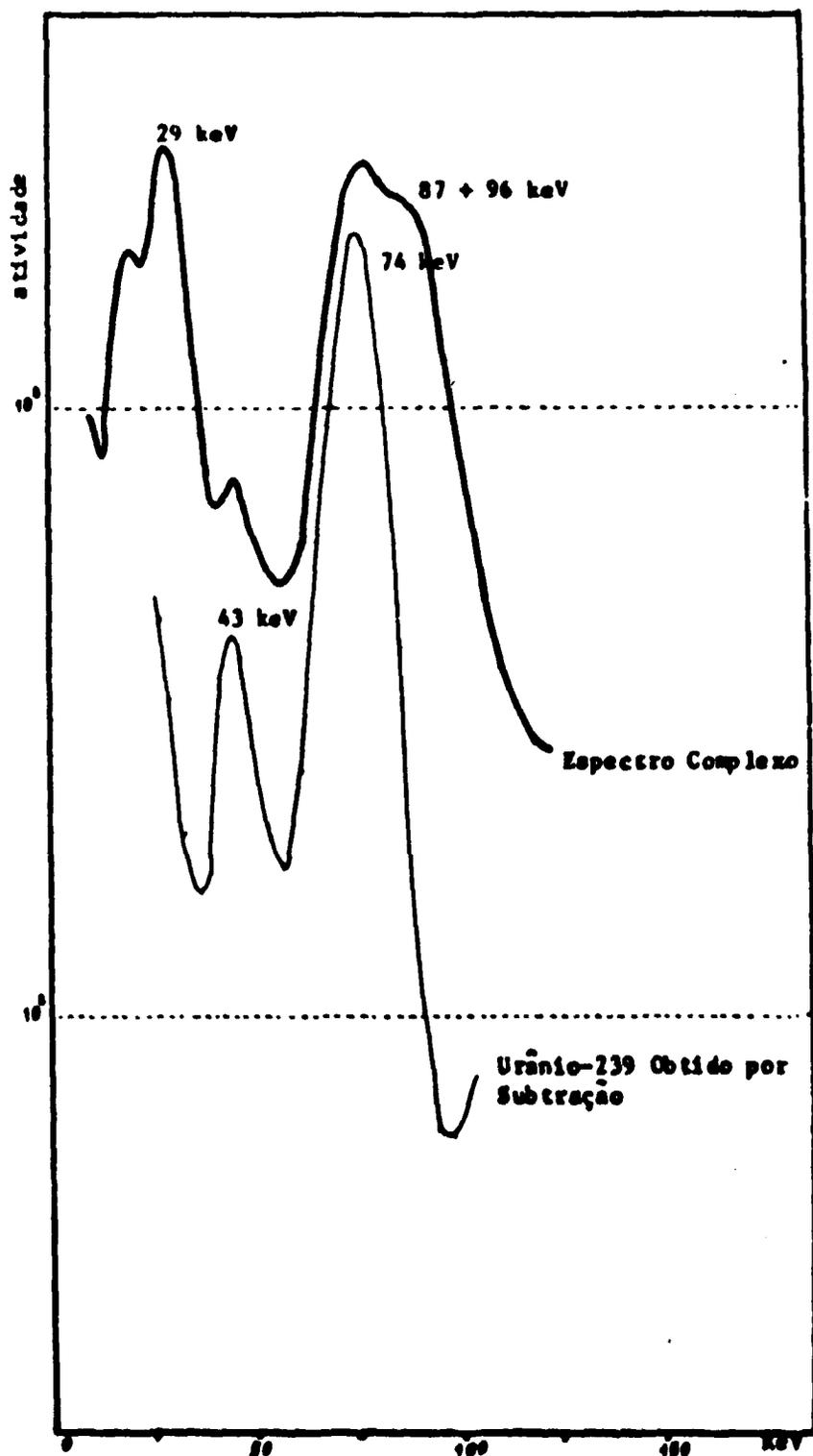


Figura VI.4 - Espectro Complexo (Mistura de Tório-233 e Urânio-239) e Espectro do Urânio-239 obtido por Subtração Instrumental:

VI.3.1 – Interferência Causada pelo Próprio Urânio

Foi visto, no Capítulo III, que uma das fontes de erro, em determinações de urânio por análise por ativação, é o "sombreamento" provocado pelo próprio urânio, quando presente acima de uma certa concentração.

O cálculo teórico da massa limite que provoca esse efeito é difícil, porque o urânio-239 apresenta numerosos picos de ressonância na faixa de energias correspondente aos nêutrons epitérmicos.

Para verificar experimentalmente a interferência causada pelo próprio urânio, na determinação desse elemento pelo método proposto, foi estudado o comportamento de uma amostra de minério Euxenita, proveniente do norte do Estado de Minas Gerais. A priori, sabia-se que devia conter cerca de 10 por cento de urânio.

Foram feitas 20 análises desse minério, utilizando-se massas que variaram de 1 a 32 miligramas, aproximadamente. Nessas análises foi usado um tempo de irradiação de 10 segundos e, simultaneamente, foram irradiados padrões de 10 microgramas de urânio.

Nas determinações em que foi usada massa de amostra superior a 3 miligramas, foi necessário esperar um certo tempo antes de ser iniciada a contagem, por causa do excesso de atividade induzida. Quando a massa foi superior a 10 miligramas, observou-se que o crescimento da atividade do neptúnio-239 começava a interferir na determinação do urânio. Para evitar essa fonte de erro, foi irradiado um padrão de 100 microgramas de urânio durante 10 minutos e, depois do decaimento do urânio-239, foi usado como padrão de neptúnio-239, para fazer as subtrações de espectros, quando houvesse interferência desse radioisótopo.

Os resultados obtidos para essa série de análises estão na Tabela VI.7, onde se pode verificar que a percentagem de urânio achada diminui, quando aumenta a massa de amostra analisada.

Para se obter o valor correto do conteúdo de urânio nesse minério foram feitas duas análises paralelas, com separação do urânio antes da irradiação. Em cada análise, foi usado um grama de material e o ataque do minério foi feito com 1 mililitro de ácido sulfúrico concentrado e 5 mililitros de ácido fluorídrico concentrado, a quente, em cadinho de platina, até desprendimento de vapores de trióxido de enxofre.

O resíduo, depois de frio, foi tratado com água quente, e os óxidos de nióbio, tântalo e titânio que hidrolizam nesse meio, foram centrifugados. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 250 mililitros. O resíduo foi lavado 3 vezes com 30 mililitros de água quente, centrifugando-se cada vez e adicionando a água de lavagem ao balão volumétrico. Depois de completado o volume foram tiradas duas alíquotas de 25 microlitros de cada solução e foram secadas em papel, conforme foi indicado em IV.3, para preparação de padrões.

As quatro amostras preparadas por esse método foram irradiadas durante 10 segundos com padrões de 10 microgramas de urânio. Os resultados obtidos constam da Tabela VI.8.

Para comprovar esses resultados, essa amostra de Euxenita foi também analisada por um método químico clássico⁽⁶⁴⁾ pelo Departamento de Engenharia Química. Os resultados obtidos foram incluídos na Tabela VI.8.

A concordância entre os resultados da Tabela VI.8 permitiu aceitar como correto o resultado 11,4 por cento para o teor de urânio na amostra analisada. A partir desse resultado, foi possível calcular a última coluna da Tabela VI.7 onde se encontram as diferenças entre o resultado da análise, admitido como verdadeiro, e os resultados obtidos nas vinte determinações instrumentais de urânio no minério.

Tabela VI.7

Sombreamento Causado por Excesso de Urânio em Análises de Euxenita

Amostra (mg)	U Achado (mg)	U Achado (%)	Diferença(*)
1,34	0,144	10,7	0,7
1,62	0,180	11,1	0,3
1,72	0,184	10,7	0,7
1,84	0,182	9,9	1,5
2,98	0,298	10,0	1,4
3,10	0,361	11,6	- 0,2(**)
3,84	0,393	10,2	1,2
4,94	0,486	9,8	1,6
6,55	0,539	8,2	3,2
7,62	0,654	8,6	2,8
8,04	0,723	9,0	2,4
10,33	0,856	8,3	3,1
12,58	0,994	7,9	3,5
16,74	1,395	8,3	3,1
20,20	1,696	8,1	3,3
21,74	1,697	7,8	3,6
25,14	1,882	7,4	4,0
30,46	2,240	7,3	4,1
30,60	2,156	7,0	4,4
32,14	2,443	7,6	3,8

(*) Os valores dessa coluna são as diferenças entre a percentagem real de urânio na amostra (assumida como sendo 11,4%) e a percentagem obtida em cada análise.

(**) Esse valor não foi considerado nos cálculos feitos pelo Centro de Processamento de Dados do Instituto de Energia Atômica para a obtenção da Figura VI.5.

Tabela VI.8

Resultados Obtidos em Análises de Euxenita

Método	U (%)	Média (%)
Análise por Ativação	11,35	11,41
	11,10	
	11,48	
	11,71	
Método Clássico	11,45	11,48
	11,50	

Essas diferenças entre o valor real e o valor achado foram usadas pelo Centro de Processamento de Dados do Instituto de Energia Atômica para adaptar uma curva de 2º grau a esses dados. Chamando de x a massa de amostra e y a diferença entre o valor real e o valor encontrado na análise, a melhor curva que se ajusta aos pontos (x,y) e que explica o fenômeno do "sombreamento" causado pelo urânio é dada pela equação:

$$y = 0,56679 + 0,26911 x - 0,00517 x^2$$

e se encontra na Figura VI.5, que permite visualizar o erro que pode resultar em análises de materiais ricos em urânio.

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO DO URÂNIO COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Em vista das interferências que impedem, muitas vezes, a análise instrumental do urânio, foi necessário desenvolver um método que permita a separação rápida e quantitativa desse elemento, após a ativação da amostra com nêutrons epitérmicos.

Foram aplicados dois métodos na separação do urânio: o primeiro por extração com solvente, utilizando o ácido di-etil-hexilfosfórico e o segundo por retenção do urânio, em meio sulfúrico, por resina aniônica.

VII.1 – Extração do Urânio com Ácido Di-Etil-Hexilfosfórico

Esse solvente foi usado por Becker e La Fleur⁽²⁷⁾ e Qureshi e colaboradores⁽²⁸⁾ para separar urânio de muitos elementos entre os quais algumas terras raras como lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio, galolínio e térbio que são pouco extraídos de um meio nítrico de 5 a 9 M.

O método consiste em dissolver a amostra irradiada, em ácido nítrico, reduzir o volume por aquecimento até 5 mililitros, transferir quantitativamente para um funil de separação por meio de água e ácido nítrico de tal maneira que, no final, se tenha um volume de 10 mililitros de solução 8 M em ácido nítrico. A extração é feita com 10 mililitros de solvente diluído com éter de petróleo, conforme indicado em IV.2. Agita-se durante um minuto, deixa-se decantar a fase aquosa e pipetam-se 2 mililitros da fase orgânica diretamente para um tubo de contagem. A atividade obtida deve ser multiplicada por 5, porque foi usado 1/5 da fase orgânica. Depois a atividade é comparada com a de um padrão que acompanhou a amostra na irradiação, ou então a massa de urânio da amostra é determinada pelas equações IV.3 e IV.4, se foi usado aferidor de fluxo.

Para testar o rendimento da extração, foram feitas irradiações de padrões de 1 micrograma de urânio durante 1 minuto. Esses padrões foram colocados num copo de 10 mililitros com 4 a 5 mililitros de ácido nítrico concentrado, contendo 50 microgramas de carregador de urânio. O papel do padrão foi destruído por aquecimento e a solução foi evaporada até quase a secura. A seguir foi transferida quantitativamente para um funil de separação de 125 mililitros por meio de ácido nítrico 7 M, adicionado várias vezes ao copo, em pequenos volumes, até se ter uma solução aproximadamente 8 M em ácido nítrico, num volume de, no máximo, 10 mililitros. A extração do urânio foi feita conforme

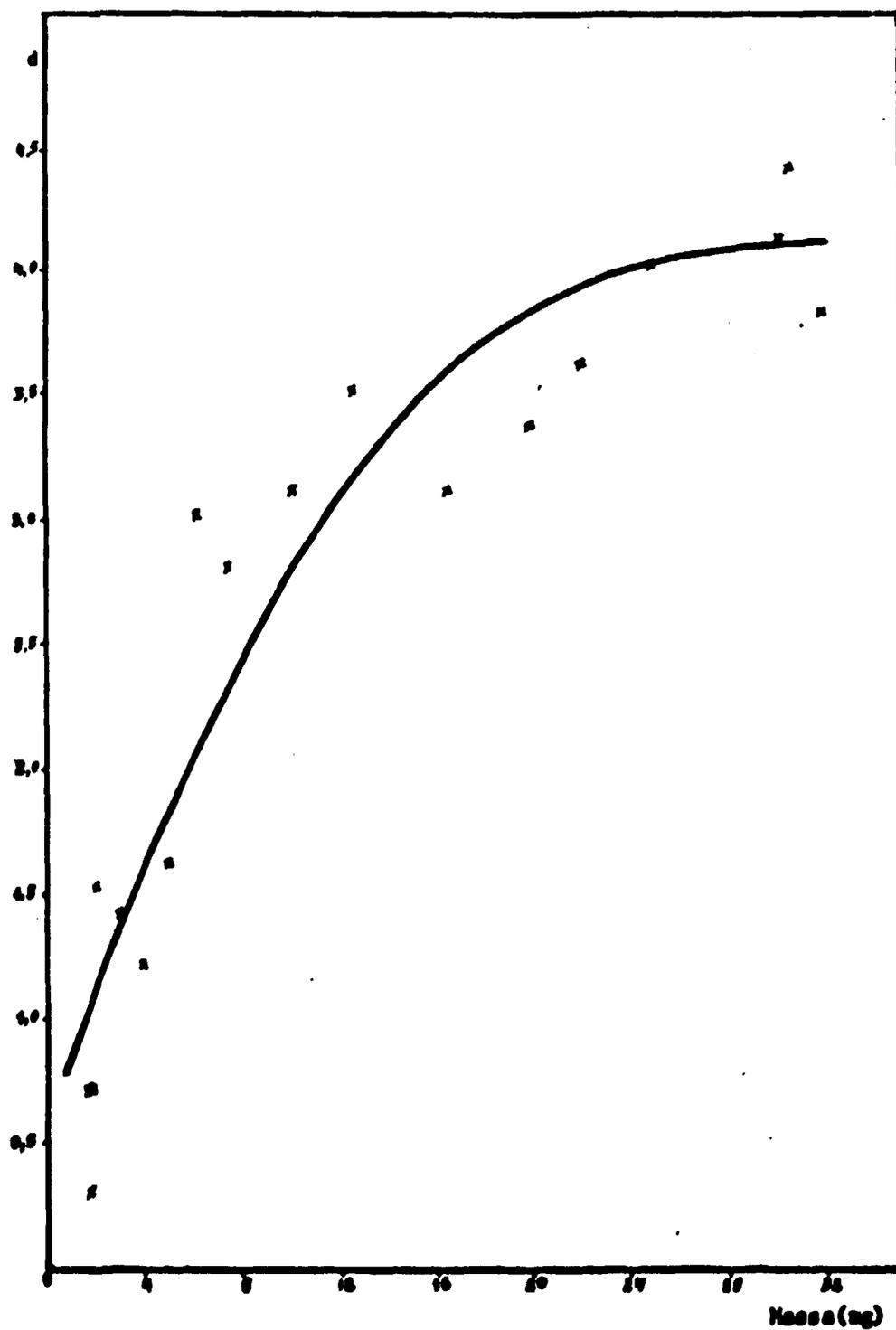


Figura VI.5 - Variação da Diferença (d) entre o Resultado Real e o Resultado obtido nas Análises de Euxenita, em Função da Massa de Amostra

indicado na descrição do método. O rendimento da separação variou de 98,5 a 101 por cento em oito determinações feitas, conforme os resultados da Tabela VII.1.

Tabela VII.1

Rendimento da Extração do Urânio de Padrões Irrradiados, com DEHPA

Padrão de U (1 µg)	Rendimento (%)
1	99,1
2	98,8
3	100,5
4	99,2
5	98,5
6	101,0
7	99,2
8	98,7

Média: 99,1 ± 0,3 onde 0,3 é o desvio padrão da média.

VII.1.1 – Verificação da Possibilidade de Aplicar o Método na Análise de Minerais

O método foi testado com a mesma amostra de minério do Morro Agostinho, analisada instrumentalmente, com um resultado de 0,016 por cento de urânio, conforme a Tabela V.4.

Foi feita uma análise prévia com 50 miligramas de amostra, 50 microgramas de carregador de urânio e fase aquosa 8 M em ácido nítrico. Para essa análise foi obtido um rendimento de 94 por cento na retenção do urânio. Por esse motivo, foi feita uma série de provas modificando alguns fatores para verificar quais as melhores condições para a extração do urânio.

Foram feitas quinze análises, usando em cada uma 50 miligramas de amostra e irradiação de 1 minuto. Imediatamente após a irradiação, cada amostra foi transferida para um cadinho de platina de 20 mililitros de capacidade, foi adicionado carregador de urânio e calcinado o plástico que continha a amostra. O material foi fundido com 1 grama de mistura de carbonato de sódio e potássio, durante cerca de 5 minutos. A massa fundida, depois de fria, foi dissolvida adicionando ácido nítrico com cuidado para evitar perda por projeção. O ácido nítrico usado na dissolução das amostras e na lavagem do cadinho foi de concentrações que variaram de 5 M até concentrado, conforme a Tabela VII.2. Foram feitos três grupos de análises: no primeiro grupo, foram adicionados 50 microgramas de urânio como carregador; no segundo, 200 microgramas e no terceiro 1 miligrama de urânio. A extração com o solvente e a contagem das amostras foram feitas conforme o método já descrito. Os rendimentos obtidos constam da Tabela VII.2.

Foi observado, centrifugando a fase aquosa, que a parte não extraída de urânio era retida na sílica. Essas variações de concentração de ácido e carregador de urânio foram estudadas para determinar quais as melhores condições de extração. Foi feita uma análise da variância dos resultados da Tabela VII.2, conforme indicado por Dixon⁽⁵⁸⁾ e resultou que, num nível de confiança de 95 por cento, a concentração do ácido e a massa de carregador adicionado não afetam os resultados, nos intervalos examinados.

Tabela VII.2

Rendimento da Extração do Urânio em Função da Concentração de Ácido Nítrico e da Massa de Carregador de Urânio

Carregador de U (μg)	Concentração de Ácido Nítrico				
	5 M (%)	7 M (%)	9 M (%)	11 M (%)	Conc. (%)
50	97,5	93,9	95,2	96,5	94,8
200	97,1	98,0	96,0	94,8	94,4
1000	95,5	97,6	96,4	93,9	95,7

Média : $95,8 \pm 0,4$ onde 0,4 é o desvio padrão da média.

