

BR8714639
INIS-BR--621

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"FLUORESCÊNCIA DE URÂNIO INDUZIDA POR LASER
COMO UM MÉTODO ANALÍTICO"

IANAI KRUTMAN

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre
na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica"

Orientador: Dr. SPERO PENHA MORATO

São Paulo
1985



ÍNDICE

	Pág.
ABSTRACT	1
RESUMO	2
OBJETIVOS	3
PREÂMBULO	4
CAPÍTULO I - Introdução	5
I.1. Breve histórico	5
I.2. O íon uranila - considerações gerais	7
CAPÍTULO II - O Laser de nitrogênio	11
II.1. A molécula de nitrogênio	11
II.2. Emissões laser na molécula de nitrogênio	13
II.3. Modelo para inversão de população	15
II.4. Parâmetros para o projeto de um laser de nitrogênio	18
II.5. Construção de um laser de nitrogênio com tecnologia nacional e materiais disponíveis no mercado local	19
II.5.1. Tubo de laser, cavidade e eletrodos	22
II.5.2. Capacitor	22
II.5.3. Spark-Gap	24
II.5.4. Fonte de alta tensão	25
II.5.5. Fluxo do gás	25
II.6. Resultados obtidos	26
CAPÍTULO III - Montagem de um Sistema de Fluorimetria a Laser para Laboratório	29
III.1. Laser de nitrogênio	31
III.2. Porta-amostras	31
III.3. Sistema de detecção	32
III.4. Breve descrição dos procedimentos operacionais	33
III.4.1. Cuidados preliminares com o sistema	33
III.4.2. Preparação das amostras	34
III.5. Resultados obtidos	35

..."I assert that there is a binkum sitting on the table in front of me, and that this tremendous fact, rightly understood, is the final, completely satisfying solution of the problem of evil. If you reject the principle in question, you have no grounds for denying the statement. You may say that you cannot detect my binkum, but I reply that of course you cannot because he is unobservable. If you want to know how his existence solves the problem of evil, I say that it is its nature to do so, and the definition of him, according to your own contention, is quite independent of any means you adopt to investigate him. If you ask, "What is a binkum, anyway?" I reply that is immediately evident; I cannot put it into words, but everyone knows what a binkum is. If you do not know, I shrug my shoulders and say that you must be speaking as a physicist"...

Prof. Herbert Dingle
in "Science and the Unobservable"
Nature 141(3557), 21 (1938).

FROM THE LIBRARY OF THE
PHYSICS DEPARTMENT
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
SAN DIEGO
CALIFORNIA 92161

CAPÍTULO IV - Conclusões e Sugestões	Pág. 39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
APÊNDICE - Efeitos Cooperativos	44

LASER INDUCED URANIUM FLUORESCENCE AS AN ANALYTICAL METHOD

IANAI KRUTMAN

A laser induced fluorescence system was developed to measure uranium trace level amounts in aqueous solution with reliable and simple materials and electronics. A nitrogen pulsed laser was built with the storage energy capacitor directly coupled to laser tube electrodes as a transmission line device.

This laser operated at 3Hz repetition rate with peak intensity around 21 kw and temporal width of 4.5×10^{-9} s.

A sample compartment made of rigid PVC and a photomultiplier housing of aluminium were constructed and assembled forming a single integrated device.

As a result of this prototype system we made several analytical measurements with U dissolved in nitric acid to obtain a calibration curve. We obtained a straight line from a plot of U concentration versus fluorescence intensity fitted by a least square method that produced a regression coefficient of 0.994. The lower limit of U determination was 30 ppb \pm 3.5%.

FLUORESCÊNCIA DE URÂNIO INDUZIDA POR LASER COMO UM MÉTODO ANALÍTICO

IANAI KRUTMAN

Foi desenvolvido um sistema de fluorescência induzida por laser para medir-se traços de urânio em solução aquosa com material e eletrônica simples e de fácil aquisição. Um laser de nitrogênio foi construído, para tanto, como o capacitor armazenador de energia acoplado diretamente aos eletrodos do tubo do laser como uma linha de transmissão.

Este laser operou a uma taxa de repetição de 3 Hz com intensidade pico de 21 KW, aproximadamente, e largura temporal de $4,5 \times 10^{-9}$ s.

Um porta-amostra foi feito com chapa de PVC rígida e um encapsulamento em alumínio foi feito para abrigar uma fotomultiplicadora, o conjunto foi montado formando um dispositivo integrado.

Como resultado deste sistema prototipo uma série de medidas foram feitas com U dissolvido em ácido nítrico para se obter uma curva de calibração. Obteve-se uma reta, num gráfico onde tem-se concentração de Urânio versus intensidade de fluorescência, ajustada pelo método de mínimos quadrados com coeficiente de regressão linear de 0,994. O limite mais baixo para esta montagem foi de 30 ppb \pm 3,5%.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como meta o desenvolvimento de um sistema integrado laser-dispositivo de detecção, com tecnologia nacional, para medida de concentração de urânio em solução aquosa por fluorescência excitada por laser de nitrogênio, para sua utilização, a priori, em medidas de salvaguarda. Deste ponto de vista podem ser considerados os seguintes objetivos principais:

i) O desenvolvimento de um laser de nitrogênio com material de fácil aquisição e eletrônica simples, compacto, de tal forma a ser utilizado na montagem de um sistema de fluorimetria para bancada de laboratório. É interessante frisar que o laser de nitrogênio pode ser aplicado em outros estudos tais como: bombeio de laser de corantes, pré-ionização de partículas aceleradas, (foto-química), espalhamento de luz para determinações de diâmetro e mobilidade de partículas, separação isotópica, entre outros.

ii) Montagem a nível de instrumentação de bancada de laboratório do sistema em questão sem no entanto chegarmos ao seu limite de detectabilidade (atualmente ppt), mas sim a um resultado que permita posteriormente a ampliação de seus limites e aplicabilidade, estaremos assim procurando os limites operacionais inerentes a esta montagem.

Achamos interessante ressaltar que este trabalho é uma continuação de um trabalho já realizado anteriormente onde foram utilizados: laser comercial de nitrogênio marca Molectron (400 kw/pulso); óptica com uso de monocromadores sistema de detecção acoplado a integrador box-car; realizado entre 1981 e 1982 no Departamento de Processos Especiais do IPEN (1). A idéia central do presente trabalho foi então baseado num arranjo já comprovado, nacionalizar os componentes e produzir um protótipo industrializável.

PREÂMBULO

Pode-se dividir este trabalho em duas fases distintas. Na primeira houve a preocupação com o desenvolvimento de um laser de nitrogênio, fonte de excitação, na segunda submeteu-se, por assim dizer, o laser a uma de suas aplicações: Fluorimetria para determinação da concentração de urânio em solução aquosa.

Assim na apresentação da monografia faz-se um breve histórico sobre o método de fluorimetria do urânio, mostrando a "revolução" que houve com a introdução no mercado de fluorímetros a laser.

A seguir coloca-se quais as principais características do sistema a ser analisado pelo método fluorimétrico, isto é, o íon uranila em solução aquosa; apresenta-se no segundo capítulo o nosso laser de nitrogênio, tomando-se o cuidado de fazer uma breve revisão sobre os conceitos deste sistema, os parâmetros que envolvem a construção de um laser de nitrogênio e finalmente os resultados do nosso trabalho.

No Capítulo 3 apresenta-se a montagem do sistema de fluorimetria destacando-se a sua simplicidade bem como frisando que nosso objetivo não foi o de obter um sistema sofisticado, apenas mostrar a viabilidade de que a partir de uma montagem que envolveu um laboratório completo partiu-se para uma "miniaturização" do sistema em questão, ou seja; de um laboratório chegou-se a um protótipo para bancada.

Finalmente, deixamos no Capítulo 4 as sugestões para o aperfeiçoamento deste trabalho no sentido de desenvolver um sistema de tratamento de dados digital.

CAPÍTULO I

Introdução

I.1. Breve Histórico

A luminescência do íon uranila atraiu a atenção desde 1853 com estudos realizados por Brewster [Jørgensen, 1979 (2)] e contribuiu indiretamente para a descoberta da radiatividade em 1896 por Becquerel.

O método fluorimétrico, aqui chamado convencional, para determinação de urânio é conhecido desde 1935 por sua sensibilidade e passou a ser usado extensivamente a partir da década de 50, na determinação de traços de urânio (3). Neste utiliza-se pastilhas ou sinterizadas com NaF_2 ou LiF (5), neste caso há vários parâmetros a se considerar como: extração do urânio, a presença indesejada de íons inibidores de fluorescência, variação de temperatura durante o preparo das amostras. Todos esses procedimentos trazem lentidão no processo de preparo das amostras bem como imprecisão considerada alta ($\pm 20\%$). O controle destas variáveis levou a obtenção de medidas com precisão da ordem de 12% ou até menos, porém mediante a utilização de equipamentos e materiais caros o que o torna extremamente dispendioso.

Em 1976, introduziu-se no mercado fluorímetros a laser que inicialmente tinham como propósito a determinação de urânio em águas naturais com objetivos de prospecção do mesmo. Foi testado para medidas em salvaguarda e aprovado (4,6). O fato de ser utilizado um laser como fonte de radiação ultravioleta tornou viável a realização de medidas de traços de urânio em soluções aquosas de diversos materiais até a faixa de ppt (7) com bastante rapidez; isto é, maior número de medidas por jornada de trabalho pela facilidade de preparação das amostras (150 contra 60 a 70 método convencional) (3), bem como, maior precisão nestas medidas ($\pm 5\%$) (3). Este instrumento trazia como fonte de radiação u.v. um laser de nitrogênio (1,3,5,6,8), que emite em 337,1 nm, com frequência de até 15 pulsos por segundo. Por ser utilizado na pros-

pecção de urânio, as soluções são preparadas diretamente com águas naturais (rios, lagos, etc.) trazendo em seu bojo um problema inerente a presença de materiais orgânicos neste meio (ácidos húmicos) que emitem uma fluorescência na banda dos 400 nm sobrepondo-se a emissão característica do urânio em 494-516 e 540 nm (Figs. 1 e 2). No entanto consegue-se separar os sinais provenientes da emissão opticamente com um filtro para o verde e temporalmente (através de uma porta temporal) com bloqueio eletrônico; pois os tempos de vida da emissão dos ácidos húmicos são da ordem de $\tau_{org} = 10^{-9}$ s enquanto que a do urânio é de cerca de 10^{-4} s (Fig. 3) (8).

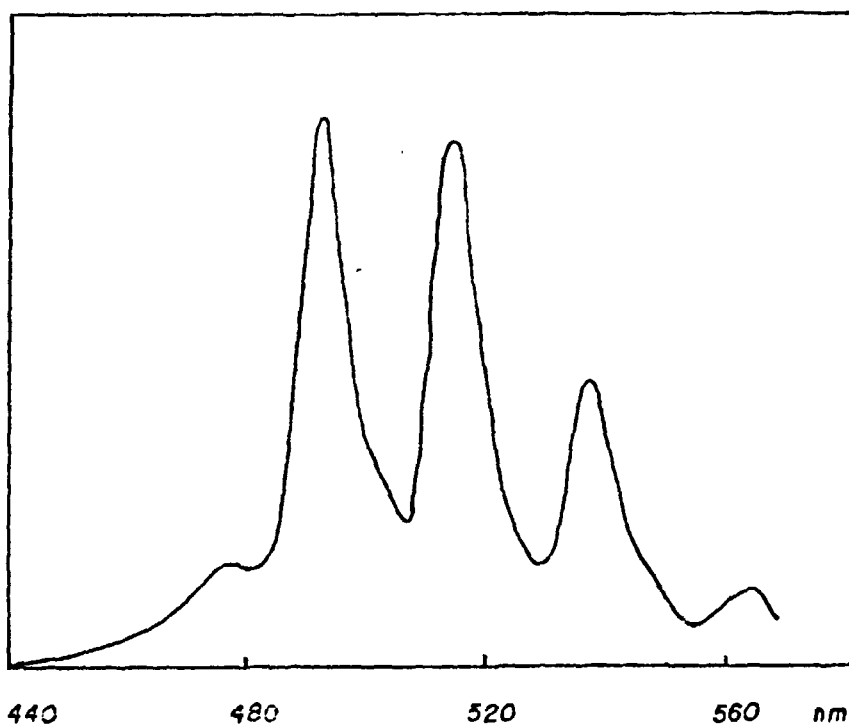


Fig. 1 - Espectro de emissão de uma solução de U.