A amostra de minério usado tem cerca de 50 por cento de sílica⁽⁵⁴⁾ e, em todas as análises foi usada a mesma massa de material. Surgiu então a hipótese de que o rendimento da extração poderia depender da porcentagem de sílica presente na amostra. Esta seria uma desvantagem do método, visto que a porcentagem de sílica é variável nos diversos tipos de minerais. Outro fator contra o método é o de limitar a massa de mineral a ser analisado, não só por causa da sílica, mas também porque a massa de carbonatos deveria ser aumentada se fosse usada maior massa de amostra e consequentemente o volume da fase aquosa também deveria ser aumentado para evitar uma concentração muito alta de nitratos de sódio e potássio. Além disso, existem minerais que exigem bisulfato de potássio na fusão e a introdução de outros íons na fase aquosa prejudique a extração do urânio. Outro inconveniente é que esse solvente não permite separar tório do urânio. Apesar de ser possível a determinação simultânea desses dois elementos, conforme foi demonstrado pelos resultados das Tabelas VI.5 e VI.6, podem surgir situações em que a massa de tório em relação à do urânio esteja numa proporção bem maior que 1 000 para 1 e, nessas condições, uma subtração instrumental causa erros muito grandes.

VII.1.2 – Aplicação do Método na Determinação de Urânio em Alumínio

O método foi usado na determinação de urânio em alumínio. Para testar a possibilidade dessa análise, foi preparada uma solução de alumínio metálico em ácido nítrico 8 M, numa concentração de 2 gramas de alumínio em 100 mililitros de solução. Para cada análise, foram usados 5 mililitros dessa solução.

A solução de alumínio foi colocada em um copo de 10 mililitros, foram adicionados 200 microgramas de urânio como carregador e também um padrão de 1 micrograma de urânio irradiado por 1 minuto. O processo de extração e de contagem foi o mesmo já descrito anteriormente. Foram feitas seis análises nessas condições e os resultados estão na Tabela VII.3.

Em vista dos resultados obtidos, o método foi aplicado na determinação de urânio em alumínio-28 e numa amostra de alumínio, usada para o estudo da fissão de elementos leves, pela Divisão de Física Nuclear do Instituto de Energia Atômica. As amostras de alumínio-28 foram irradiadas durante 1 minuto, enquanto que as outras foram irradiadas 10 minutos, porque só se dispunha de poucos miligramas de material. Os resultados obtidos constam da Tabela VII.4.

O tempo necessário para cada análise no caso do alumínio, é de cerca de 20 minutos, excluindo o tempo de irradiação. No caso dos minerais analisados, é de 25 a 30 minutos, porque exige fusão e dissolução da massa fundida.

O método é simples, mas envolve as limitações que já foram apresentadas. Por esse motivo, foi desenvolvido um método baseado na retenção do urânio em resina aniônica, com a vantagem de ser de aplicação mais geral.

Tabela VII.3

Rendimento da Extração de Urânio, com
Ácido Di-Etil-Hexil-Fosfórico em Presença de Alumínio

Amostras	Rendimento (%)
1	99,2
2	98,3
3	100,7
4	97,8
5	99,6
6	98,9

Média: $99,1 \pm 0,5$ onde 0,5 é o desvio padrão da média.

Tabela VII.4

Análise de Urânio em Alumínio Metálico

Amostras	Massa (mg)	U (p.p.m)
Al 2S	1	100,8
	2	101,2
	3	106,6
	4	98,3
Al (DFN)	1	5,90
	2	3,63

Al 2S – Média : $1,12 \pm 0,02^{(*)}$

Al (DFN) – Média : 1,05

(*) – Desvio padrão da média

VII.2 – Separação do Urânio, por Resina Aniônica

No desenvolvimento do método, foram aplicados os resultados das experiências de vários autores^(29,30,31) sobre o comportamento de urânio e outros elementos em resinas aniônicas. Neste trabalho, preferiu-se usar a separação do urânio em meio sulfúrico, porque, como já foi dito no Capítulo I, é um meio conveniente tanto para minerais como para substâncias orgânicas.

O método, em linhas gerais, consiste em dissolver a amostra, em presença de 0,5 miligramas de carregador de urânio, de tal maneira que fique numa solução aproximadamente 0,3 M em ácido

sulfúrico. O problema de dissolução da amostra será abordado mais detalhadamente para cada tipo de material analisado. Adiciona-se depois, à solução, hidróxido de amônio concentrado até pH 2,4 a 2,6. Nessas condições, parte do tório presente na amostra também fica retido na coluna, mas é eluído posteriormente por meio de ácido sulfúrico 0,2 M.

Nas análises foram usados cerca de 2,5 mililitros de resina, na forma sulfato. A percolação da solução da amostra pela resina foi feita por meio de vácuo, numa velocidade de 12 a 15 mililitros por minuto e, em seguida, a resina foi lavada com 30 mililitros de ácido sulfúrico 0,2 M, na mesma velocidade já mencionada. A resina foi depois transferida para um tubo de contagem e a atividade do urânio foi medida de acordo com a técnica já descrita.

A retenção e separação do urânio de samário e tório foi testada, para estas condições de trabalho, com padrões de 0,1 microgramas de urânio, 25 microgramas de samário e 25 microgramas de tório, irradiados durante 2 minutos. Logo depois da irradiação, foi feita uma contagem de 1 minuto do padrão de urânio. A seguir, os três padrões foram colocados num copo graduado de 100 mililitros, com carregadores de 0,5 miligramas de cada um dos três elementos e 1 mililitro de ácido sulfúrico concentrado. O papel dos padrões foi carbonizado por aquecimento e destruído pela adição de gotas de ácido nítrico concentrado. O ácido nítrico foi eliminado por aquecimento até desprendimento de vapores de trióxido de enxofre. A solução foi resfriada e adicionada água e 1 ou 2 gotas de solução de azul de timol e a seguir juntou-se hidróxido de amônio até pH aproximadamente 2,5. A solução, com cerca de 60 mililitros, foi percolada pela resina, conforme foi descrito acima. A contagem da resina foi feita 20 a 25 minutos depois do fim da irradiação e foi obtido um espectro de raios gama onde só apareceu o pico correspondente ao urânio-239. A atividade do urânio-239 foi comparada com a atividade do padrão, medida antes da operação química. O rendimento da separação foi sempre superior a 98 por cento conforme indicado na Tabela VII.5.

Tabela VII.5

Retenção de Urânio por Resina Aniônica na Forma Sulfato

Amostras	Retenção de U (%)
1	98,7
2	99,8
3	99,3
4	98,1
5	99,0
6	98,3

Média: $99,2 \pm 0,3$ onde 0,3 é o desvio padrão da média.

VII.3 – Aplicações

VII.3.1 – Aplicação do Método na Análise de Minerais

Para testar a possibilidade de aplicar o método à determinação de urânio em minerais, foram analisados alguns padrões fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica e pelo "U. S. Geological Survey".

O ataque do material, depois de irradiado, foi feito por fusão com 2 gramas de fluoreto de potássio, em presença de 0,5 miligramas de urânio, em cadinho de platina com tampa. Depois dessa

fusão, foram adicionados 1,2 mililitros de ácido sulfúrico concentrado e a mistura foi aquecida para eliminar o fluoreto de silício e ácido fluorídrico formados. Ao mesmo tempo, houve formação de bisulfato de potássio o que permitiu uma segunda fusão do material. Quase todos os minerais são decompostos por esse tipo de ataque.

A massa fundida foi resfriada rapidamente, foram adicionados cerca de 5 mililitros de água e foi feito um aquecimento em chama direta para destacar o material sólido das paredes do cadinho. A parte sólida e o líquido foram transferidos para um copo graduado de 100 mililitros e o cadinho foi lavado quatro ou cinco vezes com porções de 5 mililitros de água quente que também foi transferida para o copo.

A mistura foi aquecida até dissolução completa do material, foram adicionadas algumas gotas da solução de permanganato de potássio até coloração rósea permanente e, em seguida, alguns cristais de tiouréia.

Com isso, o manganês, que é um elemento muito difundido em minerais, ficou reduzido a manganês-II e não foi retido na resina. Foi escolhida a tiouréia nessa redução, porque não afeta o urânio e tem a propriedade de formar complexos de carga positiva com alguns elementos, segundo Abrão⁽⁵⁹⁾, evitando que esses elementos, se presentes na amostra, sejam retidos pela resina aniônica. Depois disso, foi adicionado azul de timol e hidróxido de amônio à solução e foi seguido o método descrito anteriormente.

Os resultados obtidos para oito tipos de amostras se encontram na Tabela VII.6 (minerais padrões fornecidos pelo "U. S. Geological Survey"), Tabela VII.7 (minerais padrões fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica) e Tabela VII.8 (amostras de minerais enviadas pela Agência Internacional de Energia Atômica a vários laboratórios internacionais para comparação dos resultados).

Além de terem sido repetidas as análises de Andesita, Uraninita, Torbernita e amostras 52, 56 e 61, já analisadas instrumentalmente (Tabelas V.2, V.3 e V.6), o método também foi aplicado à análise de Diabase e de Dunita. A análise de Diabase por método instrumental deu um resultado muito alto para urânio, talvez por interferência de manganês, porque a amostra contém 0,15% desse elemento. A análise de Dunita não pode ser realizada instrumentalmente por causa da complexidade do espectro de raios gama e do baixo teor de urânio nessa amostra.

Em todas essas análises, o tempo de irradiação das amostras foi de 10 minutos e o tempo de contagem foi de 1,4 ou 10 minutos, dependendo da atividade obtida. O tempo gasto na separação química do urânio foi de 45 a 50 minutos.

VII.3.2 – Aplicação do Método na Análise de Sais de Tório

O controle do teor de urânio em oxicarbonato de tório, procedente da Administração e Produção de Monazita, feito pelo Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, é importante, porque, se a concentração do urânio for superior a 20 partes por milhão, o urânio deve ser recuperado no processo de purificação e transformação em oxalato de tório. Em vista disso, procurou-se adaptar o método proposto neste trabalho, à determinação de urânio em tório e verificar até que nível de concentração de urânio é possível sua aplicação, visto que este método apresenta características de simplicidade e rapidez, podendo ser mais uma contribuição ao problema de determinação de urânio em tório.

Conforme foi visto em VII.2, o uso de resina aniônica na forma sulfato permite uma boa separação do urânio de tório e de terras raras (samário). Diante desse resultado, procurou-se adaptar o método à determinação de urânio, no nível de partes por milhão, em sais de tório. Como, neste caso, e desproporção entre as massas de urânio e tório é muito grande, foram feitos alguns testes para verificar se, nessas condições, o próprio tório não funciona como eluente do urânio.

Tabela VII.6

Análise de Minerais Padrões, Fornecidos pelo "U.S. Geological Survey",
com Separação Química do Urânio

Amostras	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média $\pm \sigma^{(*)}$ (p.p.m)	Resultados de Outros Autores ^(**) (p.p.m)
W-1 Diabase	148,9	0,53	0,56 \pm 0,03	0,54 \pm 0,85 ^(***) Valor Médio: 0,58
	106,5	0,63		
	97,8	0,59		
	149,7	0,58		
	112,3	0,46		
	108,2	0,61		
AGV-1 Andesita	100,4	2,06	1,96 \pm 0,04	1,40 \pm 2,18 ^(***) Valor Médio: 1,94
	105,0	1,99		
	102,1	1,97		
	105,5	1,88		
	94,7	2,05		
	95,2	1,83		
DTS-1 Dunita	207,8	0,0035	0,0040 \pm 0,0004	0,003 \pm 0,004 ^(***) Valor Médio: 0,0037
	259,6	0,0044		
	214,2	0,0050		
	216,2	0,0046		
	203,0	0,0028		
	211,1	0,0035		

(*) Desvio Padrão da Média

(**) Flanagan, F.J. - U.S. Geological Survey Standards - II - First Compilation of Data for the New U.S.G.S.Rocks - Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 81 (1969)

(***) Steinhilber, E., D. Brune - Determination of Uranium in Rocks by Instrumental Activation Analysis Using Epithermal Neutrons, Talanta, **16**, 1326 (1969).

Tabela VII.7

Análise de Minérios Padrões, Fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica, com Separação Química do Urânio

Amostras	Massa (mg)	U (%)	Média $\pm \sigma^{(*)}$ (%)	Resultados A.I.E.A. (%)
Uraninita (Austrália)	37,97	0,331	0,321 \pm 0,005	0,318
	23,05	0,337		
	18,93	0,309		
	28,50	0,306		
	29,76	0,316		
24,34	0,331			
Torbernita (Austrália)	35,41	0,421	0,407 \pm 0,004	0,400
	21,55	0,413		
	29,92	0,419		
	31,10	0,382		
	32,21	0,401		
28,75	0,407			

(*) Desvio Padrão da Média.

Tabela VII.8

Análise de Minerais Fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica, com Separação Química do Urânio

Amostras	Massa (mg)	U (p.p.m)	Média $\pm \sigma^{(*)}$ (p.p.m)
52	130,26	4,41	4,36 \pm 0,04
	95,25	4,44	
	111,30	4,27	
	111,68	4,31	
56	68,26	3,47	3,45 \pm 0,03
	47,18	3,48	
	69,30	3,36	
	51,55	3,48	
61	53,20	105,1	112 \pm 3
	40,56	110,2	
	52,50	111,7	
	50,75	118,9	

(*) Desvio Padrão da Média.

Para essa finalidade, foram colocadas quantidades crescentes de oxalato de tório em copos de 25 mililitros e a cada um foram adicionados 0,5 miligramas de urânio como carregador e 1,5 mililitros de ácido sulfúrico concentrado. Os copos contendo essas misturas foram aquecidos até desprendimento de trióxido de enxofre, para transformar o oxalato de tório em sulfato.

A seguir foram irradiados padrões de 1 micrograma de urânio durante 1 minuto e foi medida a atividade do urânio-239, logo após a irradiação.

Cada padrão foi adicionado a um copo contendo o sulfato de tório previamente preparado e o papel do padrão foi destruído por aquecimento pela adição de gotas de ácido nítrico concentrado e o aquecimento foi mantido até eliminação desse ácido. A solução foi resfriada e transferida para um copo graduado de 100 mililitros, pela adição de quatro porções de cerca de 10 mililitros de água quente e depois foi aquecida até dissolução completa do sulfato de tório. Nestas provas também se adotou o procedimento de adicionar permanganato de potássio e reduzir o manganês com tiouréia porque não se sabia se os sais de tório a analisar continham esse elemento, como impureza. Foi adicionado hidróxido de amônio concentrado à solução até pH aproximadamente 2,5. O volume da solução foi levado a cerca de 80 mililitros e foi percolado pela resina com a mesma velocidade adotada anteriormente mas, neste caso, como havia excesso de tório na lavagem da resina foram usados 50 mililitros de ácido sulfúrico 0,2 M.

Foram feitos alguns testes com maior velocidade de percolação (20 a 25 mililitros por minuto) da solução e também da solução de lavagem, mas o rendimento da retenção do urânio caiu para 90 a 93 por cento. Os resultados obtidos com percolação de 12 a 15 mililitros por minuto constam de Tabela VII.9. Esses resultados foram calculados por comparação da atividade da resina com a atividade do padrão de urânio medida antes da separação química.

Tabela VII.9

Retenção de Urânio em Resina Aniônica na Forma Sulfato, em Presença de Quantidades Crescentes de Tório

Tório (mg)	Retenção de U (%)
40	98,2
40	97,1
60	98,0
80	98,6
100	97,9
200	98,5
250	97,4
300	96,3
400	96,8

Média: 97,6 ± 0,3 onde 0,3 é o desvio padrão de média.

Em vista dos resultados obtidos, foi feita uma irradiação durante 10 minutos, de 10 miligramas de oxalato de tório, de dois padrões de 0,01 microgramas de urânio e um padrão de 25 microgramas de tório para o caso de ser necessária uma subtração de espectros.

O oxalato de tório, um padrão de urânio e 0,5 miligramas de carregador de urânio foram tratados com 1,5 mililitros de ácido sulfúrico concentrado e foi seguido o método já descrito. O padrão

de 25 microgramas de tório e o outro padrão de urânio foram colocados em tubos de contagem e as atividades foram medidas e registradas pouco antes de terminar a operação química da amostra. O espectro do tório-233 foi guardado na metade da memória do analisador para o caso de uma eventual subtração de espectros.

Ao medir a atividade da resina, verificou-se que ainda havia permanecido muito tório e, além do tório, apareceu uma interferência estranha que depois foi indentificada como sendo do protoactínio-233, descendente do tório-233 por emissão de partículas beta. O espectro de raios gama do protoactínio-233 apresenta picos na zona de energias de 75 keV e de 87 keV, constituindo assim uma séria interferência no espectro do urânio-239. Mesmo que todo o tório possa ser eluído da resina, a presença do protoactínio-233 interfere na determinação do urânio, principalmente quando o teor deste elemento em sais de tório, é muito baixo. Na Figura VII.1 se encontram os espectros do urânio-239, e protoactínio-233 e também o espectro complexo obtido na contagem de resina que contém só esses dois radioisótopos.

O problema mais importante tornou-se então a eliminação do protoactínio-233 porque a presença desse radioisótopo torna inútil a técnica de subtração do espectro de raios gama do tório-233. Foi necessário modificar a lavagem da resina, introduzindo-se além do ácido sulfúrico 0,2 M, uma lavagem com ácido clorídrico 10 M para eliminar o resto do tório e uma lavagem com uma solução 9 M em ácido clorídrico e 1 M em ácido fluorídrico⁽⁶⁰⁾.

Em virtude dessa modificação, foi preciso verificar o rendimento da retenção do urânio pela resina, nessas novas condições.

Foram então repetidos os testes de retenção de urânio, em presença de massas crescentes de tório, seguindo o método já indicado, mas com a seguinte modificação na lavagem da resina: 1º) percolação de 50 mililitros de ácido sulfúrico 0,2 M até o nível do líquido ficar exatamente na altura da resina; 2º) percolação de 20 mililitros de ácido clorídrico 10 M; 3º) percolação de 20 mililitros de solução contendo ácido clorídrico 9 M e ácido fluorídrico 1 M.

A velocidade de percolação dessas soluções foi mantida de 13 a 15 mililitros por minuto. Os resultados obtidos nessa nova série de provas estão na Tabela VII.10. A retenção de urânio diminuiu em relação aos valores da Tabela VII.9, mas é reprodutível e pode ser considerada satisfatória, principalmente no caso de análise de traços.

Tabela VII.10

Retenção de Urânio em Resina Aniônica na Forma Sulfato,
em Presença de Quantidades Crescentes de Tório,
Depois de Modificadas as Condições de
Lavagem da Resina

Tório (mg)	Retenção de U (%)
50	95,8
100	96,2
150	94,3
200	95,7
250	94,2
300	95,0
400	94,6

Média: 95,1 ± 0,3 onde 0,3 é o desvio padrão da média.

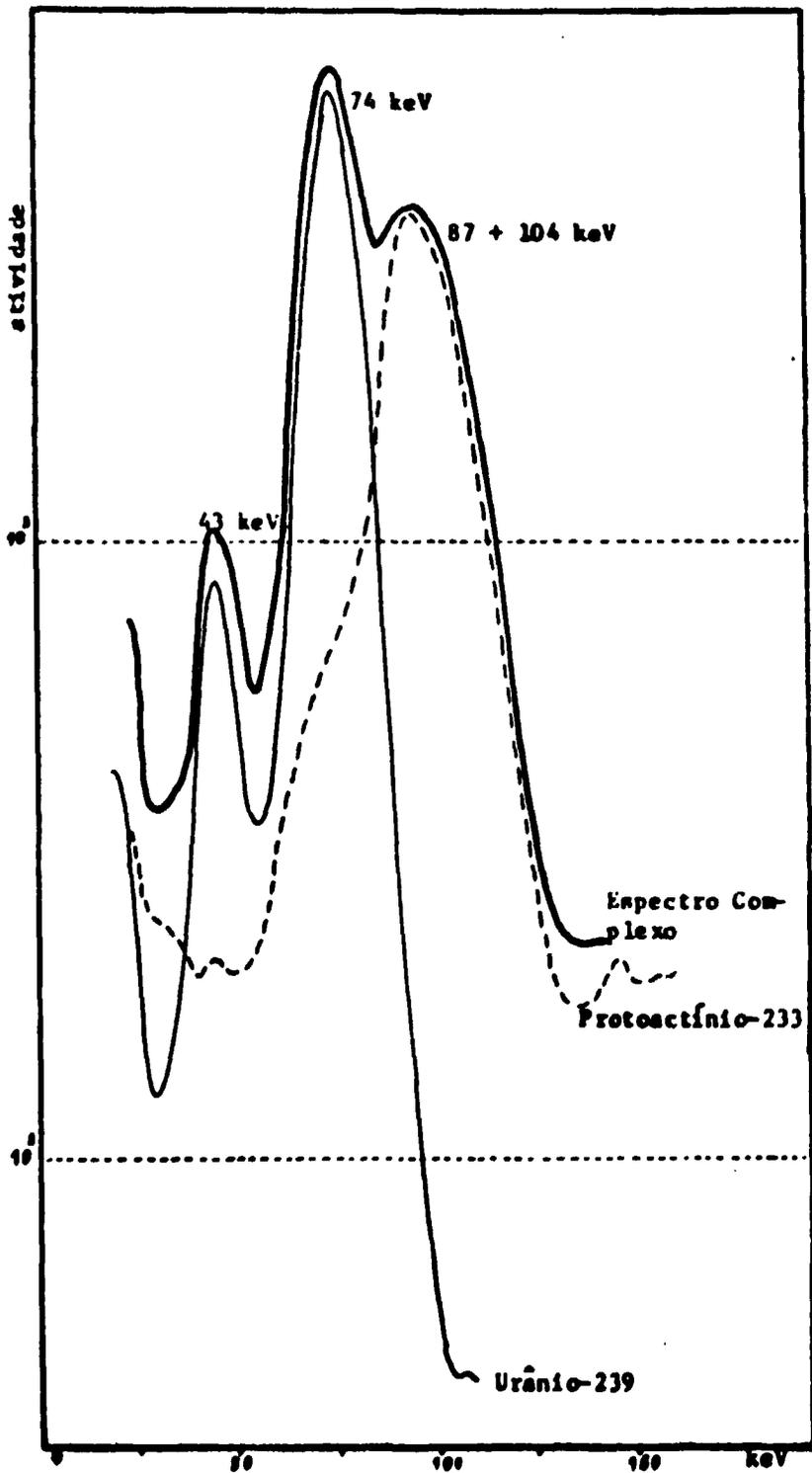


Figura VII.1 - Interferência de Protoactínio-233 no Espectro do Urânio-239.

Para verificar a eficiência desse novo tipo de lavagem da resina, foi feita uma prova com 10 miligramas de tório irradiados durante 10 minutos. A técnica adotada foi a mesma já descrita anteriormente, com a diferença da lavagem da resina, na parte final da operação.

Na contagem da atividade da resina, observou-se que o protoactínio-233 tinha sido completamente eliminado, mas uma comparação com a atividade de um padrão de 25 microgramas de tório indicou que cerca de 10 microgramas desse elemento ainda tinham sido retidos na resina. Para tornar mais fácil a subtração do espectro de raios gama do tório-233 e diminuir os erros que decorrem dessa operação, resolveu-se adotar a técnica de diluir o sal de tório irradiado com o mesmo sal inativo, na proporção de 1 para 10, em massa, desde que o total não ultrapasse 400 miligramas de tório que foi o limite estudado, conforme a Tabela VII.10.

A ausência de protoactínio-233 foi comprovada por uma medida da atividade da resina depois de 24 horas de decaimento do tório-233. A atividade de protoactínio-233 na resina, comparada com a atividade desse radioisótopo no padrão de 25 microgramas de tório, indicou que o protoactínio formado provinha do decaimento do tório-233 que tinha sido retido pela resina.

O método foi aplicado à análise das seguintes amostras: 1) oxicarbonato de tório, fornecido ao Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica pela Administração e Produção da Monazita, 2) solução de oxicarbonato de tório em ácido clorídrico, 3) oxalato de tório obtido por purificação do oxicarbonato, 4) oxalato de tório do ítem anterior, purificado por retenção do urânio em resina aniônica.

Análise de Oxicarbonato de Tório – Foram feitas quatro análises, usando-se em cada uma 20 miligramas de amostra e irradiação de 2 minutos. Cada amostra foi irradiada com padrões de 0,1 microgramas de urânio e 25 microgramas de tório.

As amostras de oxicarbonato de tório foram pesadas em papel de filtro quantitativo (aproximadamente 4 centímetros quadrados). O papel de filtro foi dobrado várias vezes e introduzido em envelope de polietileno. No caso dessas amostras, foi adotado esse tipo de embalagem, porque, o papel de filtro e o material irradiado são facilmente atacados pelo ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados. Observou-se que a destruição dos envelopes de polietileno, nessas condições, é muito mais demorada.

Antes da irradiação, 180 miligramas de oxicarbonato de tório, 0,5 miligramas de urânio e 1,5 mililitros de ácido sulfúrico foram colocados num copo de 25 mililitros. Logo depois da irradiação, a amostra foi colocada nessa solução e foi seguido o método indicado para a análise de sais de tório.

O tempo gasto na separação química do urânio variou de 45 a 50 minutos e o tempo de contagem da resina foi de 4 minutos. As contagens dos padrões de urânio e de tório foram feitas antes de terminar a operação química de modo que o tempo total de uma análise é cerca de uma hora.

O tório retido na resina, nessas análises, variou de 0,5 a 2 microgramas calculado pela atividade do tório-233; na realidade, ficaram retidas 5 a 20 microgramas, porque a amostra irradiada foi diluída 10 vezes com oxicarbonato de tório não ativado. Os resultados obtidos nessas análises estão na Tabela VII.11.

Análise de Oxicarbonato de Tório em Solução – Foi analisada uma solução de cloreto de tório, preparada pela dissolução de oxicarbonato de tório em ácido clorídrico, numa concentração de 200 miligramas de oxicarbonato de tório por mililitro. Para evitar a atividade do cloro-38 de 37 minutos de meia-vida, o cloreto de tório foi transformado em nitrato, por evaporação de uma alíquota da solução original e adição de ácido nítrico concentrado repetidas vezes, evaporando-se o excesso de ácido cada vez. O resíduo foi dissolvido em água e a solução final tinha uma concentração correspondente a 182 miligramas de oxicarbonato de tório por mililitro.

Tabela VII.11

Resultados de Análises de Oxicarbonato de Tório

Amostras (mg)	U Achado (μg)	U Achado (p.p.m)	Th Total Retido (μg)
20	0,212	10,8	5
20	0,199	9,9	9
20	0,206	10,3	18
20	0,203	10,1	12

Média: $10,2 \pm 0,2$ p.p.m. de Urânio; onde 0,2 é o desvio padrão da média.

Dessa solução foram tiradas sete alíquotas de 0,5 mililitros que foram introduzidas em ampolas de quartzo previamente lavadas com ácido nítrico, água destilada e secadas em estufa.

Adicionaram-se massas crescentes de urânio a cinco dessas ampolas. Como essas amostras foram preparadas antes da execução das análises correspondentes à Tabela VII.11, não se sabia qual seria a variação de massas de urânio mais conveniente nessa série de adições, por isso a escolha foi feita dentro de um intervalo relativamente grande.

Antes da irradiação, foram preparados sete copos de 25 mililitros, contendo cada um 300 miligramas de oxicarbonato de tório, 0,5 miligramas de urânio e 1,5 mililitros de ácido sulfúrico concentrado.

As ampolas foram seladas e irradiadas, uma de cada vez, com padrões de 1 micrograma de urânio e 100 microgramas de tório durante 1 minuto. Logo depois da irradiação, cada ampola foi quebrada e a solução foi retirada por meio de uma micropipeta de 0,5 mililitros. A ampola foi lavada com ácido nítrico 5 M por meio dessa mesma micropipeta. A solução e o ácido nítrico usado na lavagem da ampola foram colocados num dos copos previamente preparados. A partir desse ponto, foi seguido o método já indicado. Os resultados obtidos nessa série de análises estão na Tabela VII.12.

Tabela VII.12

Resultados de Análise de Oxicarbonato de Tório em Solução Nítrica

Amostras (mg)	U Colocado (μg)	U Achado (μg)	U na Amostra (*) (μg)	U na Amostra (p.p.m)	Th Total Retido (μg)
91	—	0,851	0,851	9,3	28
91	—	0,935	0,935	10,3	15
91	0,04	0,924	0,884	9,7	44
91	0,1	0,980	0,880	9,7	10
91	0,4	1,375	0,975	10,7	53
91	0,6	1,463	0,863	9,5	25
91	1,0	1,902	0,902	9,9	33

Média: $9,9 \pm 0,2$ p.p.m de Urânio onde 0,2 é o desvio padrão da média.

(*) U na amostra = U Achado - U Colocado.

Análise de Oxalato de Tório As análises de oxalato de tório foram executadas do mesmo modo que as análises de oxicarbonato de tório sólido. Nessas análises foram usados 20 miligramas de amostra e irradiações de 10 minutos. As irradiações foram acompanhadas de padrões de 0,1 microgramas de urânio, 25 microgramas de tório e padrões de quantidades crescentes de urânio, de 0,01 a 0,10 microgramas.

Foram feitas quatro análises sem adição de urânio e sete análises com adição dos padrões mencionados, irradiados simultaneamente com a amostra.

Em duas das análises feitas sem adição de urânio, foram usados 40 miligramas de amostra que, depois da irradiação foram adicionadas a 360 miligramas de oxalato de tório para diminuir a atividade específica do tório-233. Como nessas duas análises foi usado o dobro da massa usada nas demais, tinha-se 23 minutos (uma meia-vida do urânio-239) de vantagem, em atividade, em relação às outras duas. Adotou-se então uma percolação e lavagem da resina mais lenta (8 a 10 mililitros por minuto). Como resultado, observou-se que a retenção de tório foi bem menor. O espectro de raios gama obtido na análise dessas duas amostras foi examinado com o cintilômetro de NaI(Tl) e com o contador de estado sólido de Ge-Li. Esses espectros estão representados nas Figuras VII.2, VII.3 e VII.4. Nas Figuras VII.5 e VII.6 encontram-se os espectros obtidos com cristal de NaI e com contador de Ge-Li num caso em que a massa de tório retida foi bem maior. Os resultados das onze análises constam da Tabela VII.13.

Tabela VII.13

Resultados de Análises de Oxalato de Tório

Amostras	Massa (mg)	U Colocado (μ g)	U Achado (μ g)	U na Amostra (μ g)	U na Amostra (p.p.m)	Th Total Retido (μ g)
1	20	—	0,055	0,055	2,8	7
2	20	—	0,041 (0,028)	0,041 (0,028)	2,0 (1,4)	13
3	40	—	0,101 (0,076)	0,101 (0,076)	2,5 (1,9)	0,7
4	40	—	0,096 (0,074) (0,096)*	0,096 (0,074) (0,096)*	2,4 (1,8) (2,4)*	0,2
5	20	0,01	0,053	0,043	2,2	26
6	20	0,02	0,067	0,047	2,3	3,5
7	20	0,04	0,078	0,036	1,8	7,6
8	20	0,05	0,093	0,043	2,1	3
9	20	0,06	0,102	0,042	2,1	19
10	20	0,08	0,117	0,037	1,8	2
11	20	0,10	0,138	0,038	1,9	2,3

Média (total): $2,2 \pm 0,1$ p.p.m. de Urânio. (Só dos resultados com detector de NaI(Tl)).

Média (sem adição): $2,4 \pm 0,2$ p.p.m. de Urânio. (Só dos resultados com detector de NaI(Tl)).

Os resultados que estão entre parenteses foram obtidos com detector de Ge-Li.

(*) - Resultados obtidos com a aplicação da técnica de suavização ("smoothing") de curva.

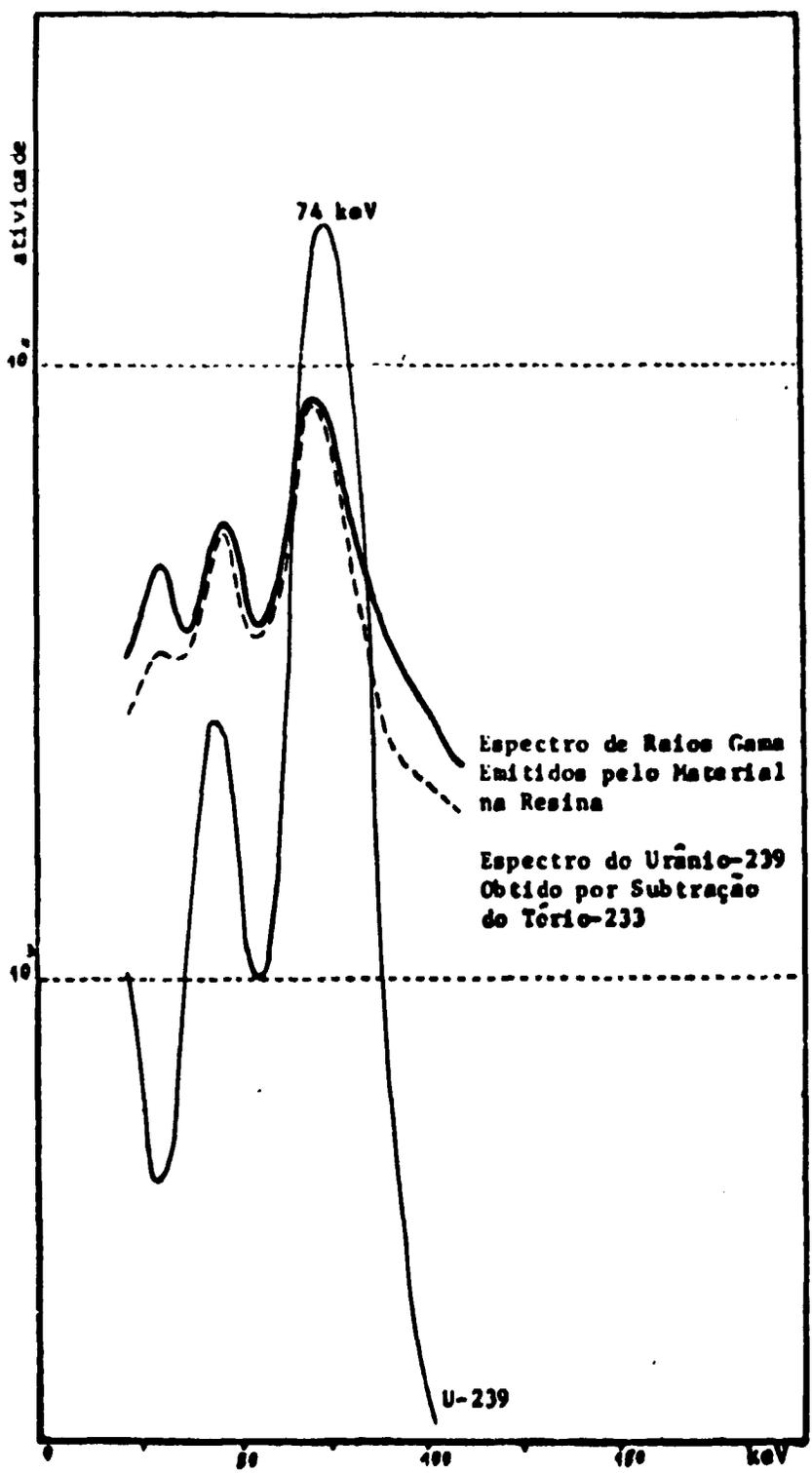


Figura VII.2 - Espectro de Raios Gama obtido com Cristal de NaI, na Contagem da Resina na Análise 4 da Tabela VII.13.

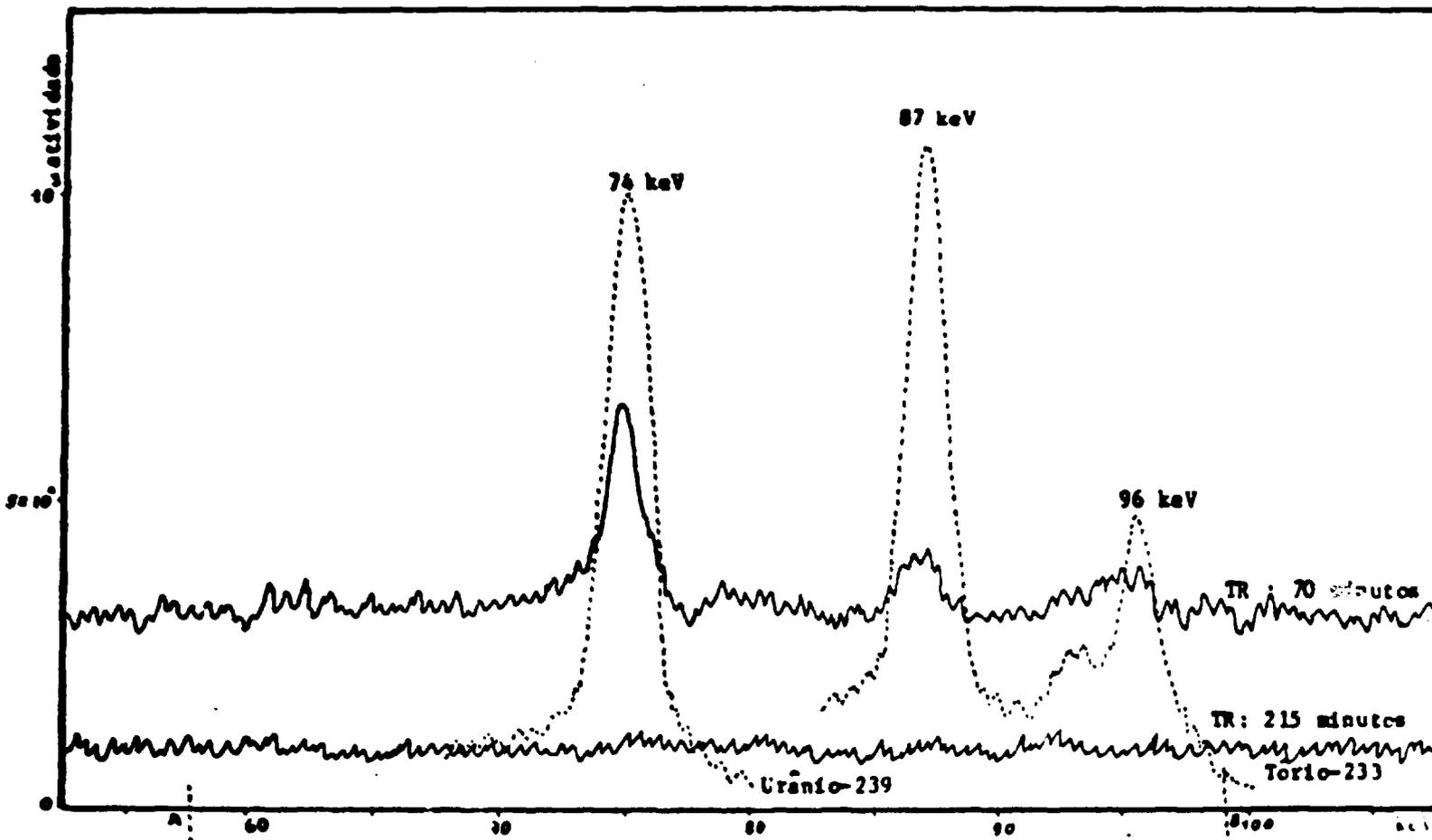


Figura VII.3 - Espectro de Raios Gama obtido no Detector de Ge-Li para a Análise 3 da Tabela VII.13.