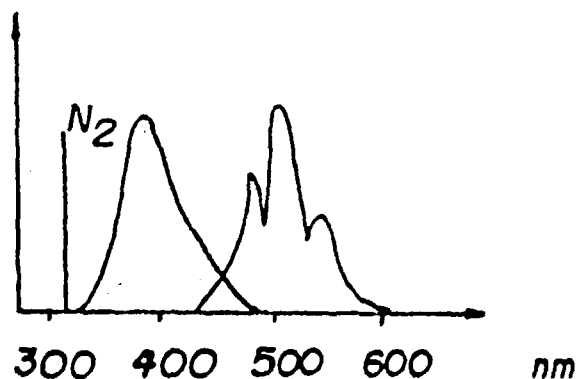


Fig. 2 - Emissão de ácidos húmicos sobrepondo-se à emissão de U.

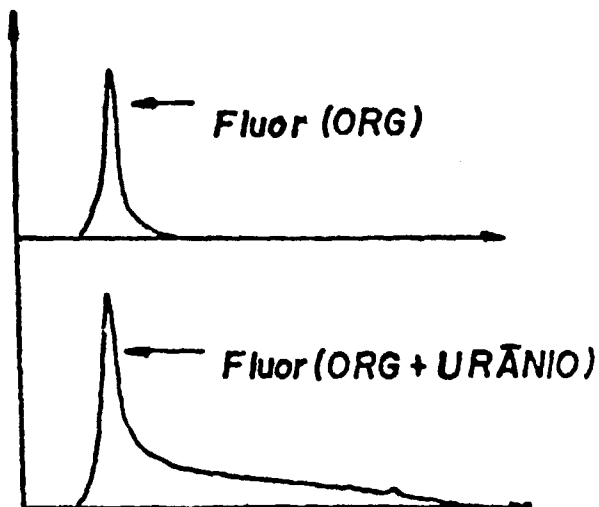


Fig. 3 - Fluorescência de ácidos húmicos (acima) e de ácidos húmicos mais urânio.

Outros tipos de laser foram utilizados recentemente (1981-1983) como fonte de excitação de urânio em solução, podemos destacar os trabalhos de Kenney-Wallace e col. (9) com laser de corante sintonizável, cuja emissão era de 414-514 nm e de Stephens e col. (10) cuja emissão era de $\lambda = 305$ nm (Rodamina B dobrada) e lasers de excímeros cuja emissão se dá em 308 nm por Berthaud e col. (11) ou laser de corante com $\lambda = 414$ nm; este inclusive num trabalho em que se utilizava o efeito de lente térmica fazendo medidas não radiativas, uma maneira de se fugir às interferências produzidas pela presença de compostos indesejáveis nas soluções em análise.

1.2. O Íon Uranila - Considerações Gerais

Embora não seja o objetivo deste trabalho estudar as propriedades foto-químicas do íon uranila em solução aquosa é interessante conhecê-las (ad-hoc) para determinar-se quais os parâmetros mais relevantes que devemos controlar para obter os melhores resultados na fluorimetria do urânio.

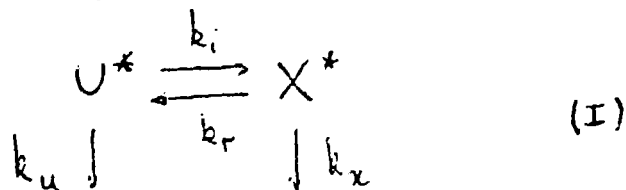
A estrutura eletrônica do íon uranila (2,12) pode ser descrita como sendo composta por um íon U^{+6} que tem

configuração $1s^2 2s^2 \dots 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$ e dois íons O^{-2} que têm configurações $1s^2 2s^2 2p^6$. O íon isolado UO^{++} é formado por combinações de ligações iônica e compartilhamento de elétrons. A princípio podemos pensar que a repulsão Coulombiana entre os dois íons de oxigênio favorece uma estrutura linear.

Em trabalhos recentes (13) há contestação, quanto a este formato por não estarem aí contidas as possibilidades de interação com o solvente que podem causar desvios nesta estrutura; passando por exemplo para uma forma piramidal pela proximidade de um átomo (ou íon) de hidrogênio.

Neste modelo linear impõe-se que os orbitais do urânio, 5f, 6d e 7s estejam vazios e que os orbitais 2s e 2p do oxigênio estejam ocupados, assim a luminescência característica do urânio U^{+6} sob excitação de u.v. se dá por transições eletrônicas na camada 5f (2) e ocorrem em três picos principais 490, 514 e 540 nm (Fig. 1) (1) que é a base para o método fluorimétrico.

Quando excitado por radiação u.v., o íon urânio em solução aquosa decai bi-exponencialmente (13) pois forma dois estados degenerados de $(UO_2^{2+})^*$ chamados U^* e X^* cuja separação é de cerca de 300 cm^{-1} e que no equilíbrio estabelecem um mecanismo de troca reversível, o qual podemos tentar visualizar por um modelo cinético:



onde k_u e k_x são as taxas de decaimento total de U^* e X^* e k_i e k_r são as constantes de troca reversível. Assumindo ainda que U^* pode ser populado diretamente na excitação, podemos representar a evolução temporal do sistema excitado, descrito pelas equações de taxa:

$$-d[U^*]/dt = (k_u + k_i)[U^*] - k_r[X^*] - I_{abs}(t)$$

$$- d[X^*]/dt = (k_x + k_r)[X^*] - k_i [U^*]$$

No caso de excitação por pulsos curtos (como por laser) a integração destes sistemas leva às soluções (13):

$$\{ [U^*](t) \} = [U^*](0) [C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t)]$$

$$\{ [X^*](t) \} = [U^*](0) \frac{k_i}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)]$$

onde:

$$k_{1,2} = (k_u + k_x + k_i + k_r) \pm \sqrt{(k_u + k_i - k_x - k_r)^2 + 4k_r k_i}$$

$$C_1 = k_u + k_i - k_2 / k_1 - k_2 \quad e \quad C_2 = k_1 - (k_u + k_i) / k_1 - k_2$$

Assim o estado U^* decai de acordo com a lei bi-exponencial por duas meias-vida k_1^{-1} e k_2^{-1} . O estado X^* cresce com a maior taxa, k_1 , e decai com a taxa k_2 . A razão entre as intensidades de fluorescência entre as duas componentes é dado por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{k_u + k_i - k_2}{k_1 - (k_u + k_i)}$$

Estudos de fluorescência do íon uranila em solução aquosa, excitadas por laser de nitrogênio (13) visando conhecer os mecanismos envolvidos na foto-química (do íon) foram realizadas extensivamente e os resultados mostravam que a intensidade da emissão do urânio depende dos seguintes parâmetros:

- i) Intensidade do feixe do laser de nitrogênio;
- ii) pH da amostra, que tem pico para emissão em pH 3,5 para solução aquosa de nitratos e pH 2 e pH 8 para urânio fundido em solução de K_2HPO_4 (14);
- iii) Supressão da emissão devido a presença de íons na solução sob análise tais como Fe, Mn e cloretos (6); Ce, V, Th, Cr, Cu, N e outros (4), tal inibição, ao que parece, se deve a processos de transferência de elétrons entre o elemento a ser analisado e o solvente. São eliminadas, tais interferências, através do método da adição, que consiste em

adicionarmos à amostra quantidades conhecidas de U_3O_8 padrão, ou mediante a utilização de laser de corante sintonizável (9) com a escolha das linhas de absorções mais fortes da solução em análise;

iv) Efeito devido à mudanças de temperatura; que se aumentada pode diminuir a meia-vida da emissão excitada em até 2,5 vezes (9) ou quanto a sua emissão pois pode provocar auto-supressão (inibição) do íon uranila (13) por causar efeitos vibracionais no íon O-U-O, deslocando por exemplo seu eixo de estabilidade.

Embora encontrando o uso de uma linguagem quase que químico-física, (constantes de reação, modelo cinético, etc.) nos trabalhos publicados nesta área, conseguiu-se chegar aos parâmetros mais importantes para análise fluorimétrica do urânio. O controle de temperatura na sala foi resolvido com o uso de condicionador de ar e o possível aquecimento da solução mediante uma excitação prévia pelo laser de nitrogênio durante três minutos (1) para depois iniciar a análise. O controle de pH foi feito durante a preparação da amostra minutos antes da análise (no sistema). Trabalhando-se inicialmente com solução padrão não houve problemas quando a presença de íons inibidores de emissão proveniente do urânio.

CAPÍTULO II

O Laser de Nitrogênio

Classificado como laser vibrônico (vibronic laser) molecular é chamado auto-sustentável (self-terminating) pois durante a descarga elétrica efetua-se a ionização do gás (em avalanche).

II.1. A Molécula de Nitrogênio

A molécula de nitrogênio é uma molécula homonuclear, ou seja, formada por átomos iguais. Seus núcleos se encontram a uma distância internuclear de equilíbrio de $1,1 \text{ \AA}$ para o estado eletrônico fundamental (15). Seu esquema de níveis de energia vibracional resulta em boa aproximação, descrito pelo modelo do oscilador anarmônico onde teremos uma série de níveis principais de energia (Fig. 4), que correspondem à energia contida nas órbitas eletrônicas. Para cada um desses níveis, chamados níveis eletrônicos, existem subníveis correspondentes a energia contida nos modos vibracionais da molécula, que por sua vez contém uma série de subníveis correspondentes à energia contida nos modos rotacionais da molécula. Os modos vibracionais são ocasionados pela oscilação dos núcleos dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio em relação a molécula, enquanto que os modos rotacionais são causados pela rotação dos núcleos em torno do centro de massa da mesma.

É interessante observar que numa molécula diatômica temos um campo de simetria cilíndrica cujo eixo de simetria coincide com as linhas que unem os núcleos (15). Neste caso o momento angular orbital \vec{L} , não se encontra definido e o que podemos caracterizar, tão somente, é o valor absoluto da projeção de \vec{L} sobre o eixo internuclear (Fig 5). Definimos então Λ como:

$$\Lambda = |\vec{L}| = 0, 1, 2, \dots, L$$

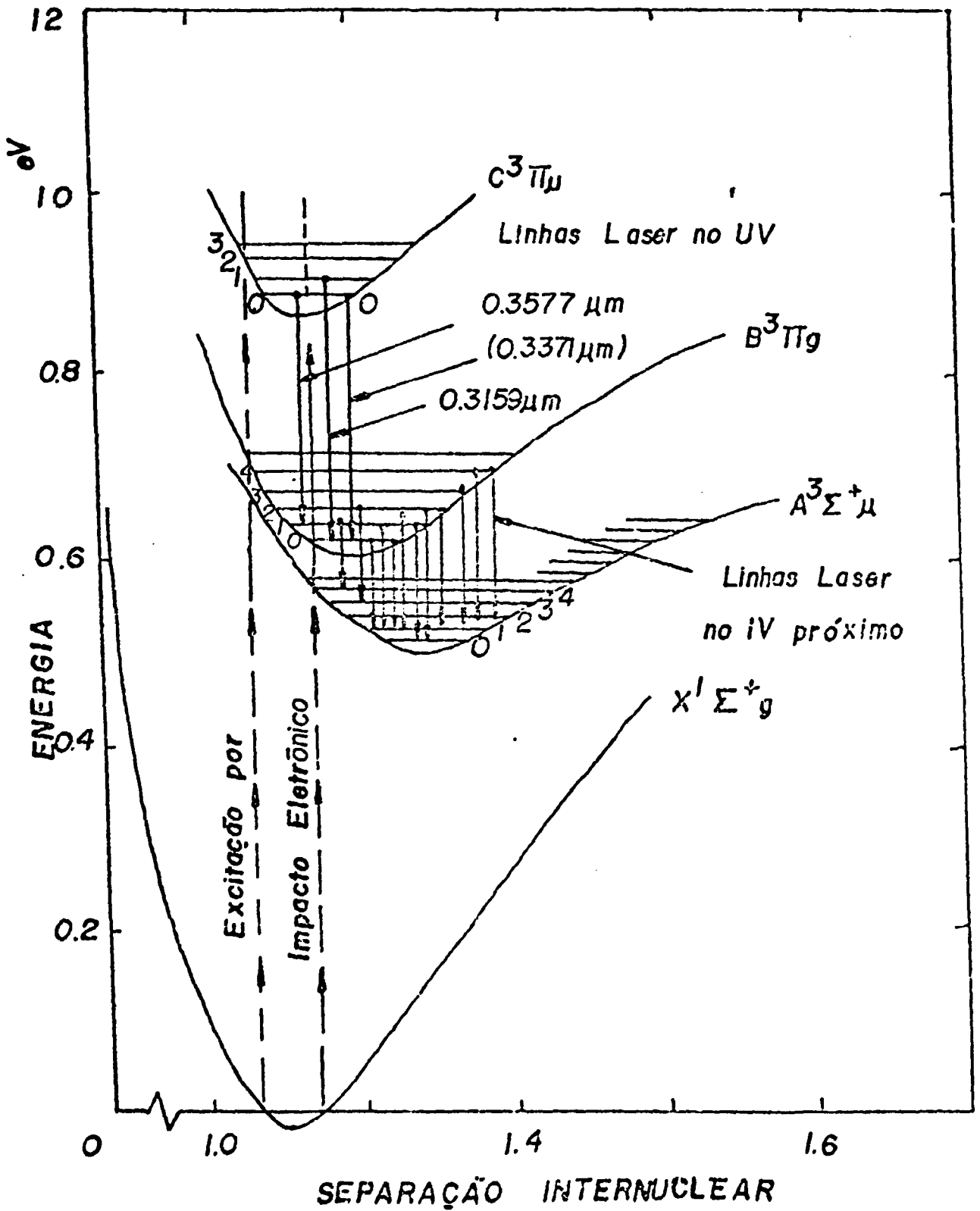


Fig. 4 - Esquema simplificado de níveis da molécula de nitrogênio.