AB - Intervalo de Integração no Detector de NaI

TR - Tempo Decorrido entre o Fim da Irradiação e o Tempo Médio da Contagem

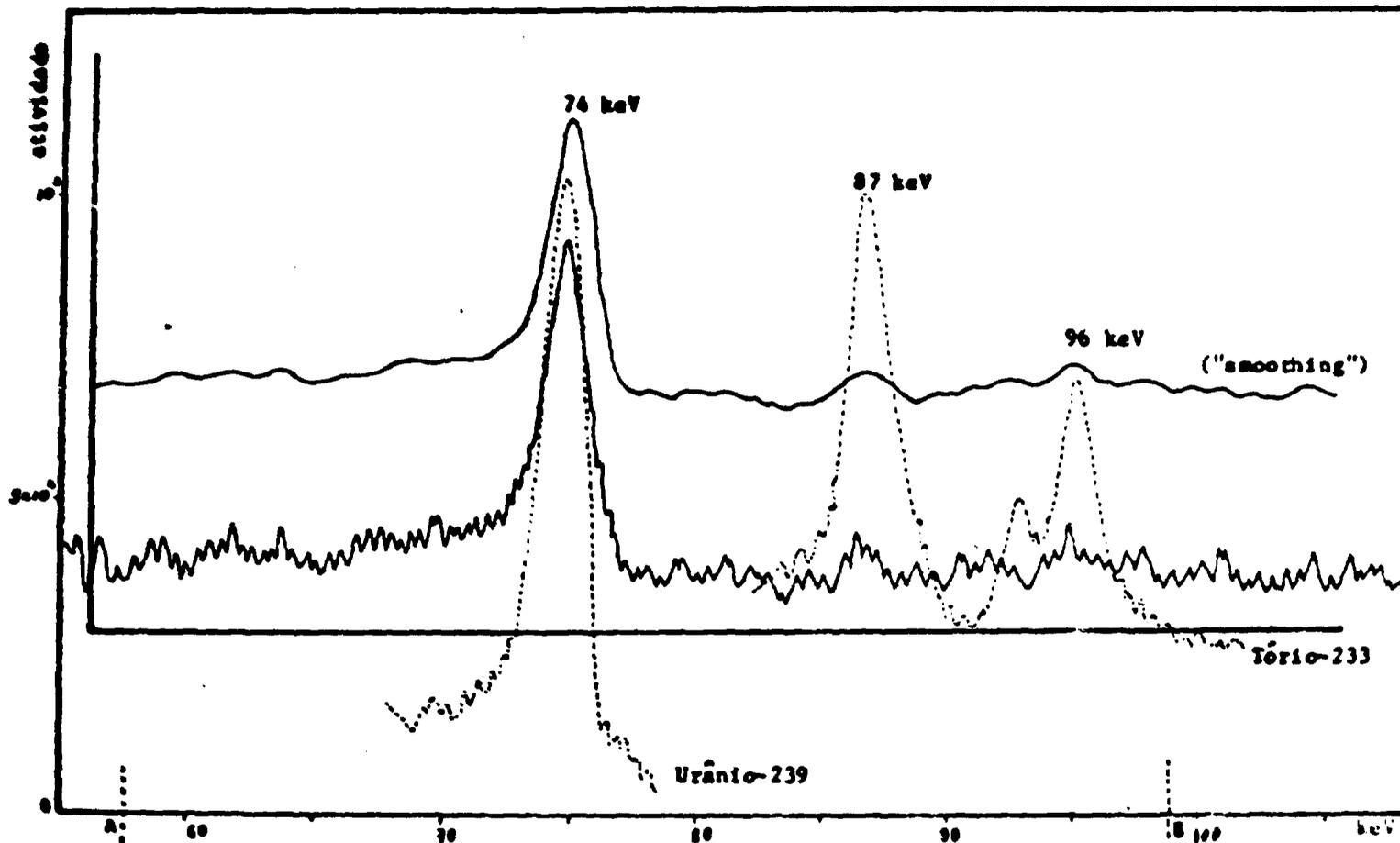


Figura VII.4 -- Espectro de Raios Gama obtido no Detector de Ce-Li para a Análise 4 da Tabela VII.13.

AB - Intervalo de Integração no Detector de NaI

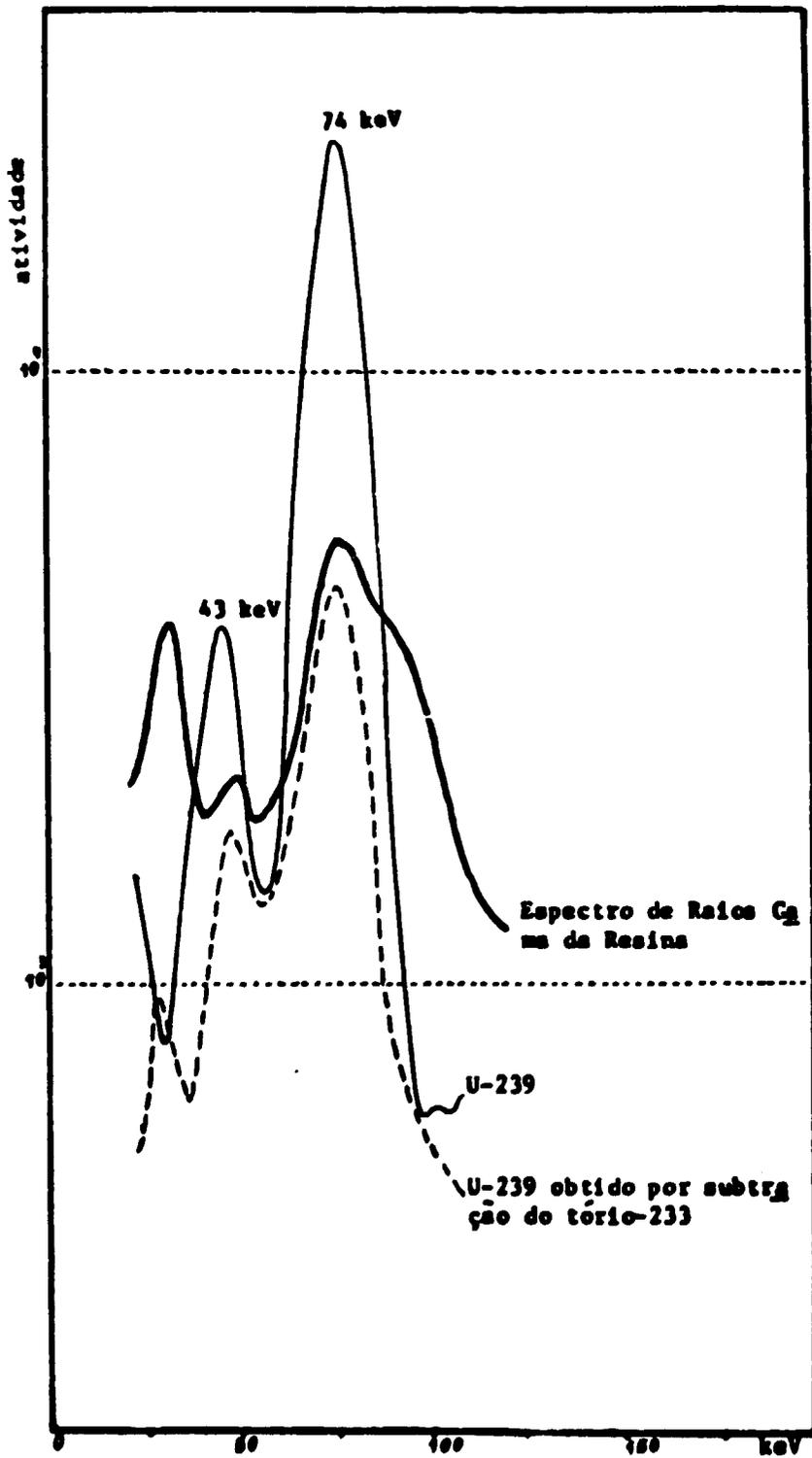


Figura VII.5 - Espectro de Raios Gama obtido com Cristal de NaI, para a Resina de Análise 2 da Tabela VII.13.

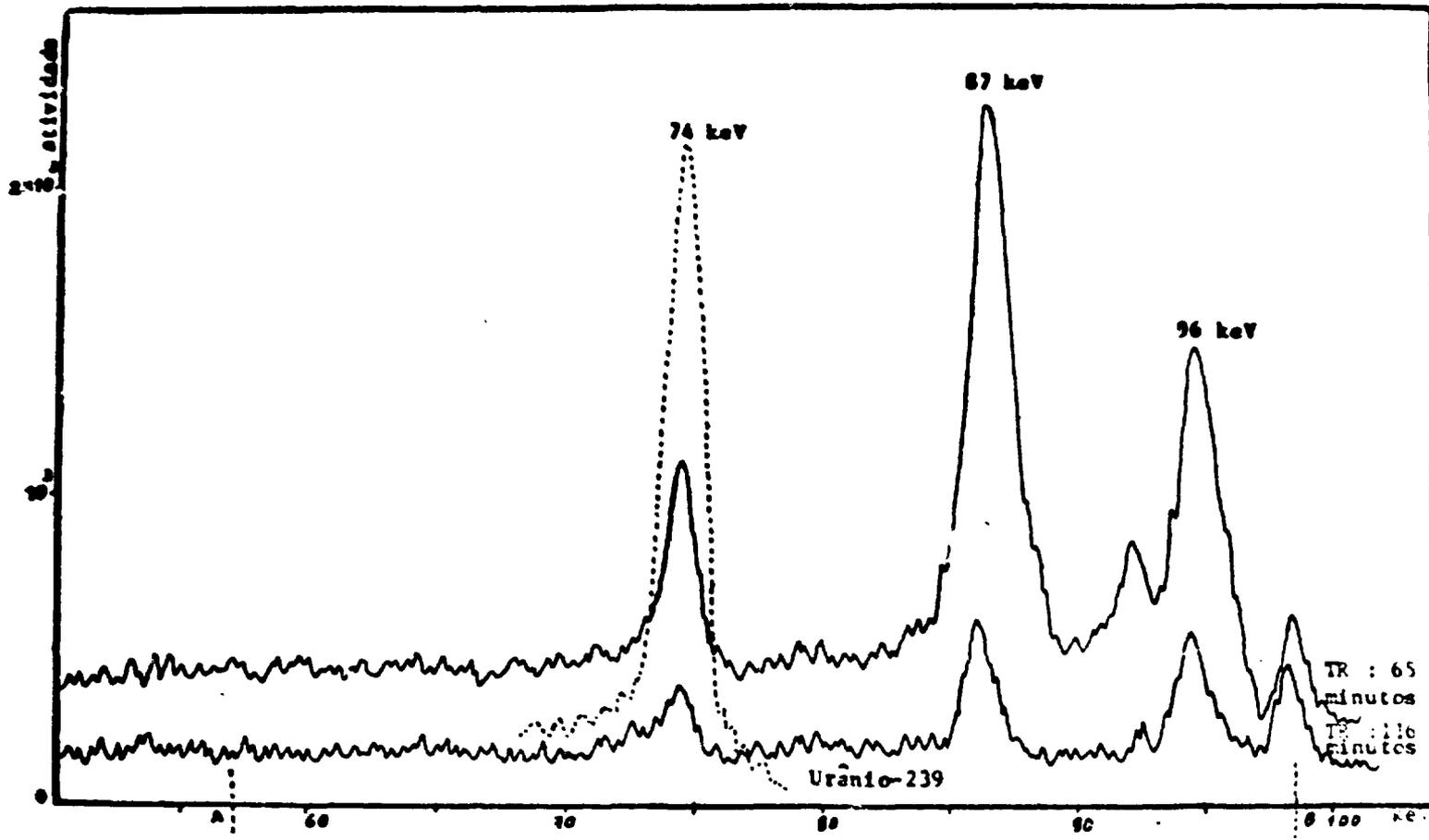


Figura VII.6 – Espectro de Raios Gama obtido no Detector de Ge-Li para a Análise 2 da Tabela VII.13.

AB – Intervalo de Integração no Detector de NaI

TR – Tempo Decorrido entre o Fim da Irradiação e o Tempo Médio da Contagem

A resina, quando foi usado o contador de Ge-Li na detecção dos raios gama, foi transferida para uma garrafinha com capacidade de 25 mililitros e cerca de 3 centímetros de diâmetro. Para evitar erros de contagem que podem decorrer da diferença de geometria entre padrão e amostra, os papéis de filtro contendo os padrões foram introduzidos em garrafinhas iguais às mencionadas, com 2,5 mililitros de ácido nítrico 5 M.

Na primeira análise feita no detector de Ge-Li, o resultado não concordou com o obtido no detector de NaI(Tl), porque tanto a resina como o padrão de urânio foram colocados em tubos de polietileno para a determinação da atividade. Nas outras duas análises, em que as condições de geometria, nas contagens de amostras e padrões, foram melhores, os resultados foram mais concordantes, conforme pode ser visto na Tabela VII.13.

Numa das análises, adotou-se a técnica de suavizar o espectro ("smoothing"), porque as contagens do detector de Ge-Li são muito baixas e irregulares nos canais que limitam o intervalo em que se localiza o pico de raios gama em estudo. Esse fato pode prejudicar o cálculo da área do trapézio, dando como consequência, resultados diferentes do resultado esperado.

A suavização de espectros é feita por meio de um dispositivo do analisador e consiste no seguinte: a contagem acumulada no canal i é multiplicada por 2, somada com as contagens dos canais $i-1$ e $i+1$ e o total dividido por 4. O resultado dessa operação substitue automaticamente o valor da contagem que tinha sido acumulada no canal i . Esta técnica pode ser repetida o número de vezes que se desejar até obter um espectro que se julgue suficientemente regular para os cálculos que serão feitos posteriormente. Na análise em que se adotou essa técnica, a operação de suavização foi feita quatro vezes e pode-se ver, na Tabela VII.13, que o resultado se tornou mais próximo do resultado obtido com o detector de NaI(Tl).

Análise de Oxalato de Tório Purificado – Para verificar se o método se aplica a sais de tório com menor teor de urânio, foram purificados 10 gramas de oxalato de tório cuja análise deu cerca de 2 partes por milhão de urânio.

A purificação foi feita transformando-se 10 gramas de oxalato de tório em sulfato por meio de 6 mililitros de ácido sulfúrico concentrado, a quente, e o sulfato de tório obtido foi dissolvido em 400 mililitros de água. A essa solução foi adicionado hidróxido de amônio até pH 2,5 e depois foi percolada através de 3 mililitros de resina aniônica na forma sulfato.

O efluente foi transferido para um copo de 600 mililitros e aquecido até ebulição. Foi adicionado ácido oxálico a essa solução até precipitação completa do oxalato de tório. Depois de decantado, o precipitado foi lavado duas vezes com 50 mililitros de água quente e centrifugado depois de cada lavagem. Em seguida, foi secado em estufa durante 24 horas.

Foram feitas nove análises desse material, sendo três sem adição de urânio e seis com adição de massas crescentes de urânio, conforme foi feito na série anterior de análises. Neste caso, as irradiações foram de 10 minutos, foram usados 40 miligramas de amostra que depois foram adicionadas a 360 miligramas de oxalato de tório para diluir a atividade do tório-233.

Verificou-se pelos resultados obtidos, que constam da Tabela VII.14, que não foi obtida uma boa purificação, provavelmente por ter sido usada muito pouca resina na retenção do urânio, contido num volume relativamente grande de solução. A desproporção entre massas de tório e urânio foi muito maior que as consideradas nas análises, onde sempre foi usado carregador para o urânio.

Interpretação dos Resultados Obtidos em Análises de Sais de Tório – Aos grupos de resultados obtidos com adição de massa conhecida de urânio à amostra, foi aplicado o método dos mínimos quadrados⁽⁵²⁾ para verificar a linearidade entre massa adicionada e massa achada.

Tabela VII.14

Resultados de Análises de Oxalato de Tório Purificado

Amostras (mg)	U colocado (μg)	U achado (μg)	U na Amostra (μg)	U na Amostra (p.p.m)	Th Total Retido (μg)
40	—	0,008	0,008	0,20	10
40	—	0,007	0,007	0,29	6
40	—	0,012	0,012	0,30	21
40	0,01	0,020	0,010	0,25	4
40	0,02	0,026	0,006	0,15	11
40	0,04	0,045	0,005	0,12	5
40	0,06	0,062	0,002	0,05	23
40	0,08	0,085	0,005	0,12	2
40	0,10	0,106	0,006	0,15	7

Média (total) : $0,18 \pm 0,03$ p.p.m. de Urânio.

Média (sem adição) : $0,26 \pm 0,06$ p.p.m. de Urânio.

Designando por x a massa de urânio adicionada e por y a massa de urânio achada na análise, foram obtidas três equações para a reta $y = a + bx$.

Para os cinco resultados da Tabela VII.12, obteve-se a equação:

$$y = 0,8970 + 1,0088 x \quad (\text{VII.1})$$

Para os sete resultados da Tabela VII.13, a equação da reta foi:

$$y = 0,0448 + 0,9230 x \quad (\text{VII.2})$$

Para os seis resultados da Tabela VII.14, a equação obtida foi:

$$y = 0,0075 + 0,964 x \quad (\text{VII.3})$$

Para testar se existe regressão nos três casos considerados, foi aplicada a análise de variância⁽⁵⁸⁾ e concluiu-se que existe regressão, num nível de confiança de 95 por cento.

Foi verificado também se a curva de segundo grau se adapta melhor aos valores achados, mas, nos três casos, não houve melhoria em relação à reta.

De acordo com Nalimov⁽⁵²⁾, os parâmetros das curvas determinados pelo método dos mínimos quadrados estão correlacionados entre si. Para uma estimativa mais rigorosa dos parâmetros, é necessário então considerar uma região de confiança para os valores possíveis.

Nos três grupos de resultados examinados, testou-se o coeficiente angular igual a 1 é compatível com o valor de \underline{a} da reta achada e também com os resultados obtidos nas análises em que não houve adição de urânio.

Em particular, no caso da equação (VII.1) o valor de \underline{a} deve ser também comparado com os resultados obtidos para as análises de oxicarbonato de tório cristalizado, por se tratar do mesmo material. Na Tabela VII.11 são apresentados quatro resultados de análises que dão em média, 0,205 microgramas de urânio em 20 miligramas de amostra. Proporcionalmente, em 91 miligramas que foi a massa utilizada nas análises de oxicarbonato de tório em solução, deveria-se encontrar 0,933 microgramas de urânio. Então o teste, para verificar se $b=1$ na equação (VII.1), deve ser compatível com o valor de \underline{a} achado para a reta, com o valor das análises de oxicarbonato de tório em solução em que não houve adição de urânio e também com o valor de 0,933 microgramas achado, proporcionalmente, para o oxicarbonato de sódio cristalizado.