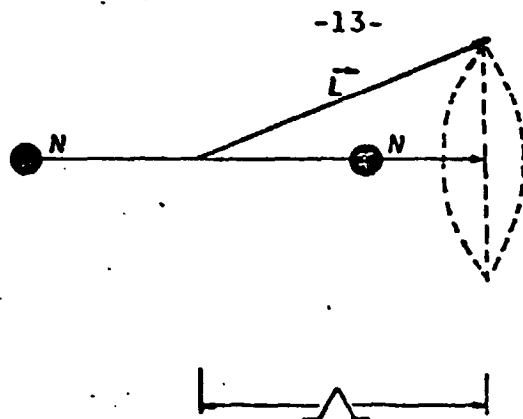


Fig. 5 - Precessão do momento angular orbital eletrônico ao redor do eixo internuclear da molécula de nitrogênio e sua projeção.

Desta relação temos que para cada valor de L teremos $L+1$ estados diferenciados. De acordo com as regras de acoplamento de Hund, que nos mostra como se forma o vetor momento angular total \vec{J} , o fato de definirmos Λ como valor absoluto da projeção de \vec{L} sobre o eixo internuclear, implica em que para todo $\Lambda \neq 0$ teremos um estado de energia duplamente degenerado. Tais estados são caracterizados pelas letras: $\Sigma, \Lambda = 0$; $\Pi, \Lambda = 1$; $\Delta, \Lambda = 2$.

II.2. Emissões Laser na Molécula de Nitrogênio

Cerca de 80 linhas laser foram observadas na molécula de nitrogênio (16). Quatro grupos de transição se destacam, são eles:

i) $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$: o segundo sistema positivo na região do ultravioleta $0,337 \mu\text{m}$; $0,358 \mu\text{m}$ e $0,316 \mu\text{m}$;

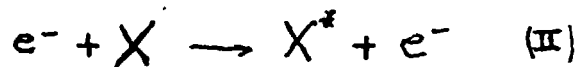
ii) $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$: o primeiro sistema positivo na região do visível ao infravermelho próximo $0,745 \mu\text{m}$ - 1235 m ;

iii) $a^1\Pi_g - a^1\Sigma_u^-$ $3,29 \text{ m}$ - $3,47 \text{ m}$ e $8,15 \text{ m}$ - $8,21 \text{ m}$;

iv) $\omega^1\Delta_u - a^1\Pi_g$: $3,7 \mu\text{m}$

Medidas dos tempos de vida para os primeiro e segundo sistemas positivos da molécula de nitrogênio mostram que só é possível obter-se laser sob forma pulsada: $\tau_c = 40 \text{ ns}$; $\tau_B = 10 \text{ s}$; $\tau_A \sim 1 \text{ ms}$.

Assume-se que a inversão de populações seja obtida por impacto eletrônico direto. Há duas classificações para este tipo de excitação (17). Quando estamos lidando com apenas uma espécie, como no caso do nitrogênio, dizemos ser de primeira ordem. Evidentemente, quando temos um sistema constituído de mais de uma espécie diz-se que há impacto eletrônico de segunda ordem. No primeiro caso o que ocorre é, de certa forma, extremamente simples e pode ser descrito pela reação abaixo (18):



onde X e X* representa a espécie no estado fundamental e excitado respectivamente. Para o primeiro sistema positivo o que ocorre está bem próximo da reação II acima descrita (18):

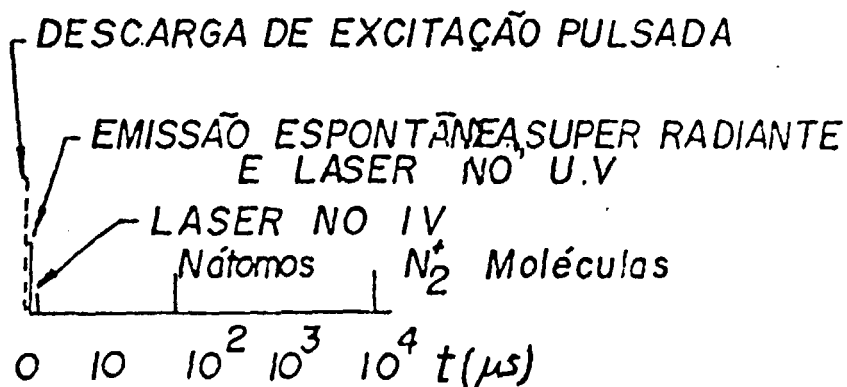
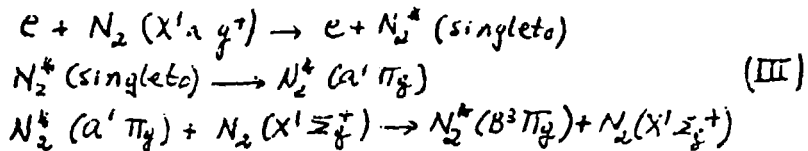


Fig. 6 - História temporal do N₂ excitado, destacando-se as emissões principais (Willet, C.S., Pergamon Press, 1974).

Fazendo um estudo temporal da descarga gasosa num laser de nitrogênio (16) detecta-se uma série de emissões. Após a descarga iniciar-se (10⁻⁸ s) foram detectadas emissões superradiante (emissão espontânea amplificada*), laser e emissões espontâneas. Depois (- 75 μs) foram detectadas emissões provenientes de transições atômicas do nitrogênio e a cer

* Apêndice.

ca de $10^4 \mu\text{s}$ foram observadas transições no primeiro sistema negativo de N_2^+ (Fig. 6). O primeiro potencial de ionização de molécula de nitrogênio está acima de 15 eV, desta forma para elétrons com energia da ordem de 11 eV numa descarga auto-sustentável irá ocorrer ionização por colisão molécula-molécula em quantidade significativa. Íons de moléculas de nitrogênio foram observados em estados meta-estáveis e mais que isto observou-se que os do tipo N_2^+ são formados após a emissão laser no u.v. (segundo sistema positivo $\text{C}^3\Pi_u$, $\text{B}^3\Pi_g$); por outro lado mostrou-se que a seção de choque de formação do íon N_2^- é razoável, o qual por sua vez pode decair rapidamente ($\sim 10^{-13}$ s) num dos estados $\text{C}^3\Pi_u$, $\text{B}^3\Pi_g$ e $\text{A}^3\Sigma_u^+$. Devido a perda de energia dos elétrons para N_2 e à sua alta densidade, as colisões do tipo molécula-molécula devem ser consideradas como causa para as descargas auto-sustentáveis.

Estudos de seção de choque para estados eletrônicos (16,18) da molécula de nitrogênio mostraram que a seção de choque do estado $\text{B}^3\Pi_g$ é maior que a do estado $\text{C}^3\Pi_u$. O estado $\text{B}^3\Pi_g$ tem uma probabilidade de excitação maior por impacto eletrônico direto que $\text{A}^3\Sigma_u^+$, o qual implica em que as espécies meta-estáveis em $\text{A}^3\Sigma_u^+$ são formadas mais por efeito cascata a partir de $\text{B}^3\Pi_g$ ou outros estados mais energéticos que por impacto eletrônico direto. De maneira geral, chega-se a conclusão que a excitação do estado $\text{C}^3\Pi_u$ pode ser bastante provável para elétrons de energia da ordem de 11 eV, deve-se considerar também que existem várias ressonâncias neste nível de energia (16,18).

II.3. Modelo Para Inversão de População

Na emissão laser u.v. da molécula de nitrogênio a linha mais significativa está em 337,1 nm, o que se pode constatar através do princípio de Franck-Condon** (16) pela

** Princípio de Franck-Condon. "A passagem de um estado eletrônico a outro em uma molécula, tem lugar tão rapidamente em comparação com o movimento vibracional que imediatamente após os núcleos ainda conservam aproximadamente as mesmas posições relativa e velocidade que tinham antes da transição. É o princípio básico para a compreensão de diagramas de coordenadas de configuração.

Tabela I de seções de choque dos níveis vibracionais.

Tabela I - Fatores de Franck-Condon ($q_{v',v''}$) para alguns estados vibracionais do segundo sistema positivo

v''	v'	0	1	2	3
0	0	0,449	0,329	0,147	0,052
1	0	0,390	0,019	0,204	0,200
3	0	0,135	0,322	0,035	0,060

As transições mais intensas que ocorrem no segundo sistema positivo são (evidentemente) identificáveis na Tabela I $v''(0) \rightarrow v'(0)$ ($\lambda = 337,1$ nm), $v''(1) \rightarrow v'(0)$ ($\lambda = 357,7$ nm) e $v''(0) \rightarrow v'(1)$ ($\lambda = 315,9$ nm) pois têm os fatores de Franck-Condon, maiores (Fig. 4).

Ao desenvolver seu modelo para explicar a ação laser em 337,1 nm do segundo sistema positivo Gerry (20) baseou-se nos resultados obtidos para o laser de Leonard (21). Assumiu a princípio que o estado $C^3\Pi_u$ é populado por impacto eletrônico direto a partir do estado fundamental. Não conseguindo medir a seção de choque para a excitação de $B^3\Pi_g$ assumiu que a razão entre a seção de choque de $B^3\Pi_g$ para $C^3\Pi_u$ é igual a razão do fator de Franck-Condon de superposição dos estados $B^3\Pi_g$ e $C^3\Pi_u$ com o estado fundamental. Estas seções de choque e a seção de choque de ionização foram integradas sobre uma distribuição Maxcoellian de velocidade para se obter as taxas de ionização e excitação como função da temperatura eletrônica. Para simplificar ainda fez as seguintes aproximações:

- i) Os processos envolvidos no sistema são a excitação dos níveis B e C e perda de energia por ionização;

ii) A inversão de população atinge o equilíbrio na saturação ($N_3 - N_2 = N_2$).

Ali e col. (22) refinaram a proposta de Gerry, considerando:

i) De-excitação por colisões e ionização por colisões para o estado $C^3\Pi_u$;

ii) Cálculo da densidade de potência assumindo a não saturação a priori.

Estabelece-se então as equações de estado do sistema em questão, considerando o laser de nitrogênio a 337,1 nm como um sistema de três níveis (22,23): $X^1\Sigma_g^+$ estado fundamental, nível 1; $B^3\Pi_g$ estado inferior, nível 2; $C^3\Pi_g$ estado superior, nível 3; (Fig. 1).

Sejam N_1 , N_2 e N_3 respectivamente a densidade populacional desses níveis, X_{ij} a taxa de excitação por colisão com elétrons do nível i para o nível j , $i < j$. Analogamente denota-se por Y_{ji} a taxa de de-excitação de j para i e τ_{ji} o tempo de vida radioativa de j para i . Finalmente seja R_{ji}^i a taxa de emissão induzida de j para i , a qual inclui a largura de linha, o coeficiente B de Einstein e a densidade de energia, tem-se então as seguintes equações de taxa:

$$\begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &= X_{23} N_2 + X_{13} N_1 - N_3 (Y_{32} + \tau_{32}^{-1}) - R_{32}^i [N_3 - (g_3/g_2) N_2] \\ \frac{dN_2}{dt} &= X_{12} N_1 + (\tau_{32}^{-1} + Y_{32}) N_3 - (\tau_{21}^{-1} + Y_{21} + X_{23}) N_2 - R_{32}^i [N_3 - (g_3/g_2) N_2] \\ \frac{dN_1}{dt} &= -(X_{12} + Y_{13}) N_1 + (\tau_{21}^{-1} + Y_{21}) N_2 + (\tau_{31}^{-1} + Y_{31}) N_3 \end{aligned}$$

onde, g_3 e g_2 são os pesos estatísticos para os níveis superior e inferior do laser, respectivamente.