Nalimov⁽⁵²⁾ define a região de confiança para os parâmetros da reta como sendo uma elipse, cuja equação é:

$$n(a-a')^2 + 2\left(\sum_{i=1}^n x_i\right) (a-a') (b-b') + \left(\sum_{i=1}^n x_i^2\right) (b-b')^2 = 2FS_0^2 \quad (\text{VII.4})$$

onde \underline{b}' e \underline{a}' são os valores de \underline{a} e \underline{b} achados pelo método dos mínimos quadrados. O valor de F é procurado em tabelas com $f_1 = 2$ e $f_2 = n-2$ graus de liberdade, no nível de confiança desejado. O valor S_0^2 é a variância que caracteriza a dispersão nos valores de v_i em relação à reta achada e \underline{n} é o número de determinações consideradas.

Os resultados obtidos para a variação de \underline{a} , na condição $b = 1$ estão na Tabela VII.15, para os níveis de confiança indicados. Com esse teste, foi possível examinar a precisão dos resultados e a esse respeito serão feitos mais comentários no Capítulo VIII.

Tabela VII.15

Varição de \underline{a} Para A Condição $b = 1$, nas Equações (VII.1), (VII.2) e (VII.3)

	Nível de Confiança (95%)	Nível de Confiança (90%)
Oxicarbonato de Tório	0,816 a 0,985	0,826 a 0,975
Oxalato de Tório	0,0385 a 0,0432	0,0395 a 0,0422
Oxalato de Tório Purificado	0 a 0,0134	0 a 0,0114

VII.3.3 Aplicação à Determinação de Urânio em Tântalo

Foi estudada também a possibilidade de determinar urânio em tântalo metálico, para atender um grupo do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Energia Atômica que estava interessado no estudo da fissão nuclear do tântalo.

Pela Tabela VI.1, pode-se ver que o tântalo interfere na determinação do urânio, pela formação de tântalo-182 de meia-vida de 16,5 minutos e tântalo 182m de 115 dias de meia-vida (Apêndice I). O fator de vantagem, pelo uso de irradiação com nêutrons epitérmicos, é 1,5 para o tântalo em relação ao urânio (Apêndice II), mas, apesar desse fator ser baixo, ainda é conveniente cortar o fluxo de nêutrons térmicos para diminuir a atividade da matriz.

Para estudar o comportamento do tântalo, foram irradiados cerca de 0,5 miligramas desse elemento durante oito horas com o fluxo total de nêutrons e preparada uma solução de fluoreto de tântalo por dissolução do material ativado, em 1 mililitro de ácido fluorídrico e diluição com água até 50 mililitros. Essa solução foi guardada num frasco de plástico e foi usada como traçador nos testes feitos para verificação do comportamento do tântalo.

Os testes foram feitos com 20 miligramas do metal que foram dissolvidos em cadinho de platina com 1 mililitro de ácido fluorídrico, a quente, em presença de 0,5 mililitros da solução de traçador. Depois da dissolução, foi adicionado 1 mililitro de ácido sulfúrico concentrado e o ácido fluorídrico foi eliminado, por aquecimento, até se desprenderem vapores de trióxido de enxofre. A solução foi resfriada e passada para um copo graduado de 100 mililitros por meio de água até transferência completa do material. A esta solução de cerca 40 mililitros foram adicionadas 2 gotas de solução de azul de timol e hidróxido de amônio concentrado até pH 2,5 aproximadamente.

O tântalo hidrolizado foi separado da solução por centrifugação, durante 5 minutos. O líquido foi passado para um copo e o precipitado foi lavado duas vezes com 10 mililitros de água, centrifugando-se cada vez e juntando o líquido sobrenadante à primeira solução. O precipitado foi transferido depois para um tubo de contagem por meio de um jato de água e algodão.

A atividade do precipitado foi comparada com a atividade de 0,5 mililitros da solução de traçador, usada como padrão. Verificou-se, em dois testes feitos, que cerca de 97 por cento do tântalo são eliminados, nessa operação. A solução, contendo o restante do tântalo, foi transferida para um tubo de centrífuga, foi adicionado 1 grama de dióxido de titânio e a suspensão foi agitada durante 10 minutos. A seguir, o dióxido de titânio foi centrifugado, lavado como foi descrito para o precipitado anterior e transferido para um tubo de contagem. A solução foi concentrada, filtrada para eliminar qualquer partícula em suspensão e passada por resina aniônica, conforme a técnica adotada para o urânio. A atividade da resina e do dióxido de titânio foram medidas e comparadas com a atividade do padrão. Verificou-se que o tântalo foi praticamente todo retido pelo dióxido de titânio e na resina ficou retida somente 0,11 e 0,16 por cento da atividade inicial.

Esse teste foi repetido mais duas vezes, eliminando-se a operação de centrifugação do tântalo hidrolizado. À solução que continha esse precipitado, foi adicionado diretamente o dióxido de titânio e o procedimento foi seguido, como descrito anteriormente. Os resultados obtidos para a atividade retida na resina confirmaram o valor obtido na prova anterior. Os resultados dos quatro testes estão na Tabela VII.16.

O teste foi feito mais duas vezes com adição de um padrão de 1 micrograma de urânio, irradiado durante 1 minuto. Nesses dois testes não foi adicionado traçador de tântalo, porque a finalidade foi verificar se havia perda de urânio nessas operações químicas. Nos dois testes feitos, foi obtida uma recuperação de 98,57 e 99,12 por cento de urânio.

Com esse método, foram feitas duas análises de tântalo metálico, por irradiação durante 10 minutos de 71,0 mililitros e 67,8 miligramas de amostra. Os resultados foram, respectivamente, menor

que 0,6 partes por milhão e menor que 0,5 partes por milhão de urânio. Não foi obtida maior sensibilidade porque a atividade do tântalo residual na resina interfere na determinação do urânio. Não foi possível fazer outras análises ou tentar melhorar o método, por falta de amostra.

Tabela VII.16

Separação de Tântalo por Hidrólise e Retenção em Dióxido de Titânio

Testes	Ta Hidrolizado (%)	Ta no TiO_2 (%)	Ta na Resina (%)
1	97,37	2,43	0,11
2	96,82	2,80	0,16
3	—	99,57	0,14
4	—	99,82	0,10

VII.3.4 – Outras Aplicações

O método foi também aplicado a outros tipos de amostras, como cabelos e filtro "Millipore" usado em amostragem de ar. Na análise desses materiais, a amostra depois de irradiada por 10 minutos, foi colocada num copo graduado de 100 mililitros, com 0,5 miligramas de urânio, e foi seguido o procedimento indicado para os padrões de urânio, usados para testar o método. Os resultados obtidos nessas análises foram incluídos nas Tabelas V.7 e V.9, onde foi indicado que houve separação química do urânio.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A determinação de urânio, pelo método examinado neste trabalho, provou ser bastante sensível, conforme foi demonstrando em IV.7. O valor achado, como limite de determinação quantitativa, 2×10^{-10} gramas de urânio, se aplica às condições de irradiação e de contagem adotadas, quando não há interferências no espectro de raios gama do urânio-239. Se forem usadas irradiações de duração correspondente a uma meia-vida do urânio-239 e tempo de contagem também por um período equivalente, a sensibilidade poderá ser da ordem de 5×10^{-11} gramas de urânio.

Essa possibilidade deve ser explorada principalmente nas análises em que se faz separação química, porque, geralmente, o espectro de energias gama do urânio-239 é obtido sem interferências e, em virtude do tempo gasto no processamento químico, a atividade fica reduzida a cerca de um quarto da atividade que se obtém ao terminar a irradiação.

A precisão e exatidão do método foram examinadas por meio dos conceitos recomendados para estudos de métodos analíticos⁽⁶¹⁾. Para isso foi usada a curva de calibração, obtida com padrões de urânio preparados a partir de soluções de concentração conhecida, e as análises de padrões reconhecidos internacionalmente.

Foi mostrado, no estudo da curva de calibração que, dentro do intervalo de massas de 0,001 a 100 microgramas de urânio, os pontos correspondentes determinaram uma reta, isto é, existe proporcionalidade entre a massa de urânio e a respectiva atividade quando relacioná-las às mesmas condições de irradiação e contagem.

Foi mostrado também que o método não é afetado de erro sistemático, visto que o valor da ordenada na origem, na equação (IV.2) pode ser assumido como sendo igual a zero, dentro de um nível de confiança de 90 por cento. O valor achado, 0,01287, decorre das imprecisões nas determinações dos pontos usados na determinação da curva de calibração. Essa imprecisão é causada pela soma dos erros que afetam cada determinação, a saber:

- 1) Na massa do próprio urânio do padrão, ao ser pipetada a solução. Este erro é, geralmente, desprezível e pode ser considerado acidental.
- 2) Na determinação da atividade do padrão de urânio, porque a radioatividade é um fenômeno que obedece à distribuição de Poisson. Esse erro pode ser contornado por irradiações e contagens mais prolongadas. Mesmo assim, pode-se observar, na Tabela IV.1, que os pontos correspondentes a pequenas massas de urânio são afetados de erros bem maiores que os demais.
- 3) Na massa de ouro do aferidor de fluxo. Como já foi dito, no Capítulo IV, foi observada uma certa falta de homogeneidade em relação ao ouro contido no alumínio usado como aferidor de fluxo, chegando a dar diferenças de até 5 por cento, nas atividades específicas do ouro-198, em dois aferidores irradiados simultaneamente.
- 4) Na medida da atividade do ouro-198 do aferidor de fluxo, pelo mesmo motivo exposto no item 2.

Em vista desses fatores, que podem prejudicar a calibração, foram feitas quatro determinações para cada ponto da curva. A média das quatro determinações deu um valor para a atividade que, substituído na equação (IV.3) dá, com boa aproximação, o valor da massa de urânio. Se for usada, porém, a equação (IV.2), os pontos correspondentes a atividades baixas são prejudicados no cálculo da massa, por causa do valor da ordenada na origem que decorre da imprecisão da determinação em virtude dos motivos já expostos. Como exemplo, pode-se observar que uma atividade de 30 impulsos por minuto, substituída na equação (IV.2) daria para m o valor 0,0139 microgramas, isto é, da ordem de 14 vezes maior que o real. Para o mesmo caso, a equação (IV.3) dá 0,00105 microgramas de urânio que é um valor bem mais próximo do real. De um modo geral, a aplicação da equação (IV.3) para os valores das atividades da Tabela (IV.1) dá erros menores que 5 por cento para m , em relação ao valor verdadeiro da massa, que consta da primeira coluna da Tabela mencionada.

O que foi exposto seria suficiente para provar a linearidade dos pontos obtidos. Para comprovar matematicamente essa linearidade, foi feita uma análise entre a variância das médias dos grupos de quatro determinações em relação à reta e a variância entre os grupos de quatro resultados⁽⁵¹⁾.

O valor de F achado no teste confirmou a linearidade, mesmo num nível de confiança de 90 por cento.

A curva de calibração obtida para o urânio é de grande utilidade quando são necessárias muitas análises, como por exemplo, no caso da eliminação do urânio, quando se estuda a produção de materiais puros, principalmente se o processo envolve vários estádios e também no caso da prospecção de jazidas, quando as amostras de mineral a serem analisadas são numerosas.

No caso em que for exigida maior exatidão e precisão, é mais conveniente a irradiação de amostras acompanhadas de padrões de urânio, o que foi adotado, de um modo geral, neste trabalho.

A precisão e exatidão do método podem ser examinadas também pelos resultados das análises de padrões que estão nas Tabelas (V.1), (V.2), (V.3) e (V.4).

De acordo com o critério de Mc Farren e colaboradores⁽⁶²⁾, modificado depois por Eckshlager⁽⁶³⁾, sobre precisão e exatidão de métodos analíticos, adotou-se calcular o erro total de um grupo de resultados pela fórmula:

$$\text{Erro total} = 100 \frac{d_A + 2S}{u} \quad (\text{VIII.1})$$

onde d_A é o erro médio absoluto (diferença entre o valor "verdadeiro" e o valor encontrado pela análise), estatisticamente diferente de zero, S é o desvio padrão e u é o valor verdadeiro.

No caso dos resultados obtidos para vidros padrões, Tabela V.1, a comparação entre o valor achado para o padrão 611 ($459, 7 \pm 3,2$ microgramas de urânio) e o valor dado pelo certificado de análise ($461,1 \pm 1,1$ microgramas de urânio), dá para d_A um valor estatisticamente igual a zero mesmo num nível de confiança de 80 por cento, pelo teste t de Student conforme a recomendação de Eckshlager⁽⁶⁴⁾. O erro total para as análises desse padrão, de acordo com a equação (VIII.1) será então de 2,8 por cento. Para o padrão 615 (valor achado, $0,838 \pm 0,004$; valor certificado, $0,823 \pm 0,002$) o valor de d_A não é estatisticamente diferente de zero, mesmo num nível de confiança de 99 por cento, de modo que, para esse padrão, apesar de ter sido obtida uma boa precisão ($S = 0,004$), o erro total é igual a 2,8 por cento, valor numérico esse, por coincidência, igual ao do padrão 611. No primeiro caso, houve maior exatidão e menor precisão dos resultados, enquanto que no segundo caso, padrão 615, a precisão foi muito boa e a exatidão comparativamente má.

Esse mesmo critério foi aplicado a todos os padrões (materiais com teor conhecido de urânio) analisados pelo método proposto. No caso dos minerais fornecidos pelo "U.S. Geological Survey" tomou-se o valor médio dos resultados de outros autores (ver Tabela V.2) como valor verdadeiro para tornar possível a aplicação do teste. Os erros totais nas análises dos quatro minerais cujos resultados constam da Tabela V.2 (teor em urânio da ordem de 2 partes por milhão) são os seguintes:

Andesita	- 14,4 por cento
Basalto	- 36,4 por cento
Granodiorita	- 6,1 por cento
Granito	- 5,2 por cento

Para os minérios padrões fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica, cujos resultados estão na Tabela V.3 (teor em urânio da ordem de 0,3 por cento) o cálculo do erro total das análises deu os seguintes resultados.

Uraninita	- 5,9 por cento
Carnotita	- 6,9 por cento
Torbernitita (Austrália)	- 4,1 por cento
Torbernitita (Espanha)	- 9,0 por cento

Para a amostra de Minério do Morro do Agostinho (Tabela V.4) o erro total obtido num grupo de quatro análises foi de 10,3 por cento.

Segundo Mc Farren e colaboradores⁽⁶²⁾, no trabalho relativo a critérios para aceitação de métodos analíticos em geral, os métodos analíticos que dão um erro total, calculado pela Fórmula VIII.1, inferior a 25 por cento, podem ser considerados excelentes e mesmo os que apresentam erro até 50 por cento são aceitáveis.

A não ser para o Basalto, todos os outros padrões analisados deram um erro total inferior a 25 por cento. Levando em conta que para o cálculo do erro das análises de Basalto foi considerado um valor médio dos resultados apresentados por vários autores, (Tabela V.2) como o valor verdadeiro, resultados esses bastante espalhados (de 1,20 a 2,20 partes por milhão), e que foi o único caso de erro relativamente alto encontrado nessas análises, pode-se classificar o método como excelente, em vista dos resultados obtidos para os erros totais nesses padrões.

Os testes feitos sobre a influência da granulometria da amostra, nos resultados das análises, provaram que, no caso da amostra analisada, o tamanho das partículas não tem efeito de absorção sobre os raios gama emitidos pelo urânio-239. Esse teste não teve muita importância se for encarado sob esse ponto de vista, porque deve ser feito para cada amostra de mineral a ser analisado. Se, porém, os resultados da Tabela V.5 forem examinados como um conjunto de análises de uma mesma partida de mineral, depois de bem misturado, observamos que a falta de homogeneidade, na distribuição do urânio no mineral em questão, pode conduzir a erros grosseiros que só podem ser evitados se o material for bem pulverizado e, em seguida, bem homogeneizado.

Os erros que decorrem da falta de uniformidade na distribuição de elementos em amostras devem ser levados em conta, principalmente em métodos como a análise por ativação em que, geralmente, a massa de amostra usada na análise é muito pequena e, portanto, pouco representativa se não for observado com rigor o critério da homogeneização.

O método instrumental pode ser aplicado para analisar vários tipos de amostras, conforme foi apresentado, no Capítulo V.

Além de amostras de minerais (minerais enviados pela Agência Internacional de Energia Atômica para intercomparação de resultados e xistos) o método foi aplicado na análise de material biológico (cabelos), material plástico e na análise de amostras de coletas de ar para estudo de poluição.

Em todas as análises foi seguida a meia-vida do urânio-239 e constatou-se a ausência de interferências no espectro de energias gama.

A possibilidade da aplicação do método na análise de material biológico e no estudo da poluição do ar causada pelo urânio, em ambiente em que se trabalha com materiais uraníferos, torna simples o controle das doses inaladas por pessoas cujo trabalho exige a permanência diária em locais de possível contaminação.

O estudo experimental dos elementos interferentes, feito no Capítulo VI, permitiu avaliar a ordem de grandeza dos erros introduzidos em análises de urânio, quando esses elementos estão presentes na amostra.

Pela Tabela VI.1, pode-se verificar que os elementos que mais prejudicam a determinação instrumental do urânio pertencem ao grupo das terras raras.

Esses elementos estão presentes, em maior ou menor proporção, em muitos minerais que contêm urânio e podem interferir na determinação instrumental, se houver concentração apreciável daqueles elementos na amostra a ser analisada.

Apesar de se poder recorrer à subtração de espectros, conforme foi demonstrado para samário e tório, o espectro de raios gama da amostra irradiada pode ser muito complexo, isto é, apresentar várias interferências ao mesmo tempo e, nessas condições, não é possível adotar a técnica proposta de subtração de espectros.

Note-se que o exame das interferências só foi feito com espectros de raios gama obtidos com cristal de NaI(Tl). Steinnes e Brune⁽²⁶⁾, que aplicaram o método proposto na análise de minerais

(silicatos), acharam que o uso de detector de Ge-Li não era conveniente para esse tipo de análises. No entanto, no presente trabalho, foi mostrado que as análises de vidros padrões, em relação ao urânio, só foram possíveis por meio do detector de Ge-Li. Por meio desse equipamento, apesar da sensibilidade do método ficar bastante reduzida, só deverão ser considerados interferentes os radioisótopos cujos espectros de raios gama apresentarem picos no intervalo de 65 a 85 keV ou emitirem raios-X com energia dentro desse intervalo (radioisótopos formados de elementos de número atômico entre 77 e 81).

Naturalmente, mesmo com o uso do detector de Ge-Li não ficam excluídas as interferências que decorrem da desproporção entre as massas de elementos constituintes da matriz e a massa de urânio presente, mesmo que os radioisótopos formados não apresentem picos no intervalo de energias considerado. A atividade total da matriz pode causar uma distorção do espectro de raios gama e, neste caso, a análise só é possível com separação química do urânio.

A análise de minerais ricos em urânio, como é o caso da Euxenita, cujas análises constam da Tabela VI.7, também não pode ser feita sem destruição da amostra, por causa do "sombreamento" causado pelo próprio urânio.

Em particular, no caso da Euxenita, não se pode atribuir o sombreamento observado somente ao urânio, porque esse minério contém principalmente titânio, nióbio, tântalo, cério e ítrio e alguns desses elementos possuem picos de ressonância que se sobrepõem aos picos de ressonância do urânio.