Para (aproximações) simplificações pode-se desprezar os termos de emissão induzida e taxa de absorção, bem como, de de-excitação através de colisões dos níveis de laser para o estado fundamental. Por outro lado, usando o fato de que $\tau_{31} \gg \tau_{32}$ e que $X_{13} > X_{12}$ e de acordo com o princípio de Franck-Condon, e do fato de que $\tau_{21} > \tau_{32}$ ($\tau_{32} = 40$ ns e $\tau_{21} = 10 \mu s$), obtém-se:

$$\begin{aligned} N_3 &= N_1 X_{13} t - \frac{1}{2} N_1 X_{13} (Y_{32} + \tau_{32}^{-1}) t^2 \\ N_2 &= \frac{1}{2} N_1 X_{13} (Y_{32} + \tau_{32}^{-1}) t^2 \end{aligned}$$

onde: para a condição de inversão de população $N_3 > N_2$, tem-se que:

$$t < 1 / (Y_{32} + \frac{-1}{32}) \quad (22)$$

O que quer dizer que só é possível obter-se a inversão de população num tempo menor (da ordem) do tempo de vida do estado $C^3\pi_u$. Quando a densidade eletrônica N_e é maior que $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ devido a $Y_{32} > Z_{31}^{-1}$ a inversão é temporalmente muito mais curta.

II.4. Parâmetros para o Projeto de um Laser de Nitrogênio

Para se conseguir ação laser em 337,1 nm faz-se necessário um sistema capaz de fornecer condições para que haja uma inversão de população num tempo menor que a meia-vida do estado $C^3\pi_u$. Deve-se proporcionar ao sistema um acréscimo de elétrons muito rápido a uma taxa bastante elevada ($di/dt = 10^{14} \text{ A/s}$) (24,25). Isto se obtém mediante um sistema com baixa indutância e baixa impedância.

Neste sentido desenvolveu-se um sistema extremamente parecido àquele proposto por Shipman (24) com algumas diferenças quanto ao arranjo final (comentadas nas próximas seções). O sistema em si obedece à configuração de um laser excitado por campo cruzado (21) que tem os eletrodos posicionados de forma a proporcionar um campo elétrico, no momento da descarga, perpendicular ao fluxo do gás (Fig 7). Tais lasers são conhecidos na literatura como lasers TE (Transversely Excited).

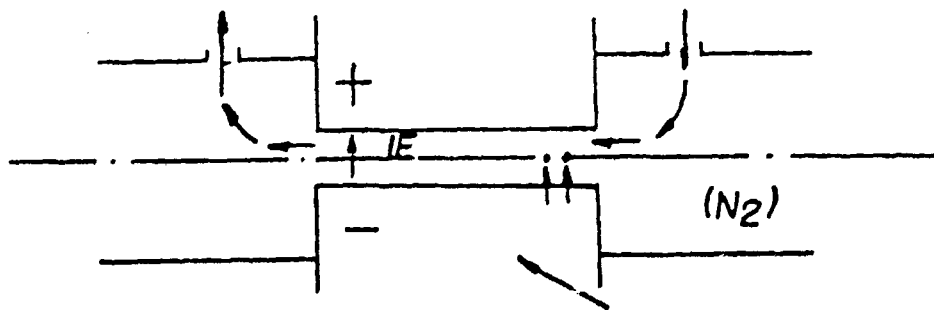


Fig. 7 - Configuração de laser de campo cruzado (TE).

O sistema é composto por um capacitador armazenador de energia, C. um sistema de chaveamento acionado por Spark-Gap (Câmara de Disparo), uma indutância L, entre os eletrodos do tubo laser (tubo de descarga), para manter o potencial do circuito num mesmo nível e o tubo do laser que durante a descarga do pulso sobre seus eletrodos funciona como uma resistência variável com o tempo em função da formação do plasma, (através) do nitrogênio. Pode-se, de maneira esquemática, tentar compreender o que ocorre durante a evolução de um pulso (Fig. 8).

Alta tensão é fornecido por uma fonte (Fig. 8a) de tal forma a armazenar energia no capacitor C. A uma tensão V_0 , determinada pela distância entre os eletrodos do spark-cap, S.G., rompe-se o dielétrico do gás contido neste compartimento e fecha-se então o circuito formador do pulso (Fig. 8b). Neste instante o capacitor C, está em paralelo com os eletrodos do laser e desta forma o pulso é transportado pelo sistema como uma onda viajante ao longo de uma linha de transmissão até o tubo de descarga, num tempo extremamente rápido, produzindo um pulso através dos eletrodos do tubo do laser com uma tensão maior e/ou igual a tensão de ruptura do nitrogênio, produzindo-se então ação laser (Fig. 8c). O plasma que vai se formando por efeito deste pulso funciona, como foi dito anteriormente, como uma resistência variável com o tempo $R_g(t)$ (Fig. 8b). Desta forma a tensão de ruptura do gás pode-se escrever: (20,22,26):

$$V_r = L \frac{di}{dt} + [R_g(t) + R_s(t)] i(t) + V_0 \int_0^t \frac{i(t) dt}{C}$$

onde: V_r = tensão de ruptura do gás; L - indutância (do chaveamento) do circuito; $R_g(t)$ = resistência do plasma no tubo do laser; $R_s(t)$ = resistência equivalente do circuito de chaveamento; V_0 = tensão de carga do capacitor C.

II.5. Construção de um Laser de Nitrogênio com Tecnologia Nacional e Materiais Disponíveis no Mercado Local

Tomando-se as devidas precauções com os parâmetros referenciados na última seção é que se construiu o laser

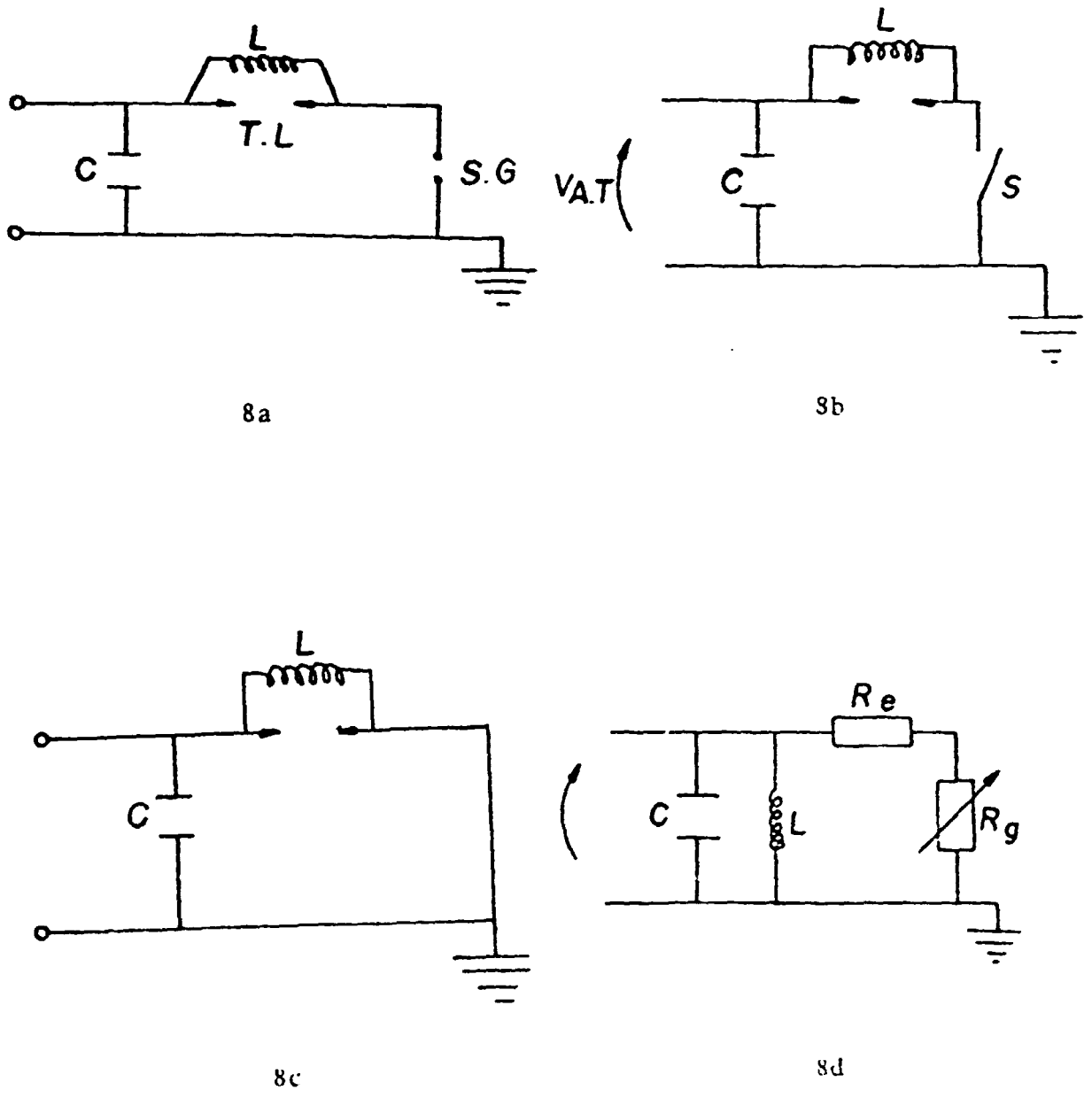


Fig. 8 - Sequência temporal da descarga do laser.

de nitrogênio, da forma mais simplificada que nos foi possível. Nos parágrafos seguintes faz-se um relato da confecção dos itens mais importantes.

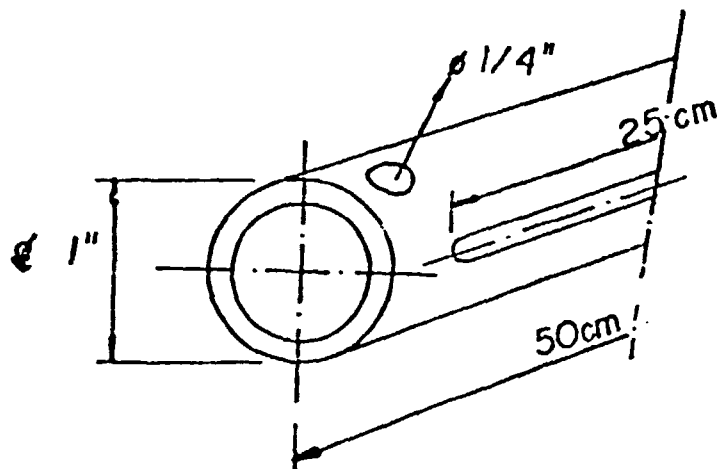


Fig. 9 - Tubo do laser.

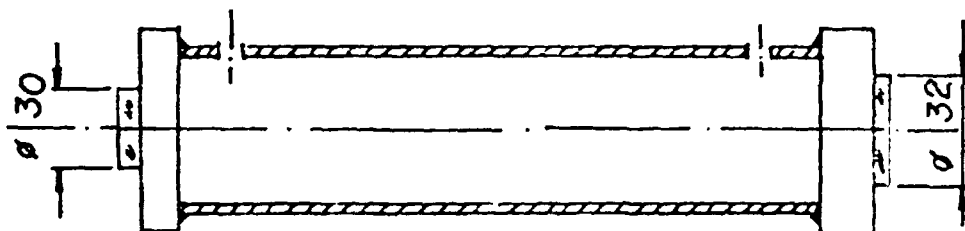


Fig. 10 - Esquema de montagem da cavidade.

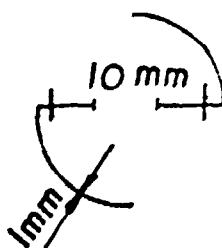


Fig. 11 - Perfil dos eletrodos ao longo do tubo de descarga.

II.5.1. Tubo do laser, cavidade e eletrodos

Seguindo a idéia básica de Massone e col. (19) montou-se o tubo do laser com um tubo de PVC rígido de cerca de 50 cm de comprimento com diâmetro interno de 1". No tubo foram feitos dois orifícios para permitir a circulação do nitrogênio e rasgos de cerca de 25,0 cm x 1,0 mm para colocação dos eletrodos (Fig. 9). Utilizou-se como espelho uma superfície aluminizada cuidadosamente polida, e como janela de saída uma lâmina de quartzo. Ambos foram cimentados ao tubo de PVC com araldite comercial e na janela de saída foi deixada para passagem da radiação (efetivamente) um diâmetro de 30 mm (Fig. 10). Os eletrodos foram confeccionados em chapa de alumínio com 1 mm de espessura, tendo sido dobrados (Fig. 11) e fixados ao tubo do laser com araldite. A distância entre os mesmos é cerca de 10,0 mm (montados com gabarito) e obedecem em relação ao fluxo do gás uma configuração TE ou campo cruzado como frisado anteriormente.