Na Figura VI.5, obtida a partir dos resultados da Tabela VI.7, observa-se que os pontos experimentais estão muito espalhados em relação à curva. Uma das causas possíveis é a forma da amostra que, por estar pulverizada, pode ter se distribuído de modo diferente nos invólucros de plástico, de uma irradiação para outra, acarretando diferentes geometrias para irradiação.

Para contornar o problema das interferências, foi adotada a separação química do urânio podendo ser usados, para isso, dois métodos de separação.

A extração do urânio com solvente foi pouco explorada pelos motivos já expostos no Capítulo VII. As limitações do método fizeram inclusive com que se abandonasse a tentativa de usar algum solvente mais seletivo para o urânio, como por exemplo aminas terciárias. A extração de urânio-VI em meio sulfúrico por vários tipos de aminas foi bem estudada por Sato^(65,66,67,68) e é possível que, para alguns tipos de matrizes, esse meio de separação seja mais conveniente do que o uso de resinas trocadoras de íons. Resta sempre, porém, o inconveniente da contagem de uma alíquota da fase orgânica, ou então uma concentração daquela fase para permitir a contagem do urânio total da amostra.

O método de separação de urânio por meio de ácido di-etil-hexilfosfórico foi aplicado com êxito em análises de matriz constituída por alumínio metálico, mas mesmo para essa matriz poderia ter sido feita a separação por resina aniônica, com, pelo menos, o dobro da sensibilidade.

O método de separação proposto para vários tipos de materiais, usando resina aniônica na forma sulfato para reter o urânio, é mais conveniente que o método adotado por Turkowski e colaboradores⁽²³⁾, em que usam resinas aniônicas reguidas por extração com solventes orgânicos, porque não é necessário calcular o rendimento da separação, em cada análise.

Foram analisados, com separação química, vários padrões para comprovar o mérito do método quanto à exatidão e precisão. Adotando o mesmo critério usado para o método não destrutivo, no cálculo do erro total, foi possível chegar aos seguintes resultados para os minerais fornecidos pelo "U. S. Geological Survey" (Tabela VII.6):

Diabase	– Erro total : 21,7 por cento
Andesita	– Erro total : 10,0 por cento
Durita	– Erro total : 44,8 por cento

O erro total nas análises dos minérios fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (Tabela VII.7) foi o seguinte:

Uraninita	Erro total : 8,1 por cento
Torbernita	Erro total : 7,2 por cento

Só para as análises da Dunita, o erro total foi relativamente alto, mas, por se tratar de um material com teor de urânio no nível de partes por bilhão, os resultados podem ser considerados aceitáveis.

Os minerais enviados pela Agência Internacional de Energia Atômica para intercomparação de resultados foram analisados também pelo método com separação química do urânio e os resultados são muito próximos dos obtidos pelo método instrumental.

Comparando-se os resultados das Tabelas VII.8 com os resultados da Tabela V.6, nota-se que os primeiros, apesar de terem sido feitas somente quatro análises de cada material, apresentam maior precisão. Não foi possível calcular o erro desses grupos de análises porque a Agência Internacional de Energia Atômica ainda não forneceu os resultados desse trabalho de comparação internacional.

A aplicação do método à determinação de urânio em sais de tório provou ser bastante preciso, em relação às análises de oxicarbonato de tório (Tabela VII.11). Esse mesmo material foi analisado por fluorimetria, no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica e o resultado obtido também foi da ordem de 10 partes por milhão sendo que o a. presente trabalho foi igual a 10,2 e 9,9 partes por milhão (Tabelas VII.11 e VII.12).

As análises de oxicarbonato de tório em solução foram feitas para testar a possibilidade de irradiar soluções, porque admitiu-se a possibilidade de que a água agisse como termalizador de nêutrons, dando, como consequência, resultados mais altos que os reais. Os resultados da Tabela VII.12 provaram que esse fenômeno não ocorreu, provavelmente por causa do pequeno volume do líquido irradiado.

A interpretação dos resultados das análises feitas com adição de urânio, aplicando a região de confiança para os parâmetros da reta, provou haver linearidade entre os resultados e, ao mesmo tempo, concordância com os valores obtidos nas análises em que não houve adição.

Se for assumido como exato qualquer um dos valores obtidos em análises sem adição, isto é, 0,933 microgramas (média dos resultados da Tabela VII.11, para 91 miligramas de amostra) ou 0,851 e 0,935 microgramas de urânio, obtidos nas análises do material em solução, verifica-se que o erro total dessas análises é, no máximo, 20 por cento, num nível de confiança de 95 por cento.

Nas análises de oxalato de tório, onde a concentração de urânio é cerca de cinco vezes menor que no oxicarbonato de tório, também foi obtida boa precisão. Como as irradiações dessas amostras foram mais prolongadas, admitiu-se a possibilidade de haver interferência provocada por algum radioisótopo formado pela fissão do tório-232. Por esse motivo, o espectro de raios gama, em algumas análises, foi examinado também com detector de Ge-Li tendo sido observada a não existência de outros picos, na zona de 74 keV, que indicassem interferências causadas pelos produtos de fissão do tório-232. A não ser na análise número 2, em que as diferentes condições de geometria, entre amostra e padrão na contagem, prejudicaram o resultado, houve boa concordância entre os resultados obtidos com o cristal de NaI(Tl) e o detector de Ge-Li, principalmente quando foi adotada a técnica de suavização do espectro (análise da amostra número 4).

Os resultados das análises feitas com adição de urânio provaram haver linearidade entre a massa total de urânio e a atividade correspondente, quando foram interpretados pela região de confiança para os parâmetros da reta. Pela Tabela VII.15, pode-se verificar que, num nível de confiança de 95 por

cento, a imprecisão para esse conjunto de análises dá uma variação de 0,0047 microgramas de urânio para a concentração em 20 miligramas de oxalato de tório. Assumindo como exata uma concentração de urânio entre os valores 0,037 e 0,055 microgramas de urânio (valores extremos obtidos no conjunto de onze análises, excluindo o valor obtido na amostra 2, com detector de Ge-Li), o erro devido à precisão é, no máximo, 13 por cento.

Em vista desse resultado, tentou-se analisar urânio em oxalato de tório mais puro. Foram aplicados os mesmos testes ao conjunto de resultados apresentados na Tabela VII.14. A média calculada para esses resultados, $0,18 \pm 0,03$ partes por milhão de urânio, pareceu satisfatória.

Um exame mais rigoroso, pela região de confiança para os parâmetros da reta obtida com os resultados em que foi feita adição de urânio, acusou má precisão (ver Tabela VII.15). Num nível de confiança de 95 por cento, o valor da ordenada na origem indica que a amostra pode conter de zero a 0,33 partes por milhão de urânio.

Pode-se concluir, pelo que foi exposto, que o método dá resultados satisfatórios até o nível de partes por milhão de urânio em sais de tório.

Pretendia-se fazer para tântalo o mesmo tipo de estudo feito para tório. Foi mostrada em VII.3.3 que a análise é possível, mas a insuficiência de material não permitiu desenvolver o método com rigor. No caso do tântalo, é importante examinar o comportamento da atividade induzida no urânio, quando se adicionam massas crescentes à amostra, porque o tântalo e o urânio têm picos de ressonância que se sobrepõem, conforme pode ser verificado ao examinar o espectro de picos de ressonância desses dois elementos⁽²⁶⁾.

O método com separação química pode ser aplicado a outros tipos de matrizes, quando não é possível a determinação instrumental do urânio. Em materiais biológicos, por exemplo, a presença de bromo pode ser séria, se for usado cristal de NaI(Tl). A aplicação do método com separação química do urânio permite a eliminação desse elemento antes de percolação da solução pela resina.

Pode-se concluir que o método proposto, quer instrumental, quer por separação química, permite uma determinação rápida e simples do urânio com boa precisão e exatidão dos resultados, podendo em alguns casos atingir níveis de determinação de partes por milhão de urânio.

A aplicação do método a outras matrizes requer, naturalmente, um estudo prévio de cada matriz, como qualquer outro método analítico, devendo ser introduzidas outras operações, para separar elementos interferentes que não apareceram nos materiais analisados neste trabalho.

APÊNDICE I

Radioisótopos que Podem Interferir na Determinação do Urânio^(*)

Radioisótopos	Meia-vida		σ (barns)	% Alvo	Energias dos Raios Gama na Região de Interferência (MeV)
27 Co-60m	10,47	m	18	99,99	0,059(100)
34 Se-79m	3,91	m	0,36	23,52	0,096(100)
34 Se-81m	57	m	0,1	49,82	0,101(100)
35 Br-80m	4,8	h	2,9	50,52	0,037(100) 0,049(0,90)
35 Br-82m	6,05	m	3	49,45	0,046(100)
42 Mo-99	2,78	d	0,51	23,75	0,041(16,70) 0,181(58,3)
42 Mo-101	14,6	m	0,2	9,62	0,080(12)
45 Rh-104m	4,41	m	11	99,99	0,051(100) 0,077(5,4) 0,097(5,6)
46 Pd-109	13,47	h	12	26,71	0,041(23,08) 0,129(100)
51 Sb-122m	3,5	m	0,06	57,25	0,061(100) 0,075(34,48)
55 Cs-134m	2,9	h	2,6	99,99	0,128(100)
56 Ba-131m	15	m	10	0,10	0,078(2,0) 0,107(100)
58 Ce-143	33	h	1	11,07	0,057(23,0)
60 Nd-149	1,8	h	2	5,72	0,062(4) 0,077(7) 0,098(6) 0,114(88)
60 Nd-151	12	m	1,5	5,60	0,086(12) 0,118(100)
62 Sm-153	1,95	d	210	26,63	0,070(17) 0,097(2,60) 0,103(100)
62 Sm-155	23,5	m	5	22,53	0,030(0,93) 0,075(0,40) 0,105(100)
63 Eu-152m	9,3	h	2800	47,77	0,122(100) 0,040(Raios-X)
64 Gd-159	18	h	3,4	24,90	0,058(1,90) 0,080(0,43) 0,045 (Raios-X)
64 Gd-161	3,7	m	0,8	21,90	0,057(5,40) 0,078(0,30) 0,102(17)
65 Tb-160	72,1	d	46	99,99	0,087(38,71) 0,046(Raios-X)
66 Dy-165	2,31	h	2800	28,18	0,095(100) 0,048(Raios-X)
67 Ho-166	26,9	h	60	99,99	0,081(100) 0,049(Raios-X)
68 Er-171	7,52	h	9	14,88	0,112(25) 0,051(Raios-X)
69 Tm-170	134	d	125	99,99	0,084(100) 0,052(Raios-X)
70 Yb-169	31,8	d	11000	0,14	0,063(100) 0,110(31,1) 0,051 (Raios-X)
70 Yb-175	4,21	d	9	31,84	0,114(31) 0,054(Raios-X)
70 Yb-177	1,9	h	7	12,73	0,121(0,23) 0,147(18) 0,054(Raios-X)
71 Lu-176m	3,69	h	18	97,4	0,088(100) 0,056(Raios-X)
72 Hf-180m	5,5	h	0,2	13,75	0,058(51,60) 0,098(17,20) 0,056 (Raios-X)
72 Hf-181	42,5	d	10	35,22	0,133(49,40) 0,058(Raios-X)
73 Ta-182	115	d	21	99,98	0,068(100) 0,100(34,13) 0,059(Raios-X)
73 Ta-182m	16,5	m	0,07	99,98	0,147(95) 0,058(Raios-X)
74 W-187	23,9	h	40	28,40	0,072(42,86) 0,061(Raios-X)
75 Re-186	3,70	d	110	37,07	0,123(7,30) 0,137(100) 0,063(Raios-X)

Continuação

Rádionúcleos	Meia-vida		σ (barns)	% Alvo	Energias dos Raios Gama na Região de Interferência (MeV)
77-Ir-192m	1,42	m	2500	38,5	0,058(62,50)
77-Ir-194	17,4	h	110	61,50	0,067(Raios-X)
78-Pt-191	3	d	150	0,01	0,096(11,10) 0,129(22,2) 0,065 (Raios-X)
78-Pt-197	18	h	0,9	25,20	0,077(100) 0,069(Raios-X)
78-Pt-199	31	m	4	7,19	0,075(37,50) 0,069(Raios-X)
79-Au-198	64,8	h	98,8	99,99	0,071(Raios-X)
80-Hg-197	65	h	880	0,15	0,077(100) 0,069(Raios-X)
80-Hg-197m	24	h	25	0,15	0,134(100) 0,071(Raios-X)
90-Th-233	22,12	m	7,4	99,99	0,029(77,8) 0,087(100) 0,096 (Raios-X)
91-Pa-233	27	d	—	—	0,075(2,35) 0,087(5) 0,104(2,06)
93-Np-239	2,35	d	—	—	0,106(100)
25-Mn-56	2,58	h	13,3	99,99	0,847(100) 1,811(30)
49-In-116m	54	m	154	95,77	0,138(3,75) 0,417(45,0)
92-U-239	23,54	m	2,73	99,28	0,043(7,84) 0,074(100)

A Tabela contém as energias mais próximas da energia de 0,074 MeV do Urânio-239.

Os números entre parentesis são as intensidades relativas dos fotopicos.

Foi dado arbitrariamente o valor 100 ao fotopico de maior intensidade e os demais estão relacionados a esse.

Os valores apresentados neste Apêndice foram tirados de "Gamma-Ray Energy Tables for Neutron Activation Analysis" - Compiled and Edited by R. H. Filby, A. I. Davis, G. C. Weinscott, W. A. Heller, W. A. Cassatt - Washington State University - Report nº WSUNRC - 97 - Oct. 1969.

APENDICE II

**Razão de Cálmio e Fator de Vantagem de Radionúclídeos que podem Interferir
na Determinação do Urânio**

Radionúclídeos	σ (Barns)	$1 + 0,44 \sigma^{(a)}$	R_{Cd} (Calculada)	F_a
27 Co-60m	18	—	25,8 ^(b)	19,1 ^(b)
34 Se-79m	0,36	4,58	4,1	3,0
34 Se-81m	0,1	—	5,1 ^(b)	3,8 ^(b)
35 Br-80m	2,9	—	4,2 ^(b)	3,1 ^(b)
35 Br-82m	3	34	4,5	3,3
42 Mo-99	0,51	7,1	3,8	2,8
42 Mo-101	0,2	3,9	3	2,2
46 Pd-109	12	1,64	290	213
55 Cs-134m	2,6	34,4	4	2,9
56 Ba-131m	10	273	2,4	1,8
58 Ce-143	1	1,6	25,7	19
60 Nd-149	2	1,4	6,6	4,9
60 Nd-151	1,5	14	5,2	3,8
62 Sm-153	210	2530	4,3	3,2
62 Sm-155	5	—	10,4 ^(b)	7,7 ^(b)
63 Eu-152m	2800	11410	10,7	7,9
64 Gd-159	3,4	84	2,6	1,9
64 Gd-161	0,8	—	7,5 ^(b)	5,6 ^(b)
65 Tb-160	46	355	6	4,4
66 Dy-165m	2000			
66 Dy-165	2800(soma)	{377(soma)}	{294}	{216}
67 Ho-166	60	710	4,3	3,2
68 Er-171	9	32	12	8,8
69 Tm-170	125	1550	4,2	3,1
70 Yb-169	11000	14700	31	23
70 Yb-175	9	27	14	10
70 Yb-177	7		17,8 ^(b)	13,2 ^(b)
71 Lu-176m	18		2 ^(b)	1,5 ^(b)
71 Hf-180m	0,2		8 ^(b)	5,3 ^(b)
72 Hf-181	10	32	13	9,6
73 Ta-182	21	750	2,1	1,5
73 Ta-182m	0,07		3 ^(b)	2,2 ^(b)
74 W-187	40	500	4,2	3,1
75 Re-186	110	1100	4,9	3,6
76 Os-193	1,6			
77 Ir-194	110	1370	4,2	3,1
78 Pt-191	150		14,1 ^(b)	{3,0 ^(b) }
78 Pt-197	0,9			

(a) — Valores tirados do trabalho de Steiness e Brune⁽²³⁾, e menos que haja outra indicação.

(b) — Valores determinados neste trabalho.

Continuação

Radioisótopos	σ (barns)	$1 + 0,44 \sigma^{(a)}$	f_{Cd} (Calculada)	F_e
78-Pt-199	4	55,3	3,8	2,8
79-Au-198	98,8	1550	3,52 ^(b)	2,6
80-Hg-197	880	413	86	63
80-Hg-197m	25	59	17,7	13
90-Th-233	7,4	84	4,5	3,3
25-Mn-56	13,3	14	38,5	28
49-In-116m	157	3500	2,8	2,1
92-U-239	2,73	278	1,35 ^(b)	

A razão de cádmio para o urânio-239 é a média obtida de seis determinações experimentais.

APENDICE III

Dados do Certificado de Análise Fornecido pelo "National Bureau of Standards"
(Certificados NBS-Nº 611 e NBS-Nº 615)

Elementos Traços em Vidros Padrões

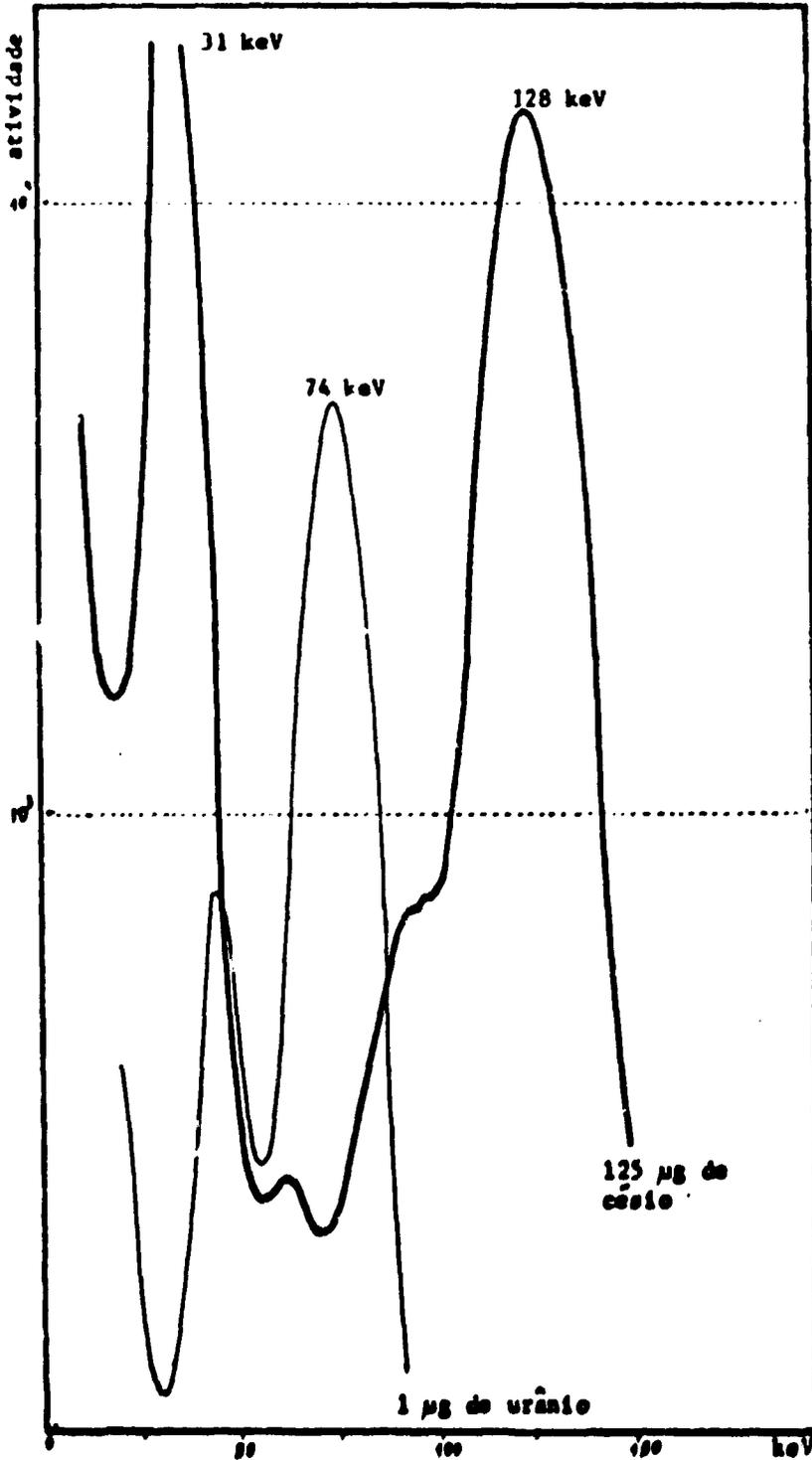
Elementos	Padrão 611 p.p.m	Padrão 615 p.p.m
Antimônio.....	—	(1,06)
Cobalto.....	(390)	0,73 ± 0,02
Cobre.....	444 ± 4	1,6 ± 0,2
Ouro.....	(25)	(0,5)
Ferro.....	458 ± 9	(14)
Manganês.....	485 ± 10	—
Níquel.....	450 ± 9	(0,95)
Escândio.....	—	0,59 ± 0,04
Prata.....	(254)	0,46 ± 0,02
Estrôncio.....	(519)	(46,1)
Tório.....	455 ± 3,6	0,746 ± 0,007
Titânio.....	(437)	3,1 ± 0,3
Boro.....	(351)	(1,30)
Európio.....	—	0,99 ± 0,04
Gálio.....	—	(1,3)
Lantânio.....	—	0,83 ± 0,02
Chumbo.....	426 ± 1	2,32 ± 0,04
Potássio.....	(461)	30 ± 1
Rubídio.....	425,7 ± 0,8	0,855 ± 0,005
Tálio.....	81,8 ± 2,5	0,260 ± 0,005
Urânio.....	461,5 ± 1,1	0,823 ± 0,002
Zinco.....	(433)	—

Os valores indicados entre parênteses indicam que não houve confirmação, isto é, houve discordância de resultados nos métodos analíticos adotados. Os demais são garantidos dentro de um nível de confiança de 95 por cento, pelo menos.

APÊNDICE IV

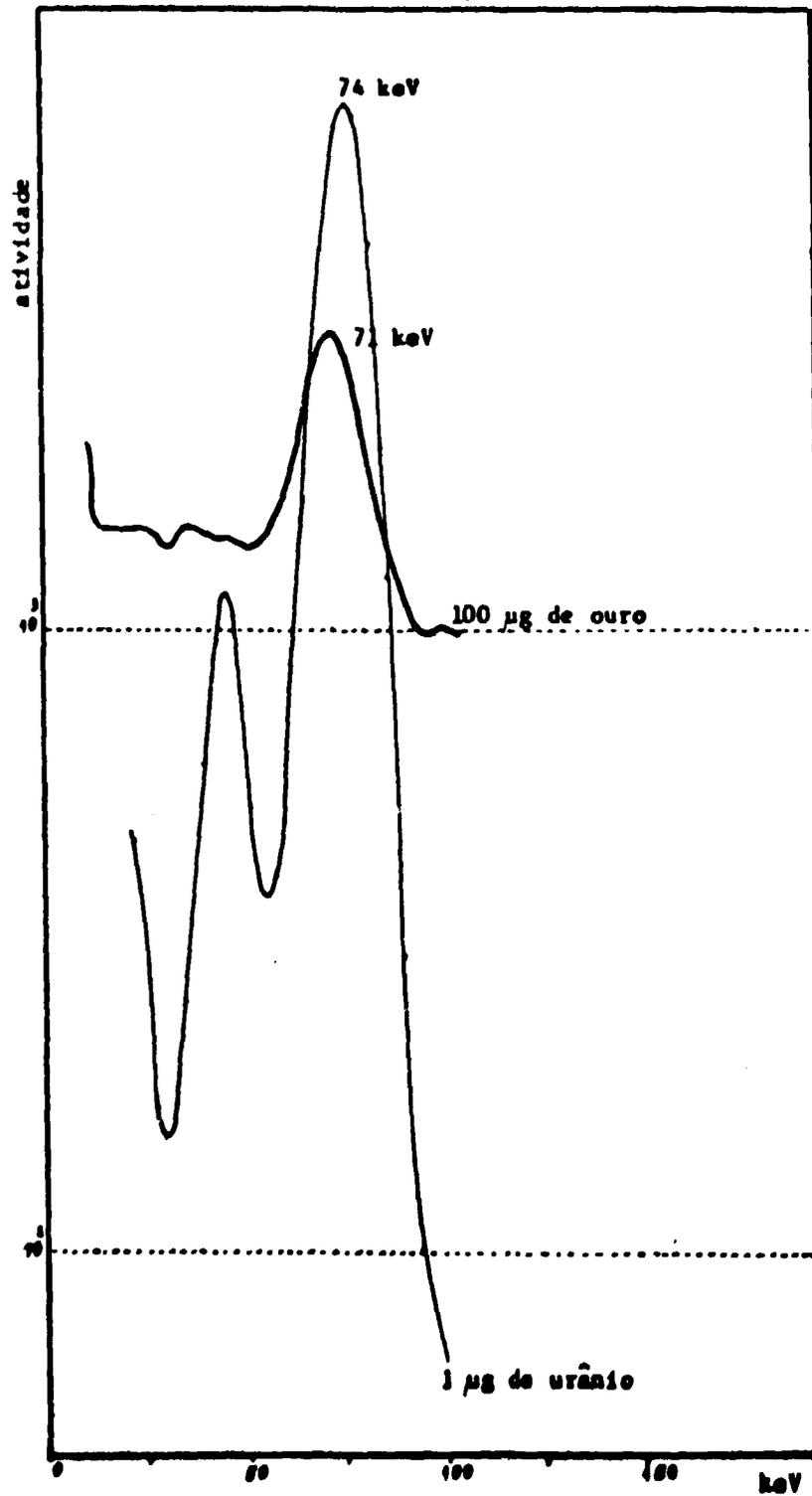
Espectros de Alguns Radioisótopos Interferentes

Césio-134m



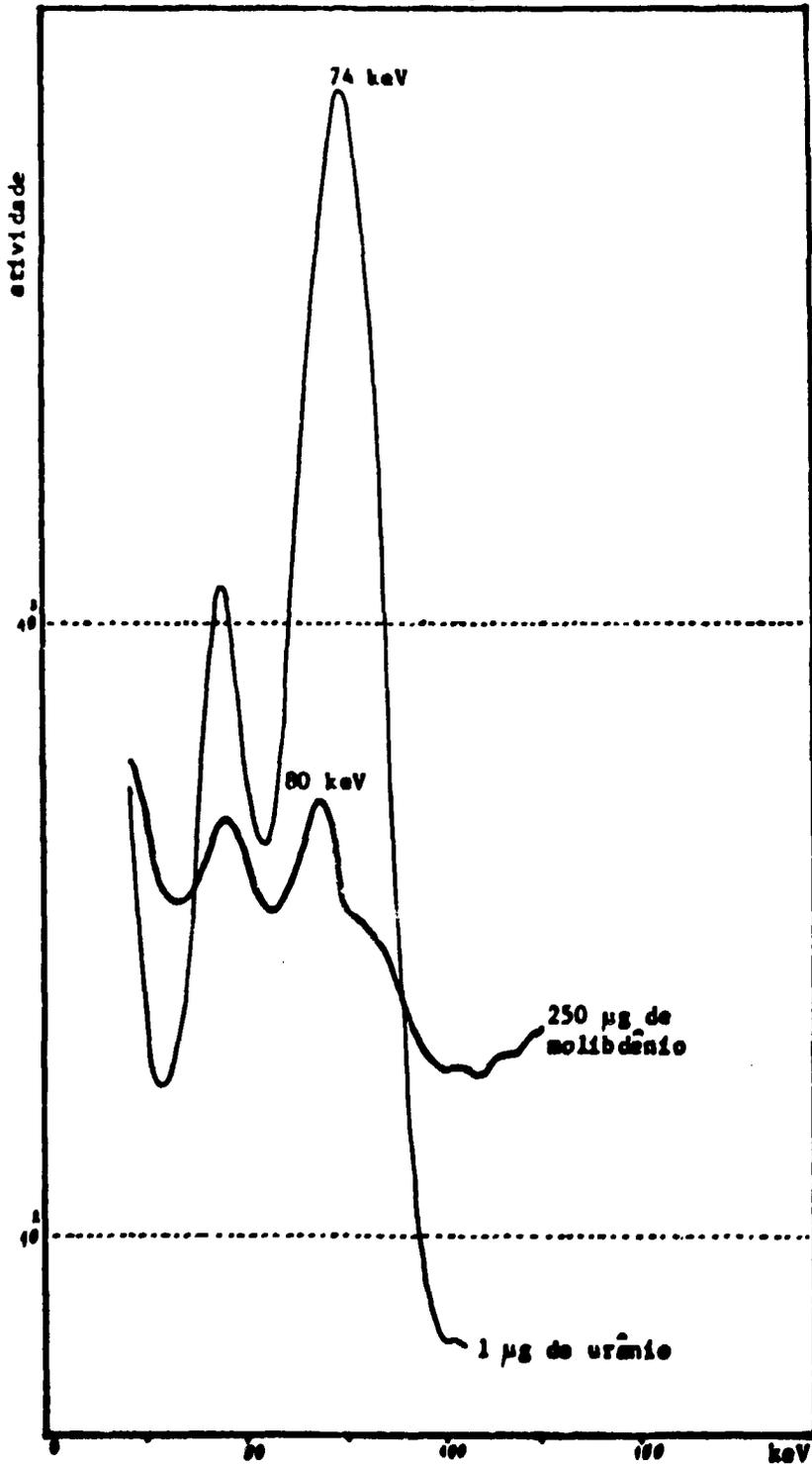
APÊNDICE IV
(continuação)

Ouro-198



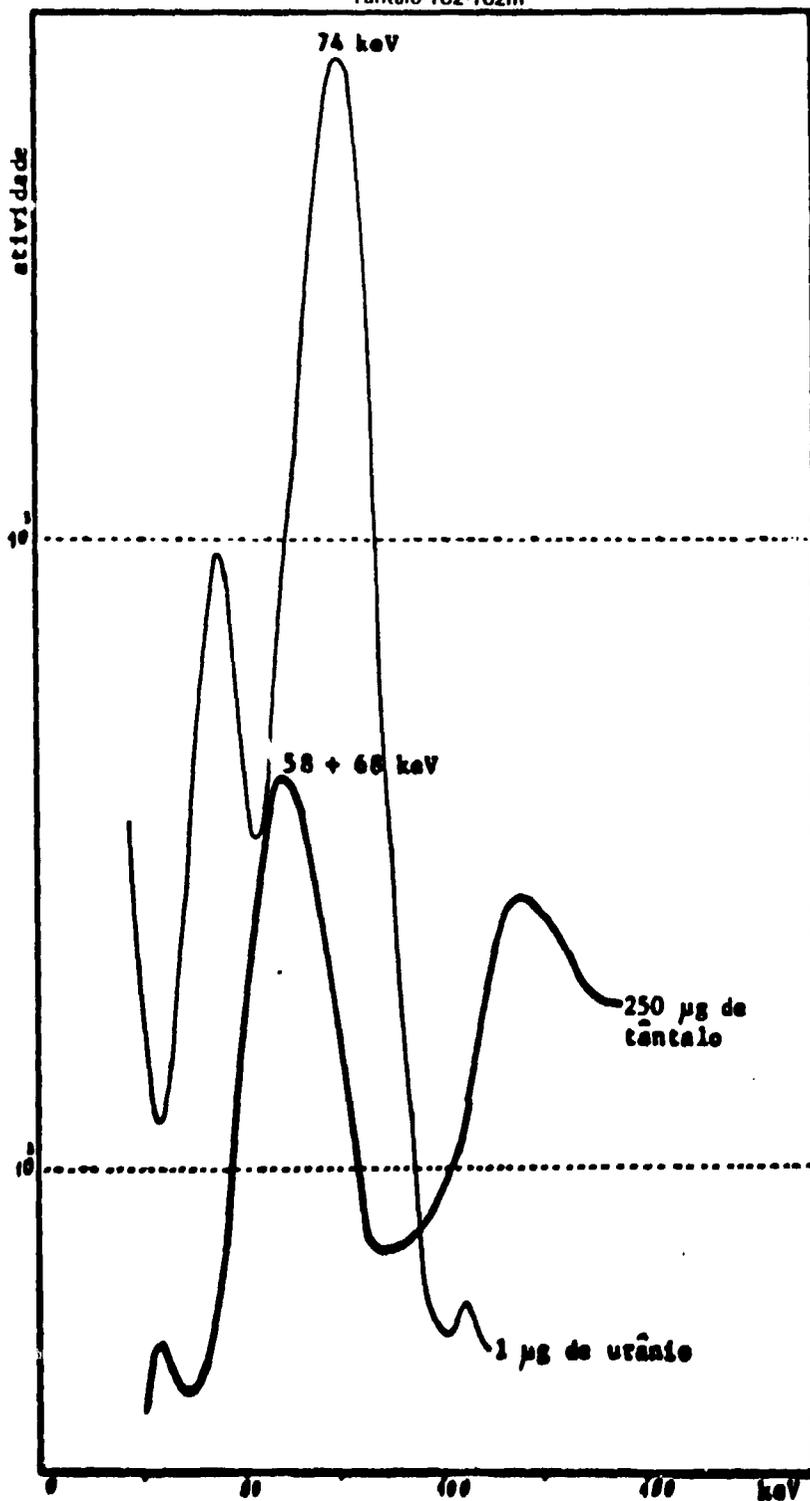
APÊNDICE IV
(continuação)

Molibdênio-99-101



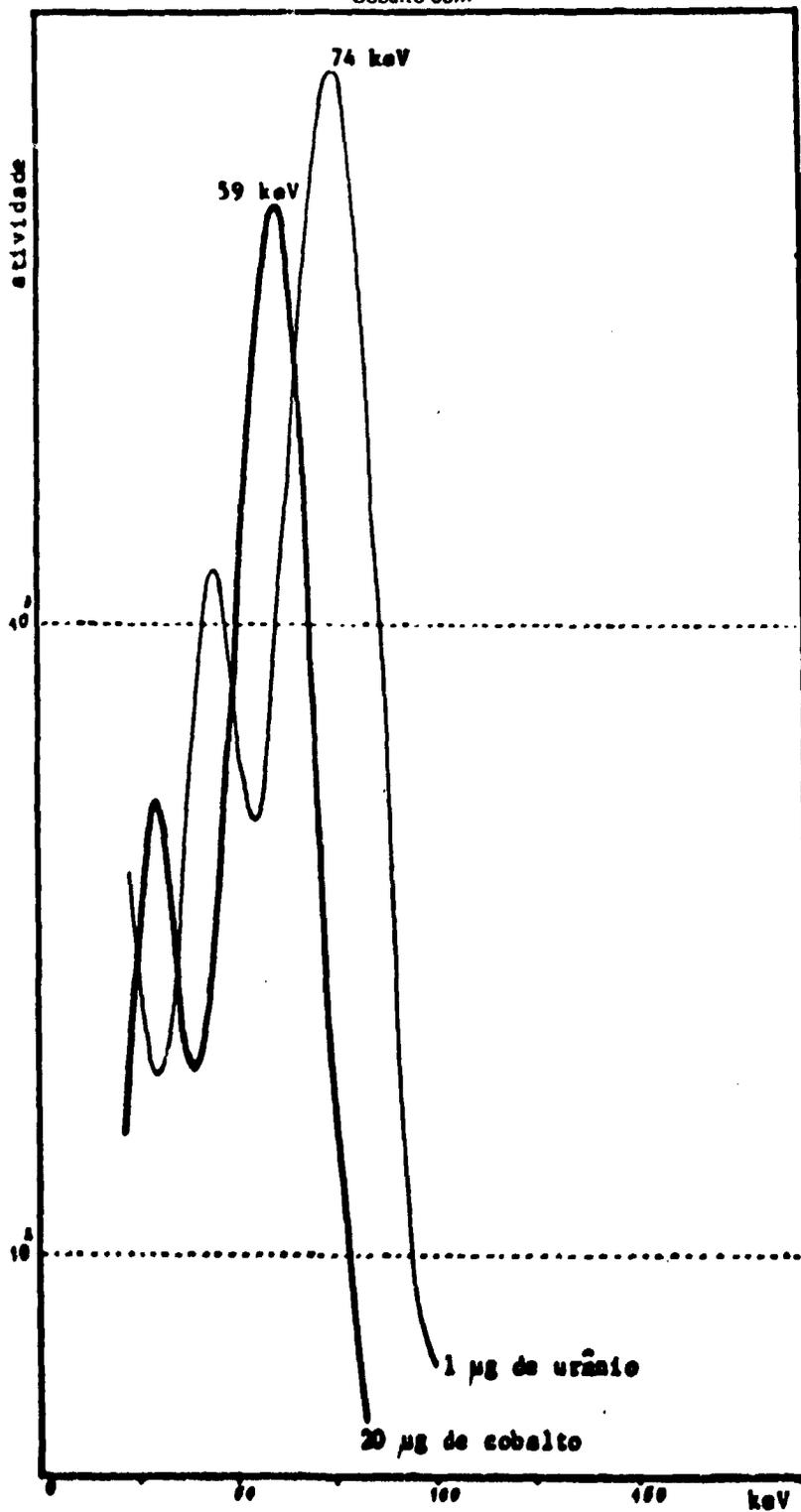
APÊNDICE IV
(continuação)