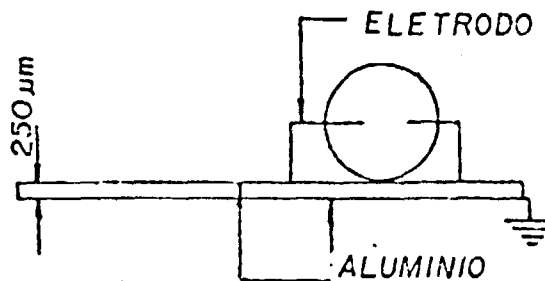


Fig. 12 - Esquema de montagem do capacitor, antes de ser enrolado em volta do tubo do laser.

II.5.2. Capacitor

O capacitor (Fig. 12) foi projetado e construído no laboratório por Gessé E.C. Nogueira e col. (27) com folha de papel alumínio de 250 μm de espessura, tendo sido usado como material dielétrico folhas de polipropileno de 15 μm de espessura e rigidez dielétrica de 7 kV/25,4 μm . Sua constante dielétrica relativa é de $\epsilon_r = 2,3$ (28). Suas dimensões na montagem definitiva ficaram em: 1000 mm x 265 mm x 0,135 mm. Funciona como um capacitor de placas paralelas. Em

tão a capacitância é calculada facilmente(29)

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A/e$$

onde: ϵ_r - constante dielétrica do material isolante; A - área do capacitor; e - espessura do dielétrico; ϵ_0 - constante dielétrica do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ SI e neste caso tem-se que: $C = 39,956$ nF ou $C \approx 40$ nF.

Sabemos que parte do capacitor funciona como linha de transmissão, trabalhos como os de Snipman (24); Geller e col. (25) e Bastings e col. (30) usam linhas de transmissão de baixa impedância e baixa indutância confeccionadas em placas planas paralelas, como armazenadores de energia e componente formador do pulso.

Procurando obter um sistema simples e compacto o capacitor-linha de transmissão foi enrolado ao redor do tubo do laser, fugindo-se assim da dificuldade de obtermos um capacitor nacional de pequenas dimensões e evitando o uso de placas de circuito impresso de dupla face que além do mais são dispendiosos. A montagem, desta maneira, do capacitor certamente aumentou a indutância do sistema, mas não o suficiente para que não se obtivesse ação laser. Além disso, o sistema integrado tubo-capacitor resultou num componente selado extremamente compacto.

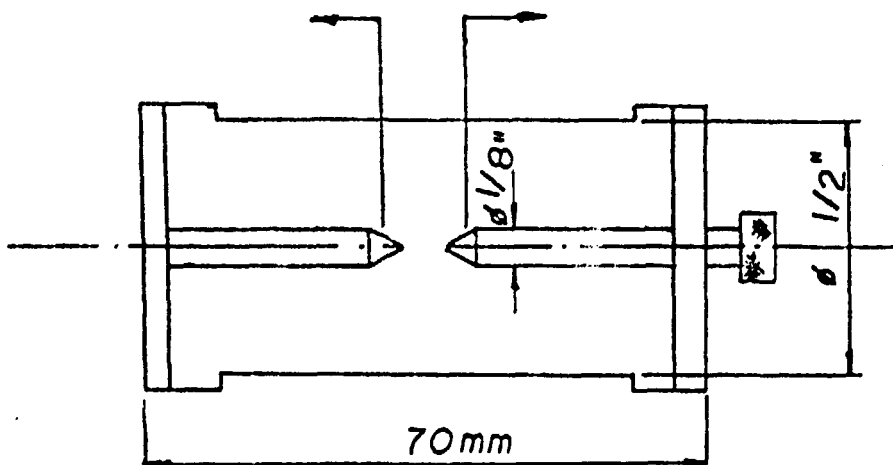


Fig. 13 - Esquema de Spark-Gap utilizado para chaveamento do laser.

II.5.3. Spark-Gap

Foi confeccionado com um tubo de PVC rígido de comprimento total 70,0 mm com diâmetro interno de 1/2" (Fig. 13). Como eletrodos foram usados parafusos de latão de diâmetro de 1/8", ambos com as extremidades ponteadas para aproveitar-se do efeito corona. A câmara foi fechada mediante a confecção de duas tampas de PVC com roscas, de diâmetro interno de 3/4" que servem como suporte para os eletrodos. Numa das tampas há um orifício para a passagem de ar, trabalhando o sistema, desta forma, à pressão atmosférica. Devido ao contacto com o ar faz-se necessária uma limpeza constante desta câmara. Observou-se, diferenças de intensidade de pulso de até 50%, devido a extrema simplicidade do sistema. A distância entre os eletrodos determina a frequência de trabalho do sistema laser bem como a tensão de trabalho do mesmo.

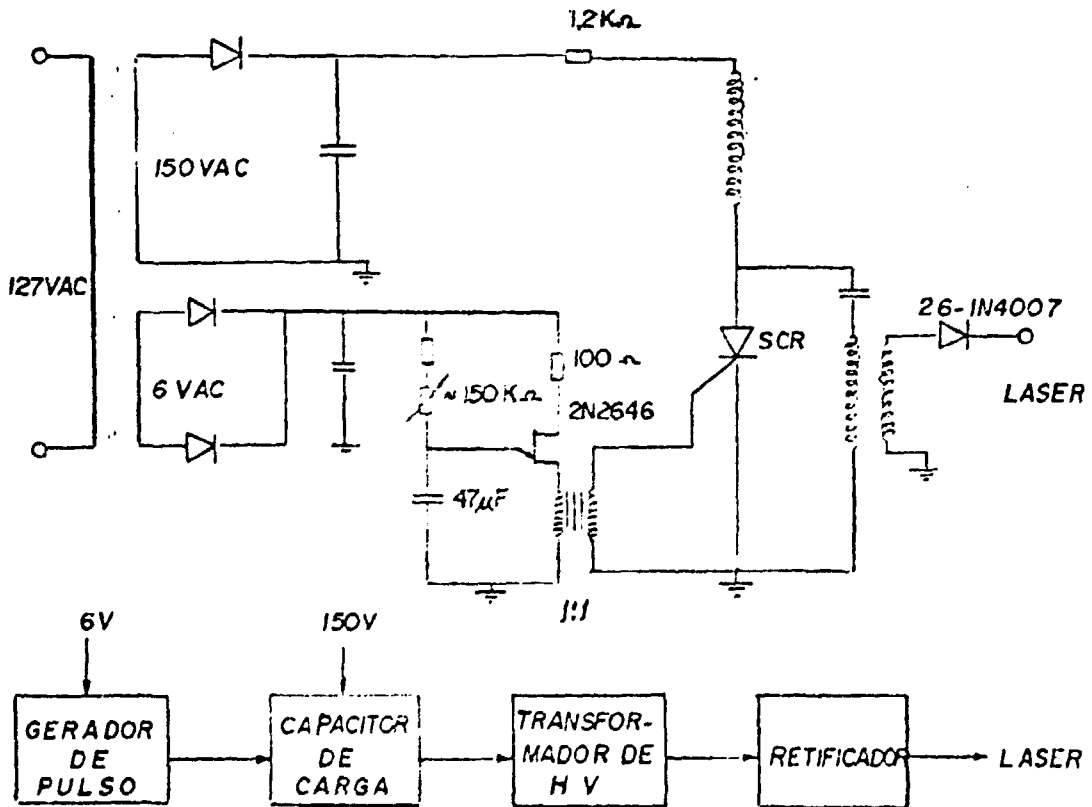


Fig. 14 - Esquema da fonte de alimentação.

II.5.4. Fonte de alta tensão

Foi utilizada uma bobina automotiva (Fig. 14) alimentada por um circuito gerador de pulsos, baseado num transistor uni-junção do tipo 2N2646. Tal fonte é capaz de fornecer até 25 KV mas o sistema encontra-se limitado a 15 KV. Os sistema fonte + laser trabalha, como um todo, a uma frequência de até 3 Hz dentro dos padrões usados em fluorimetria a laser (9).

II.5.5. Fluxo do gás

O circuito é muito simples como podemos ver pela (Fig. 15). Usamos uma bomba de vácuo marca Edwards, modelo Speedvac-2, tubos de polivinil conectados ao tubo de laser por flanges de 1/4" para entrada e saída da marca Detroit cimentados com araldite comercial. Um cilindro de carga máxima de 1500 psia da marca Oxigênio do Brasil é usado como reservatório de nitrogênio de grau U (ultra-puro), o qual tem seu fluxo de saída controlado por um manômetro marca Victor modelo VTS 700 de duplo estágio. O controle do fluxo é feito por duas válvulas finas, Detroit-1/4" uma para entrada do gás e outra para estrangular a saída, fazendo com que se mantenha uma uniformidade no fluxo de nitrogênio dentro do tubo do laser. O controle da pressão é monitorado por um vacuômetro da marca Lilly. O vácuo final conseguido para fins de teste do sistema foi de aproximadamente 100 mTorr.

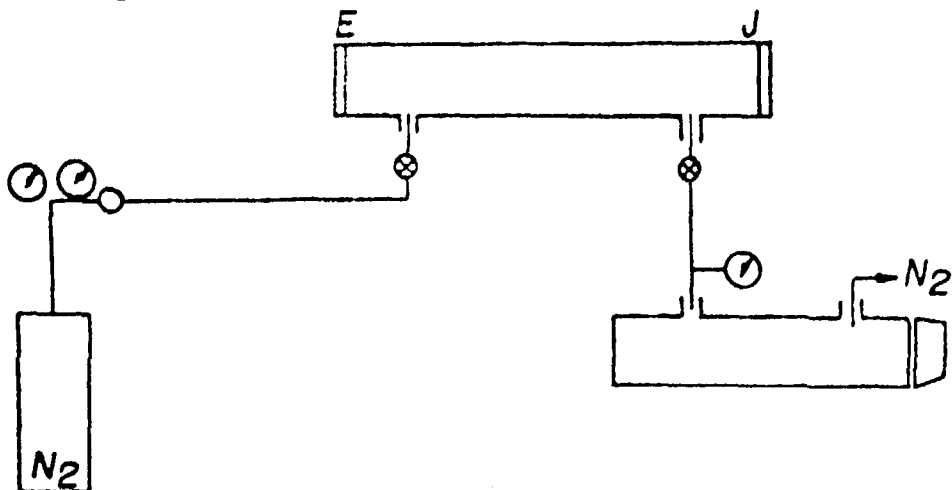


Fig. 15 - Esquema do circuito de passagem do gás.

II.6. Resultados Obtidos

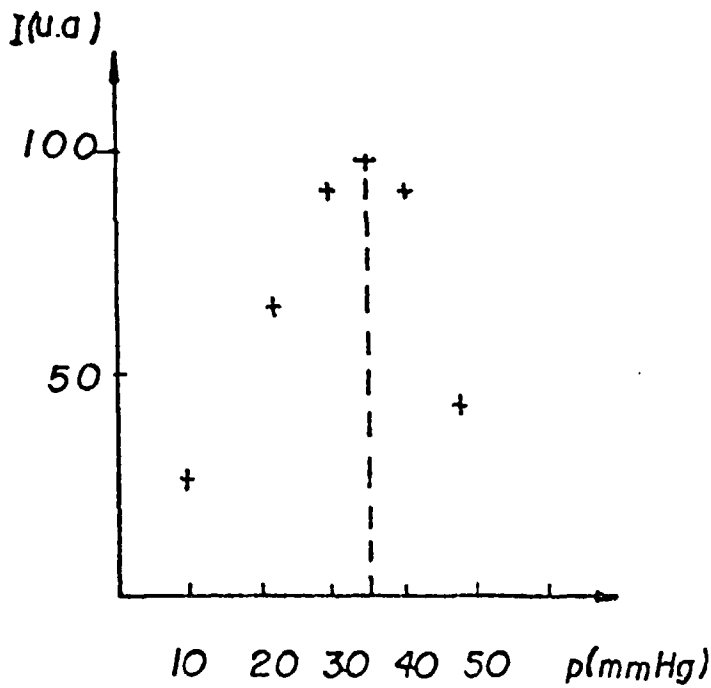


Fig. 16 - Curva característica do laser de nitrogênio I (u.a.) x p (mmHg).