Tântalo-182-182m



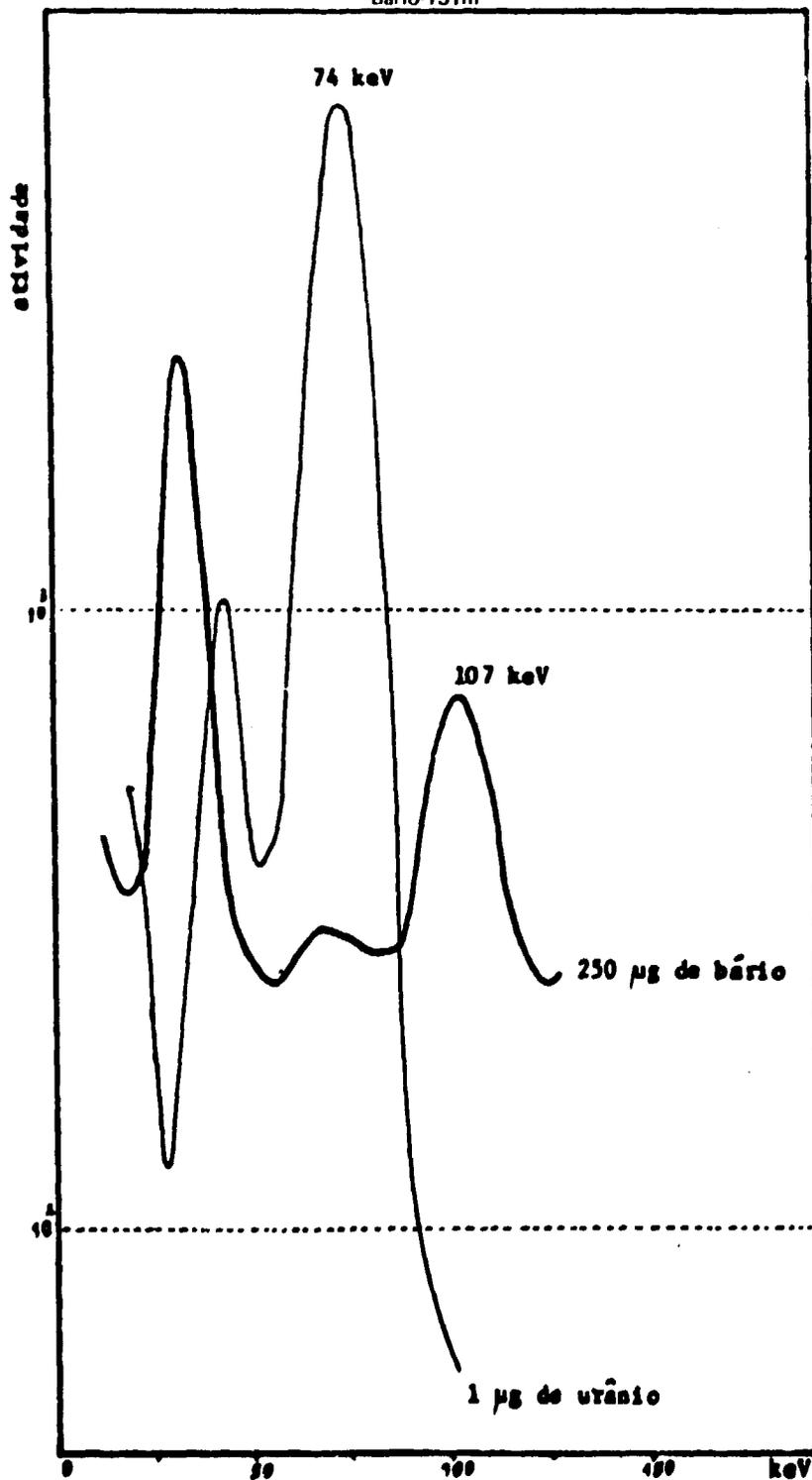
APÊNDICE IV
(continuação)

Cobalto-60m



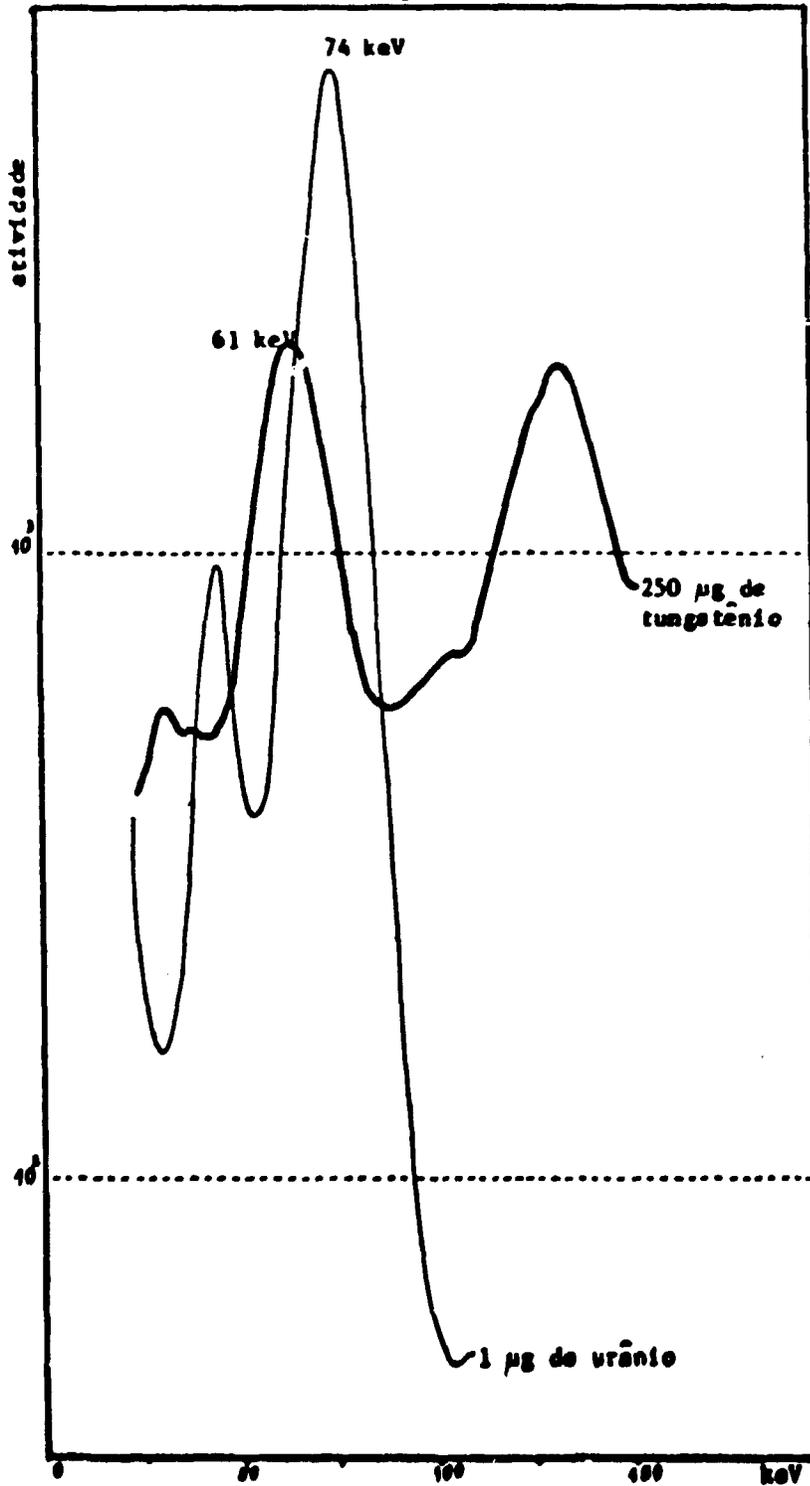
APÊNDICE IV
(continuação)

Bário-131m



APÊNDICE IV
(continuação)

Tungstênio-187



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORRISON, G. H. (Ed.) Trace Analysis – Physical Methods – Interscience, New York, 1965.
2. MORRISON, G. H., A. T. KASHUBA – Trace Element Analysis of Basaltic Rock Using Spark Source Mass Spectrometry – *Analyt. Chem.* **41**: 1842 (1969).
3. LAMBERT, M. C. – Some Practical Aspects of X-Ray Spectrography – Rept. HW-58967 – Printed by U. S. Atomic Energy Comm., 1959.
4. ANKNER, D. – X-Ray Fluorescence Determination of Low Heavy Metal Concentrations in the Oxides of the Fourth Side Group – *Nucl. Sci. Abstr.* **17**: 144 (1963).
5. HIROKAWA, K., H. GOTÔ – Determination of Uranium in Thorium by X-Ray Fluorescent Spectrometry – The Organometallic Precipitation Method. *Nucl. Sci. Abstr.* **17**: 2914 (1963).
6. DYER, F. F., J. F. EMERY, G. W. LEDDICOTTE – A Comprehensive Study of the Neutron Activation Analysis of Uranium by Delayed Neutron Counting – Rept. ORNL-3342; UC-4 Chemistry-TID 4500 (17th ed., Rev.), 1962.
7. AMIEL, S. – Analytical Applications of Delayed Neutron Emission in Fissionable Elements – *Analyt. Chem.*, **34**: 1683 (1962).
8. LAMARSH, J. R. – Introduction to Nuclear Reactor Theory – Addison Wesley Publishing Company, Inc. – New York, 1966, p.100.
9. SMALES, A. A. – The Determination of Small Quantities of Uranium in Rocks and Minerals by Radioactivation – *Analyst* **77**: 778 (1952).
10. HASKIN, L. A., H. W. FEARING, F. S. ROWLAND – Neutron Activation Analysis for Uranium-235, especially in Limestones, by Measurement of Xenonium-133 – *Analyt. Chem.*, **33**: 1298 (1961).
11. FISCHER, C., J. BEYDON – Dosage de manganese, sodium et uranium par les radioéléments – *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**: C102 (1953).
12. SUTTLE, A. D., B. C. O'BRIEN, D. W. MUELLER – Neutron Activation Analysis of Uranium in Geological Material by Measuring Tellurium-132 – *Analyt. Chem.*, **41**: 1265 (1969).
13. IKEDA, N., K. KIMURA, H. NOBUYUKI, H. SHOJI – A New Possibility for the Method of Activation Analysis of Uranium – *Radiochim. Acta* **12**: 72 (1969).
14. GIRARDI, F., R. PIETRA – Neutron Activation Analysis of Aluminium. Determination of Gamma emitting Impurities with long Half Lives – *Analyt. Chem.*, **35**: 173 (1963).
15. ROSS, W. J. – Activation Analysis of High Purity Materials – *Analyt. Chem.*, **36**: 1114 (1964).
16. EDINGTON, D. N. – The Estimation of Thorium and Uranium at the Submicrogram Level in Bone by Neutron Activation – *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **18**: 11 (1967).
17. MORGAN, J. W., J. F. LOVERING – Uranium and Thorium Abundancies in Chondrite Meteorites – *Talanta* **15**: 1079 (1968).
18. PICER, M., P. STROHAL – Determination of Thorium and Uranium in Biological Materials – *Analytica Chim. Acta* **40**: 131 (1968).

19. ABRÃO, A. Simultaneous Determination of Gold and Uranium in Ores by Radioactivation Analysis. Publicação IEA Nº 7, São Paulo, 1959.
20. DAS, M. S. Determination of Microgram Amounts of Uranium by Neutron Activation Analysis Using the 23,5 minute Uranium 239. U. S. Atomic Energy Comm., Rept. TID 18204, 1962.
21. DECAT, D., B. VAN ZANTEN, G. LEIJAERT. Determination of Trace Quantities of Uranium by Neutron Activation Analysis. *Analyt. Chem.*, **35** 845 (1963).
22. PROUZA, Z., M. RAKOVIC. The Resonance Neutron in Activation Analysis – Part 1: Theory – *Isotopenpraxis* **3** 389 (1967).
23. TURKOWSKY, C., H. STARK, H. J. BORN. Zur Bestimmung von Spuren an Uran in Gesteinen und Mineralien durch Neutronenaktivierung. *Radiochim. Acta* **8** 27 (1967).
24. MEYER, H. G. Non Destructive Determination of Uranium and Thorium in Geological Materials by Resonance Neutron Activation Analysis. *J. Radioanalyt. Chem.*, **7** 67 (1971).
25. STEINNES, E., D. BRUNE. Determination of Uranium in Rocks by Instrumental Activation Analysis using Epithermal Neutrons. *Talanta* **16** 1326 (1969).
26. HUGHES, D. J., R. B. SCHWARTZ. Neutron Cross Section. U. S. Atomic Energy Comm., Rept., BNL-325 (Second Edition), 1958.
27. BECKER, D. A., P. D. LAFLEUR. NBS Technical Note 508, p.36 Activation Analysis Section – July 1968 – June 1969.
28. QURESHI, I. Q., L. T. McCLONDON, P. D. LAFLEUR. Modern Trends in Activation Analysis **1** 366 (1969). NBS Special Publication 312.
29. KRAUS, K. A., F. NELSON. Metal Separations by Anion Exchange. Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry. Presented at the 59th Annual Meeting American Society for Testing Materials – Atlantic City, N. J. – June 18, 1956 – ASTM Special Publication 195.
30. STRELOW, F. W. E., C. J. BOTHMA. Anion Exchange and a Selectivity Scale for Elements in Sulfuric Acid Media with a Strongly Basic Resin. *Analyt. Chem.*, **39** 595 (1967).
31. KAWASUSHI, K., T. ITO, R. KURODA. Cation Exchange and Behavior of Metal Ions in Ammonium Sulphate Media. *J. Chromatography* **39** 61 (1969).
32. GLASSTONE, S., A. SESONKE. Nuclear Reactor Engineering – D. Van Nostrand Company Inc. – Princeton, N. J., 1967, p.79.
33. STEINNES, E., – Epithermal Neutron Activation Analysis of Geological Material – In A. O. BRUNFELT and E. STEINNES, Eds: Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry – Universitets – Forlaget, Oslo, 1971.
34. BRUNE, D., K. JIRLOW. Optimization in Activation Analysis by means of Epithermal Neutrons. Determination of Molybdenum in Steel. *Nukleonik* **6** 242 (1964).
35. DRAKE, M. K. – A Compilation of Resonance Integral – *Nucleonics* **24** 108 (1966).
36. BORG, D. C. – Applications of Activation Analysis to Biological and Medical Research – Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958 P/841 – United Nations, New York, **24** 283 (1959).

37. BORG, D. C., R. E. SEGEL, P. KIENLE, L. CAMPBELL – Selective Radioactivation and Multiple Coincidence Spectrometry in the Determination of Trace Elements in Biological Material. Measurement of Manganese – *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* 11 10 (1961).
38. STEINNES, E. – Determination of Molybdenum in Rocks by Epithermal Neutron Activation Analysis – *Analytica Chim. Acta* 57 249 (1971).
39. HAMAGUCHI, H., R. KURODA, T. SHIMIZU, I. TSUKSHARA, R. YAMAMOTO – Values for Trace Elements in G-1 and W-1 with Neutron Activation Analysis – II – Mo, Sb, Ta, W – *Geochim. cosmochim. Acta* 26 503 (1962).
40. LAUL, J. C., D. R. CASE, M. WETCHER, F. SCHMIDT – BLEEK, E. Lipschutz An Activation Analysis Technique for Determination of Trace Elements in Rocks and Chondrites – *J. Radioanalyt. Chem.*, 4 241 (1970).
41. RAKOVIČ, M., Z. PROUZA – The Resonance Neutrons in Activation Analysis – Part 2: Determination of Gold in Biological Material Based on the Analysis of Decay Curve – *Isotopenpraxis* 4 11 (1968).
42. RAKOVIČ, M., Z. PROUZA – The Resonance Neutrons in Activation Analysis – Part 3: Determination of Gold in Cadmium Telluride – *Isotopenpraxis* 4 138 (1968).
43. STÄRK, H., C. TURKOWSKY – Zur Bestimmung von Spurengehalten an Thorium-232 in Gesteinen und Mineralien durch Neutronenaktivierung *Radiochim. Acta* 5 16 (1966).
44. BRUNE, D. – Epithermal Neutron Activation Analysis for Iodine in Small Aqueous Samples – *Analytica Chim. Acta* 46 17 (1969).
45. BRUNFELT, A. O., E. STEINNES – Instrumental Activation Analysis of Silicate Rocks with Epithermal Neutrons – *Analytica Chim. Acta* 48 13 (1969).
46. GORDON, G. E., K. RANDLE, G. G. GOLES, J. B. CORLISS, M. H. BEESON, S. S. OXLEY – Instrumental Activation Analysis of Standard Rocks with high Resolution Gamma-Ray Detectors – *Geochim. cosmochim. Acta* 32 369 (1968).
47. HOGDAL, O. T. – Neutron Absorption in Pile Neutron Activation Analysis – Determination of Copper and Gold in Silver. *Radiochemical Methods of Analysis. Proceedings of the Symposium on Radiochemical Methods of Analysis held by the Internat. Atomic Energy Agency – Salzburg, 19-23 October 1964 – Vol. I p.23, IAEA, Vienna, 1965.*
48. CHERNICK, J., R. VERNON – Some Refinements in the Calculation of Resonance Integrals – *Nucl. Sci. Engng.* 4 649 (1958).
49. COVELL, D. F. – Determination of Gamma-Ray Abundance Directly from the Total Absorption Peak – *Analyt. Chem.* 31 1785 (1959).
50. PASSAGLIA, A. M., – Estudo da Determinação de Vanádio em Petróleo e Produtos Relacionados, por Análise por Ativação – Dissertação de Mestrado p.26 – Instituto de Química, São Paulo, 1972.
51. BROWNLEE, K. A. – *Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering – Second Edition – John Wiley, New York, (1966) Chapter II.*
52. NALIMOV, V. V. – *The Applications of Mathematical Statistics to Chemical Analysis – Addison Wesley Publishing Company Inc. – Pergamon Press – Reading, Mass., 1963.*

63. CURRIE, L. A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry - *Analyt. Chem.*, 40 586 (1968).
64. MATSUDA, H. T. - Sobre o Minério Uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil - Determinação não destrutiva do Urânio e Apresentação de um Esquema para o Aproveitamento do Urânio e do Molibdênio das suas Lixívias, por Troca Iônica - *Dissertação de Mestrado* - Escola Politécnica, São Paulo, 1970.
65. MIYAMARU, M. - Aplicação do Método de Análise por Ativação à Determinação de Poluentes Atmosféricos - *Dissertação de Mestrado* p. 43A - Instituto de Química, São Paulo, 1972.
66. Basic Safety Standards for Radiation Protection - IAEA, Vienna, 1967. Safety Series nº 9.
67. DIXON, W. J., F. J. MASSEY JR. - Introduction to Statistical Analysis, - Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1951 - First Edition, Second Impression - New York.
68. ABRÃO, A. - Estudo do Comportamento de Extração de Vários Elementos por Aminas de Cadeias Longas na Presença de Tiouréia Como Agente Complexante - *Tese de Doutorado* - Instituto de Química, São Paulo, 1971.
69. KIRBY, H. W. - The Radiochemistry of Protoactinium - Monsanto Chemical Co., USAEC Rept. NAS-NS-3016, 1959.
70. Guide for Measures of Precision and Accuracy - *Analyt. Chem.*, 40 2271 (1968).
71. Mc FARREN, E. F., R. J. LISHKA, J. H. PARKER - Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods - *Analyt. Chem.* 42 358 (1970).
72. ECKSCHLAGER, K. - Criterion for Judging the Acceptability of Analytical Methods - *Analyt. Chem.*, 44 878 (1972).
73. ECKSCHLAGER, K. - Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis - Van Nostrand Reinhold Co., London - Translation Editor: R. A. Chalmers, Printed in Czechoslovakia, 1969.
74. SATO, T. - The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid Solution by tri-n-dodecylamine - *J. inorg. nucl. Chem.*, 24 1267 (1962).
75. SATO, T. - The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid Solution by tri-n-octylamine - *J. inorg. nucl. Chem.*, 25 441 (1963).
76. SATO, T. - The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid Solution by Cyclohexyl-alkylamines - *J. inorg. nucl. Chem.*, 26 171 (1964).
77. SATO, T. - The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid Solution by benzyl-alkylamines - *J. inorg. nucl. Chem.*, 26 181 (1964).