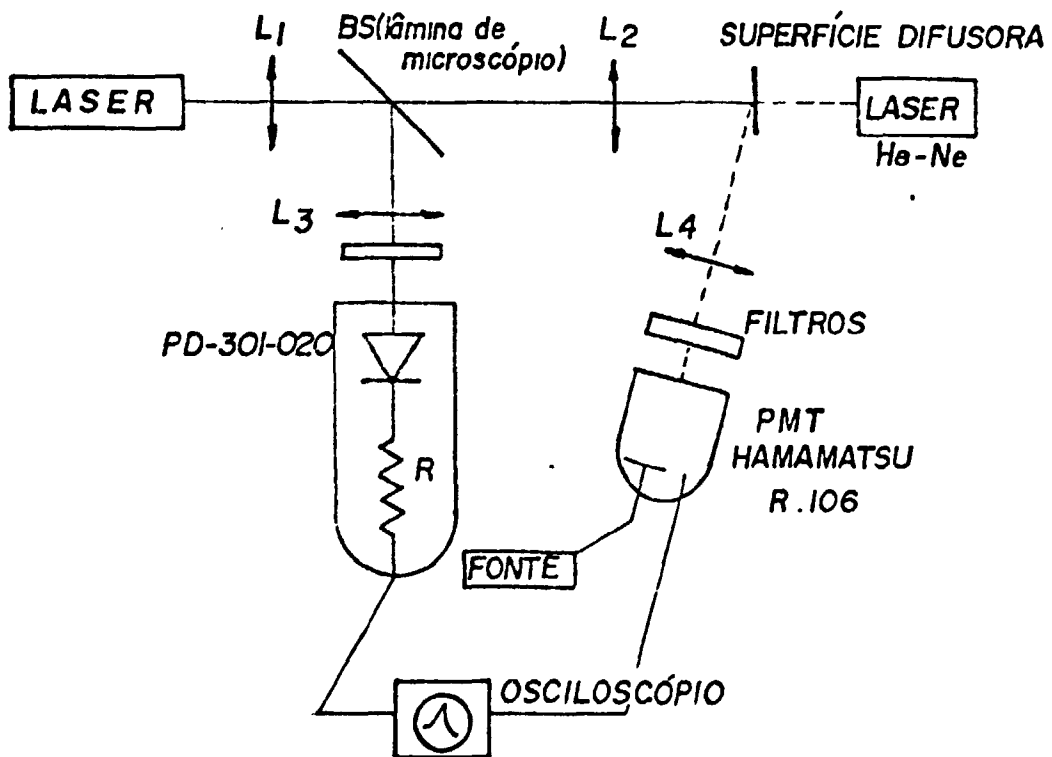


Fig. 17 - Esquema de arranjo montado para obtenção da potência por pulso do laser e curva característica I (u.a.) x P (mmHg).

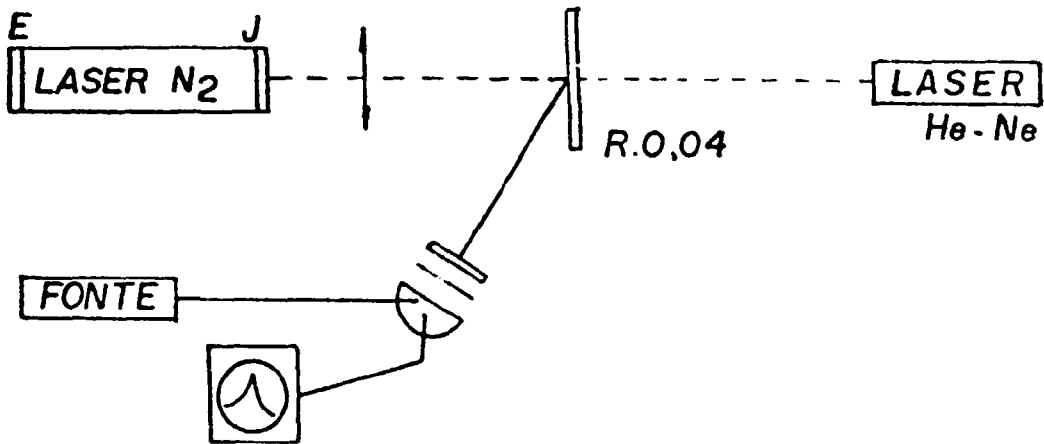


Fig. 18 - Esquema de arranjo montado para obtenção da largura de pulso temporal do laser.

Para obtenção da curva característica do laser: intensidade x pressão (Fig. 16) e medidas de potência por pulso e largura de pulso foram montados dois arranjos análogos (Figs. 17 e 18). No primeiro utilizou-se uma foto multiplicadora da marca Hamamatsu modelo R-106 com pico de resposta em 340 nm e tempo de subida de 2 ns (31) a uma tensão de 1 KV, um fotodiodo rápido marca Scientech modelo 301-020 com tempo de subida em torno dos 100 ps para "triggeramento externo do osciloscópio (sistema de registro) neste caso, e que na segunda montagem foi usado como detector para levantamento da largura temporal do pulso (Fig. 18). Além desses componentes básicos utilizou-se ainda: lâminas difusoras, filtros de densidade neutra para uma atenuação da ordem de 10^{-7} da radiação incidente, fonte de alta tensão estabilizada da marca Tektrol com até 2 mA de intensidade de corrente, osciloscópio da marca Tektronics modelo 7503, laser de He-Ne para alinhamento, lâmina de microscópio para servir de superfície refletora de u.v. e espelho divisor de feixe. A configuração utilizada está baseada na montagem proposta por Heard (32) para medidas em lasers pulsados. Encontramos então os seguintes resultados: uma potência por pulso igual a 21,122 kW para o máximo de intensidade em 35 torr (Fig. 17), uma largura temporal de cerca de $4,5 \times 10^{-9}$ s o que equivale a uma energia por pulso de 95 μ j.

Lembrando que neste caso a energia está armazenada no capacitor e trabalha-se com uma tensão da ordem de 8 KV temos uma energia armazenada $CV^2/2$ de 1,28 μ j obtendo assim um rendimento na faixa de até 0,08%. Na literatura costuma-se encontrar um rendimento da ordem de 0,1% (26) que está bastante próximo, visto nosso sistema ser bem simples.

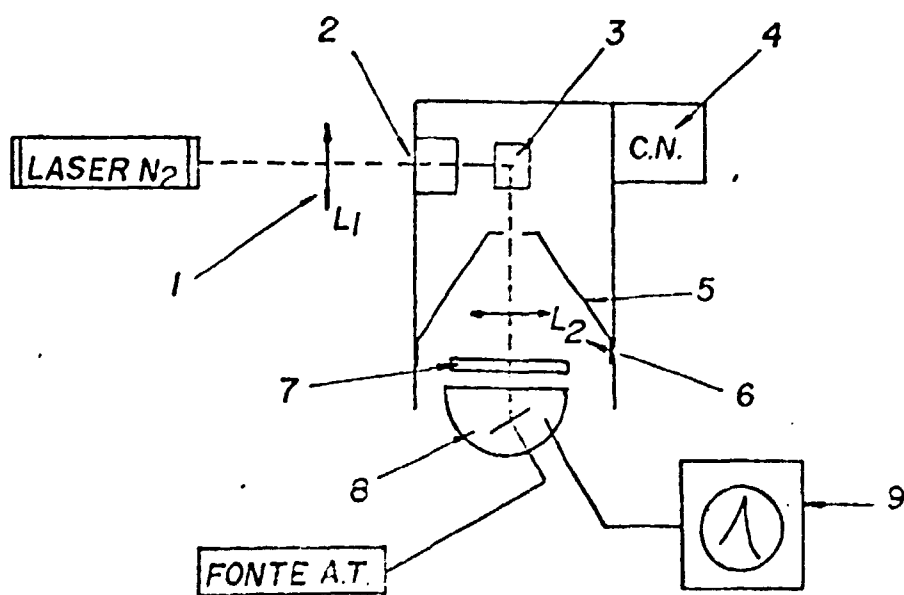
Estimou-se o tempo de vida para o arranjo em questão em cerca de $1,0 \times 10^6$ pulsos. O capacitor numa primeira montagem apresentou problemas por ataque químico no dielétrico. Para solucionar este problema impregnou-se o mesmo com óleo isolante entre as camadas, mediante a colocação de papel dielétrico embebido em óleo (óleo isolante para transformador tipo SD-20). Foi também observado desgaste excessivo na junção das folhas de alumínio com os eletrodos provavelmente causado por efeito de gradiente de corrente (kA). Tal problema foi sanado mediante o uso de um reforço feito por chapa de alumínio de 0,8 mm de espessura colocado para pressionar por igual as folhas de alumínio ao longo dos eletrodos.

Estima-se a razão E/P (23) (campo elétrico por pressão); de extrema importância (para se ter uma idéia da temperatura eletrônica em nosso sistema e) para se ter uma idéia do limiar do sistema quando da produção do plasma. em $228 \text{ V.torr}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ bem próximo do valor teórico calculado por Godard (23) que era de $250 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$. É interessante ressaltar que outros autores, como no trabalho de Fitzsimmons e col. (26), encontraram limiares bem menores $E/P = 80 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$. As expressões que relacionam a temperatura eletrônica com a razão E/P foram obtidas empiricamente, dependendo de vários parâmetros: seção de choque da molécula de N_2 (23); coeficiente de ionização de Townsend (26), velocidade dos elétrons, etc. Provavelmente devido a estas razões há esta disparidade para se determinar o valor deste limiar.

CAPÍTULO III

Montagem de Um Sistema de Fluorimetria a Laser Para Laboratório

A idéia desta montagem está baseada no trabalho de Kenney-Wallace e col. (9), bastante simples, onde não existe nenhum sistema de aquisição de dados muito elaborado, mas simplesmente usa-se um osciloscópio e um registrador X-Y. Desta forma procuramos utilizar os dispositivos ópticos mais simples como lentes e filtros, bem como, fontes e osciloscópio disponíveis no laboratório, fugindo assim da aquisição de material dispendioso.



- 1) Lente L_1 , colimadora do feixe do laser;
- 2) Furo para selecionar região central do feixe do laser = 2 mm;
- 3) Porta-amostra;
- 4) Corpo negro;
- 5) Máscara
- 6) Lente, L_2 , colimadora da emissão de U;
- 7) Filtros para selecionar pico de emissão de 490 nm;
- 8) Fotomultiplicadora;
- 9) Osciloscópio.

Fig. 19 - Esquema de montagem de um sistema de fluorimetria a laser para bancada de laboratório.

A Fig. 19, nos dá uma idéia geral do arranjo adotado para a montagem, que consiste basicamente de três elementos: laser de nitrogênio (fonte de excitação), caixa para porta-amostras e foto-detetor, acoplados numa única mesa com as seguintes dimensões de contorno, isto é, pensando-se numa caixa-preta de 850 x 200 x 200 mm (Fig. 20).

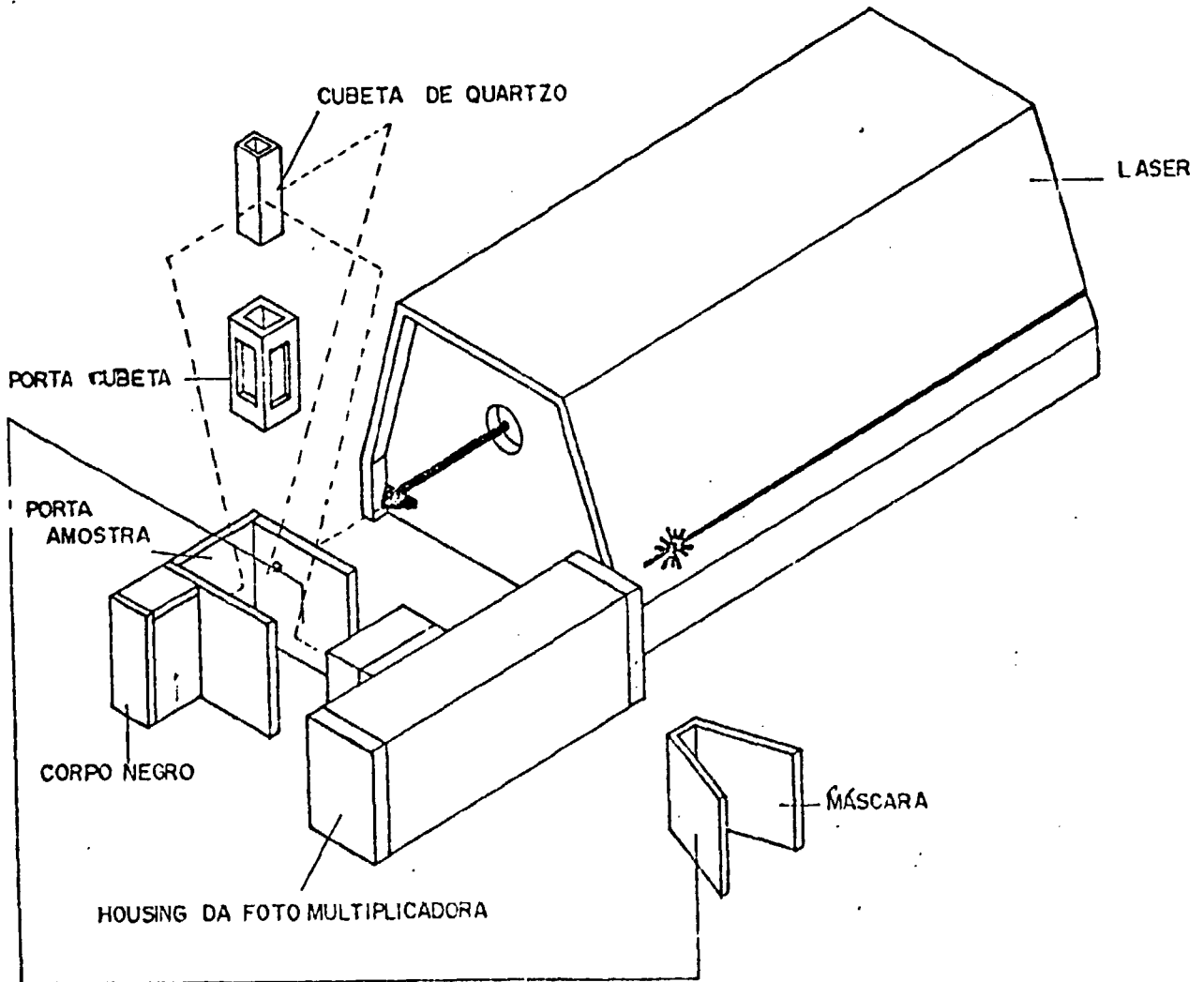


Fig. 20 - Sistema integrado de fluorimetria a laser para medidas de concentração de urânio.

Fazemos a seguir a descrição das condições de operação do laser, bem como das características dos outros elementos.

III.1. Laser de Nitrogênio

Usamos o laser de nitrogênio operando a uma taxa de repetição de 1 Hz. Na tampa frontal do laser foi montada uma "mesa" com as seguintes dimensões 200 x 240 x 10 mm contendo uma base para lente (L_1) a uma distância da janela de saída do laser de cerca de 15 cm cuja distância focal coincide com a posição central da amostra a ser analisada. Acondicionamos o tubo do laser, sua fonte e o sistema de controle do fluxo do gás, isto é, válvulas e vacuômetro em uma caixa de alumínio confeccionada em nossa oficina mecânica, com as seguintes dimensões: 615 x 130 x 170 mm (Figs.19 e 20).

III.2. Porta-Amostras

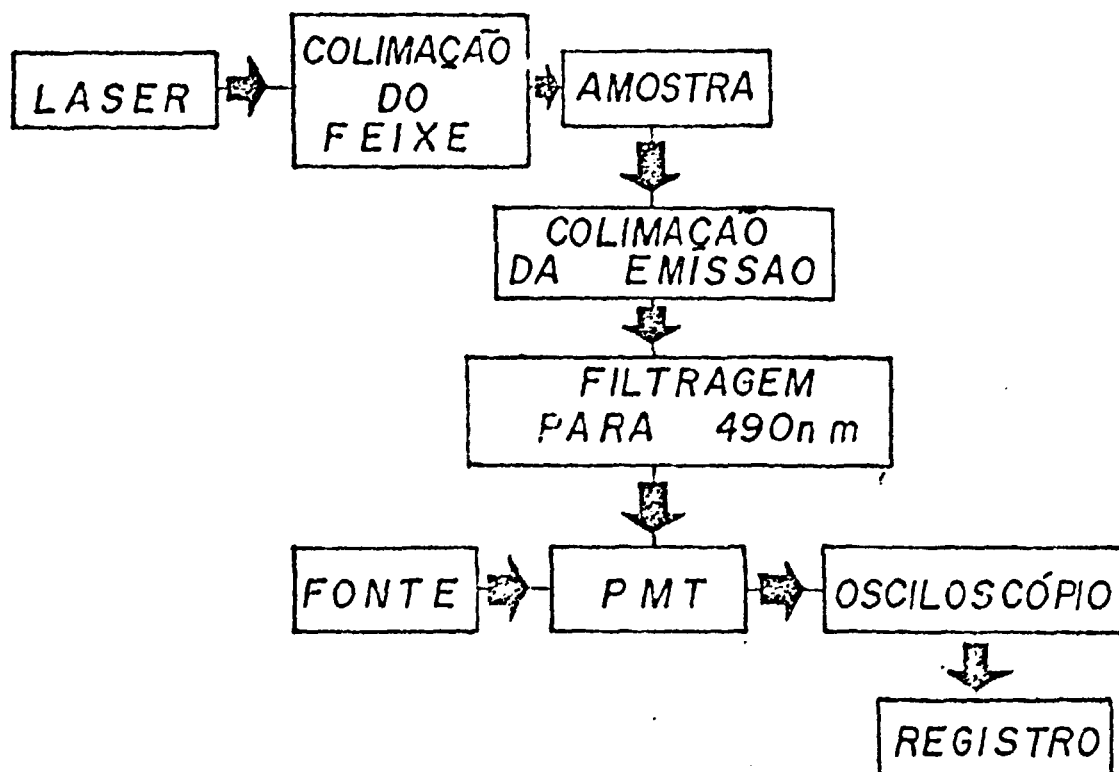


Diagrama I - Diagrama de blocos do processamento de sinal durante uma análise.

Foi confeccionada uma caixa em PVC com as seguintes dimensões: 115 x 40 x 60 mm (Fig. 20). Na lateral onde incidimos o feixe de laser (Diagrama I) há um orifício de 2 mm de diâmetro que visa permitir que apenas a porção central do feixe do laser incida sobre a amostra. Na mesma direção seguindo-se um eixo imaginário coloca-se o porta-amostras; numa base feita em alumínio com dimensões de 10,5x10,5 mm; uma cubeta de quartzo com 1 cm de lado e capacidade volumétrica de 5 ml.

Centrado em relação a um eixo perpendicular colocamos uma máscara de papelão preto-fosco com portador para lente em alumínio, para colimar a emissão proveniente da amostra em análise, que por sua vez é acoplada a uma espécie de guia de onda (porta filtros com canal de 15 mm de diâmetro) fazendo assim com que a emissão proveniente da amostra incida sobre a foto-multiplicadora. Em continuação à direção do feixe incidente a porção não absorvida do mesmo penetra através de um orifício de 2 mm de diâmetro numa caixa fechada que simula um corpo negro. Na tampa há uma alça para tornar acessível a parte interna da caixa para colocação das cubetas durante o processamento das análises.

III.3. Sistema de Detecção

Foi utilizada para a detecção da fluorescência emitida pela solução de urânio uma foto-multiplicadora modelo 931-A marca RCA cuja curva de resposta tem seu máximo em 4000 \AA , S-4, com cerca de 60% de resposta relativa em torno de 5000 \AA (33,34) com tempo de subida de $1,6 \times 10^{-9}$ s a uma tensão aplicada de 1000 V, com ganho de aproximadamente 2×10^6 . Foi montado na base do soquete da mesma um divisor (Fig. 21); seguindo sugestão do manual de foto-multiplicadoras da EMI (35) para medidas de intensidade pulsada, usando capacitores em paralelo aos resistores nos três últimos estágios mantendo assim a tensão constante, livre de oscilações durante o tempo de pulso. Neste caso sua linearidade de resposta tem como limite cerca de 45 mA de intensidade de corrente no anodo por pulso. Durante nossas medidas não nos aproximamos deste valor limite, chegamos no máximo a 20 mA, mas faz-se necessário ressaltar que este é um limi-

te superior que pode ser evitado mediante o uso de filtros ópticos de densidade neutra por exemplo.

O sistema foi montado em uma caixa especialmente desenhada para tal fim (Fig. 20) que tem como dimensões 223 x 60 x 50 mm onde foi colocado também o soquete com o divisor de tensão numa das tampas e a entrada para alta tensão proveniente de uma fonte estabilizada marca Tektrol e a saída para o sistema registrador proveniente do anodo. Foi usado para registro um osciloscópio marca Teknотrics modelo 7503 existente no laboratório, as conexões a este sistema foram feitas usando-se cabo coaxial com impedância nominal de 50Ω e foram usadas cargas com impedância nominal de 47Ω . Em outra tampa foi colocado um sistema porta-filtros com canal de entrada de 15 mm de diâmetro. O porta-filtros foi construído com dimensões internas de 51,0 x 32 x 51 mm (dimensão compatível com os filtros utilizados da marca Oriel disponíveis no laboratório, permitindo a passagem da emissão para o pico de 490 nm). A caixa foi feita totalmente em alumínio e pintada de preto-fosco.

III.4. Breve Descrição dos Procedimentos Operacionais

III.4.1. Cuidados preliminares com o sistema

Antes de iniciar a preparação das amostras ligamos o laser de nitrogênio o qual consiste nos seguintes passos:

- i) Abre-se a válvula do cilindro de nitrogênio, permitindo a passagem de pouco gás ($2 - 3 \text{ kg/cm}^2$);
- ii) Liga-se a chave geral da instalação elétrica;
- iii) Liga-se a bomba de vácuo e controla-se a pressão no interior da cavidade mediante o uso das válvulas de entrada e saída do gás no tubo do laser até se chegar à pressão correspondente ao máximo de intensidade, 35 torr;
- iv) Coloca-se óculos especiais para evitar-se o contato com a radiação do laser (azuis);
- v) Liga-se a chave da fonte do laser e testa-se a emissão colocando-se um anteparo conveniente na frente do feixe, por exemplo um papel branco;

A seguir liga-se a fonte de alta-tensão e coloca-se na tensão desejada, em torno de 1000 V.

Liga-se então o osciloscópio, ou registrador e somente depois de colocarmos a amostra no local apropriado liga-se e polariza-se a foto-multiplicadora (-1000 V) (33).

III.4.2. Preparação das amostras

Na preparação das amostras foi utilizado urânio padrão catalogado como NBS-950a- U_3O_8 . A partir dessa solução estoque foram preparadas 9 diferentes soluções entre 5 ppb e 1 ppm em meio de ácido nítrico 0,5 N (Tabela II). Adicionou-se a esses padrões na razão 1:10 um agente fluorescente composto de pirofosfato de sódio decahidratado 0,05 M e fosfato dihidrogenado de sódio, monohidratado 0,4 M.

Tabela II - Resultados obtidos para emissão de urânio em solução aquosa durante as análises

N	Concentração de urânio padrão (ppb)	Intensidade média da emissão de U (unidades arbitrárias)	Desvio Percentual médio (%)
1	5	55	9
2	10	69	7
3	20	85	4,5
4	30	93	3,5
5	50	123	2,0
6	100	214	1,2
7	300	425	0,8
8	500	580	1,1
9	1000	1000	0,8
16	branco	38,4	12

Com o objetivo de se evitar possíveis contaminações, todo o material de vidro foi previamente lavado com solução de ácido nítrico 50% e água bidestilada. Todos os reagentes eram de grau analítico ou supra-pur e as soluções preparadas em água bidestilada.

A seguir colocou-se as soluções padrões homogeneizadas em cubetas de quartzo de 1,0 cm de lado, próprias para medida de fluorescência e levou-se ao sistema para excitação pela radiação em 337,1 nm do laser de nitrogênio. Após a análise recolheu-se o material para posterior recuperação do padrão.

III.5. Resultados Obtidos

Plotou-se uma curva do pico de emissão da solução em 490 nm versus a concentração de urânio; onde para cada medida obteve-se uma média dentre 15 excitações para suprimos de certa forma a variação de intensidade inerente ao laser (Tabela II). Obviamente seria interessante se tivéssemos um sistema capaz de fazer este procedimento de forma automática (eletrônica).

Obteve-se uma resposta linear (Fig. 22) com coeficiente de correlação $r^2 = 0,994$. Para reduzir-se a escala o gráfico foi feito na forma logarítmica. O coeficiente de correlação foi calculado mediante a utilização de uma calculadora programável marca Texas modelo T1-58 solid state software; cujo algoritmo do programa faz parte da biblioteca da mesma.

No gráfico obtido (Fig. 22) está plotada a reta teórica, obtida mediante o método dos mínimos quadrados (35), calculada em cima da redução para a escala logarítmica.

Parece existir um limite intrínseco a esta montagem que se observa estar em torno dos 30 ppb. Poderíamos dizer que a partir do mesmo temos duas inclinações distintas abaixo (5-30 ppb) e acima (30-10³ ppb) as quais podem ser comprovadas por seus coeficientes de correlação $r^2 = 0,999$ e $r^2 = 0,997$.

Tal resultado justifica-se pelo fato de que ao nos aproximarmos do valor crítico (30 ppb) observamos que havia interferência razoável, na faixa de 10 u.a. de intensidade proveniente, ao que supomos, da descarga do capacitor (9 ~ 12 mV), a qual foi observada várias vezes na ausência de amostra estando o porta-amostra vazio e o sistema de detec-

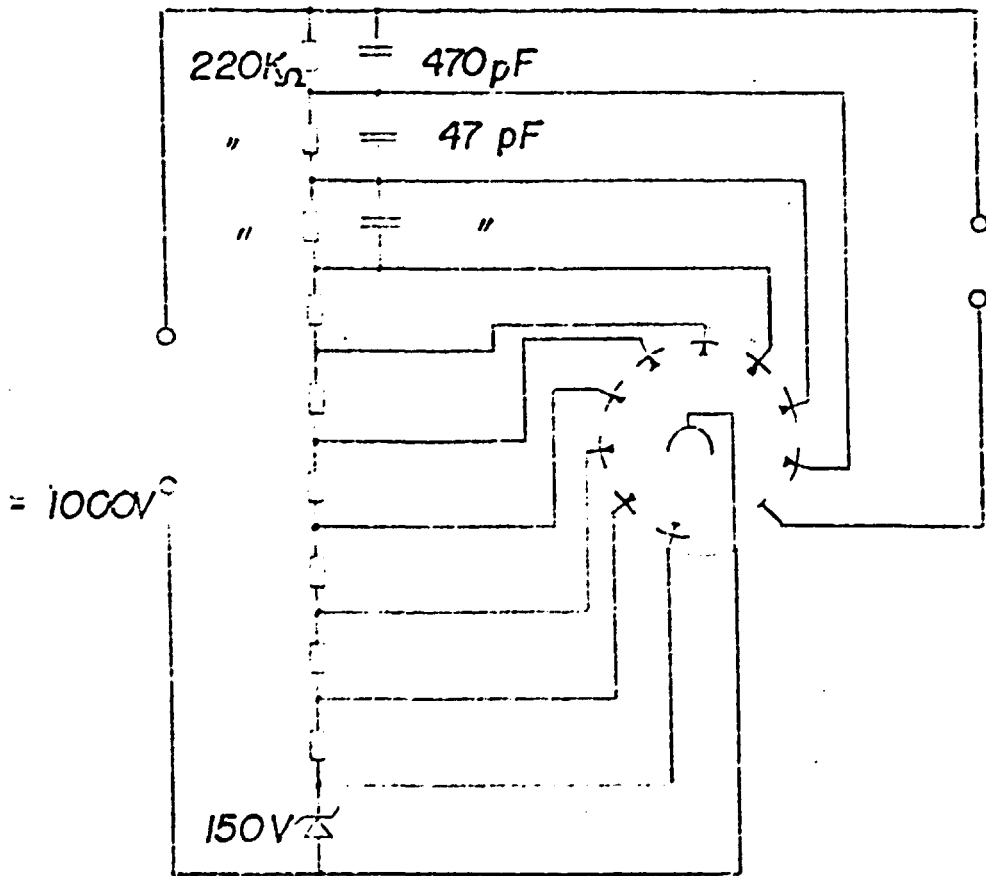


Fig. 21 - Esquema do divisor de tensão para foto-multiplicado
ra RCA 931-A trabalhar em regime pulsado.

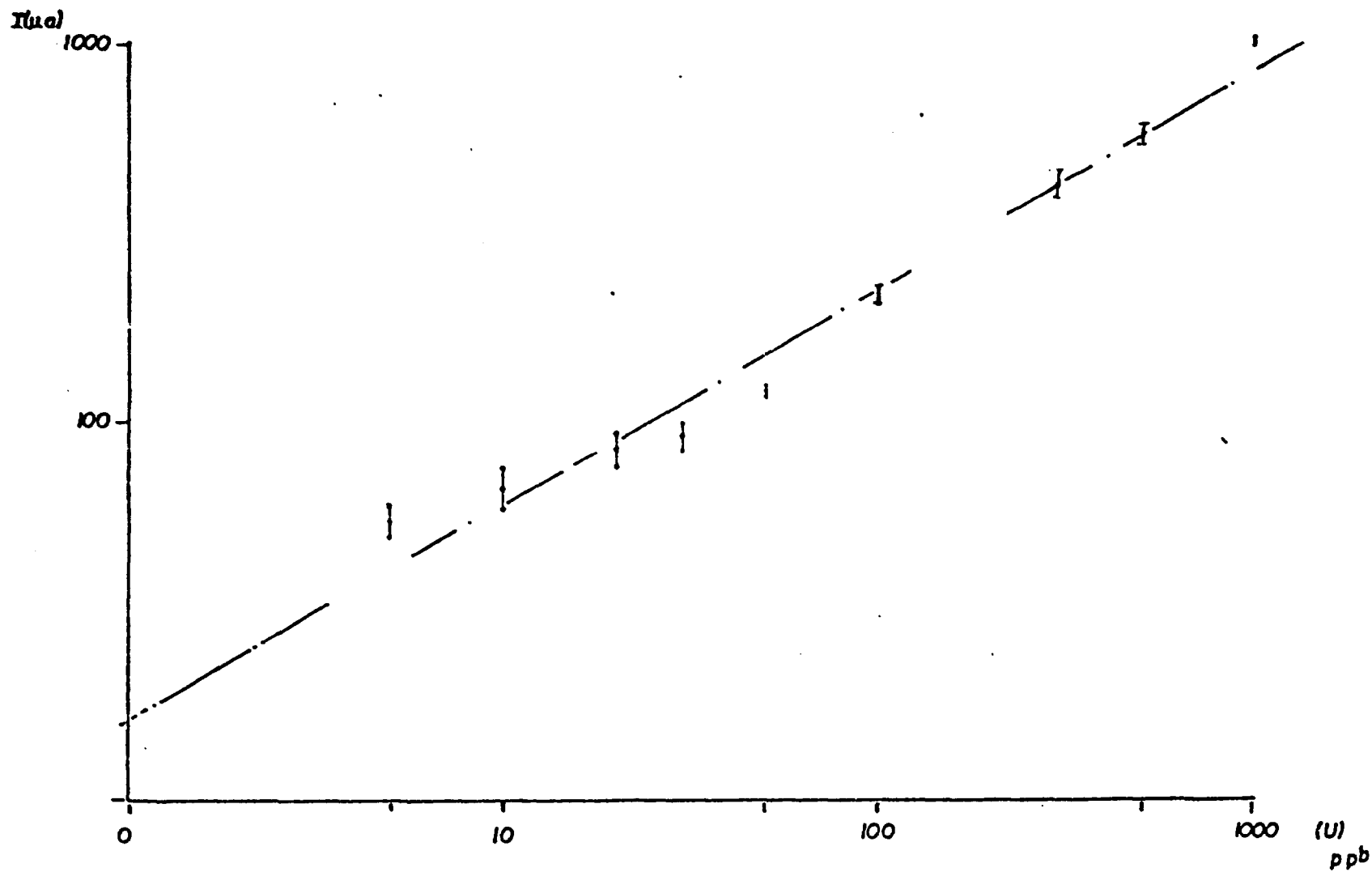


Fig. 22 - Curva de resposta $I(u.a.) \times U (ppb)$ da montagem em questão (curva de calibração).

ção isolado opticamente, mediante o uso de anteparos feitos em feltro preto; do sistema de excitação. Este fato nos revelou que temos um limite sinal ruído bem razoável $S/N=10,5$.

Outra interferência externa notada, foi a de sinal característico a descarga de tiristores (em torno de 50 ns com intensidade relativa às vezes bem alta) existentes nos fornos dos laboratórios vizinhos, mas estes foram isolados mediante o uso de "trigger" do osciloscópio.

Foi medida também a intensidade de emissão proveniente do branco de solução, muito embora não possamos falar nela como ruído ou algo semelhante, visto que este agente é colocado, justamente para que consigamos evitar a solução supressora da emissão proveniente da mesma. Esta medida está na Tabela II.

Finalmente, podemos dizer que as barras de erro se encontram dentro do esperado pois denotam as limitações para esta montagem. Há maior desvio percentual para as análises feitas com concentrações menores que 30 ppb $\pm 3,5\%$. Na faixa de 5 ppb um desvio percentual da ordem de $\pm 9\%$. Na faixa de 100 ppb temos um desvio percentual médio da ordem de $\pm 1,2\%$ o que vem de encontro aos resultados obtidos na montagem anteriormente feita no IPEN (1). Utilizando-se equipamento convencional de laboratório.

CAPÍTULO IV

Conclusões e Sugestões

Este trabalho apresenta a nossa comunidade analítica nuclear um produto nacional que após aperfeiçoado poderá trazer muitas contribuições para análise e prospecção de urânio.

Foi possível construir-se um laser de nitrogênio mediante o uso de material simples de fácil aquisição com potência por pulso de 21 KW suficiente para excitar-se (o sistema de) solução aquosa de urânio. Queremos ressaltar que o processo de desenvolvimento do laser não se deteve no sistema usado nesta montagem, mas que se encontra em desenvolvimento o estudo de nova fonte de alta tensão, câmara de disparo (Spark-Gap) pressurizado por nitrogênio (e/ou Hélio) e o desenvolvimento de capacitores e material para confecção de eletrodos e tubo de descarga.

Foi montado um sistema extremamente simples para medidas de fluorescência de urânio, cujo limite está em ~ 30 ppb $\pm 3,5\%$ com razão sinal-ruído: 10,3. Nesta montagem foi detectada a existência de alguns problemas característicos deste sistema para os quais propomos as seguintes soluções:

i) Montagem de um sistema de porta-lógica que teria a finalidade de evitar a presença dos sinais espúreos causadores de ruído da rede devido a descarga de tiristores dos fornos e descarga do capacitor;

ii) Montagem de um sistema eletrônico para armazenamento e processamento de dados visando a obtenção de resultados mais significativos durante as análises;

iii) Montagem de um sistema para laser de corrente sintonizável com o objetivo de melhorar o sistema de excitação; fazendo-se com que se diminua o problema de interferência pela presença de materiais na solução causadores de supressão da emissão proveniente do urânio.

Finalmente, por tratar-se de desenvolvimento de instrumentação científica gostaríamos de frisar que o custo final deste projeto foi de cerca de 15 milhões de cruzei-

ros em material e cerca de 45 milhões referente ao tempo investido por pessoal (salários encargos e bolsas de estudo) durante os dois anos de trabalho. Levando-se em conta que um aparelho comercial custa da ordem de US\$ 20.000, os 60 milhões investidos que em dólares é aproximadamente 10.000 produzem claramente os benefícios diretos e indiretos para o país com investimentos em projetos de instrumentação deste tipo. Além dos fatores multiplicativos que refletirão na economia, obviamente o mais importante de todos é a formação técnico-científica de recursos humanos.

Referências Bibliográficas

1. Ranieri, I.M.; Costa, M.I.; Viera, M.M.; Iyer, S.S.S. & Morato, S.P. - Avaliação do método de fluorimetria a laser na determinação de urânio - APE-IPEN. Trabalho apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Química. Blumenau - S. Catarina (10-15 de outubro de 1982).
2. Jørgensen, C.K. - "Excited States of Uranyl Ion". J. Luminesc. 18/19, 63 (1979).
3. Collins, L.H. & Zook, A.C. - "Application of a direct method for the determination of trace uranium in safeguard samples by pulsed laser fluorometry". Natl. Bur. Stand (US) Spec. Publ. 582, 147 (1980).
4. Zook, A.C.; Collins, L.H. & Pietri, C.E. - "Determination of nanogram quantities of uranium by pulsed-laser fluorometry". Mikrochim. Acta (Wien) II 5-6, 457 (1981).
5. White, L.E. - "An evaluation of a laser-induced fluorescence system for uranium analysis". UC-4 Y2205 May 23, 1980.
6. Korte, N.E. & Chessmore, R.B. - "Interference effects of inorganic ions in natural waters when using the Scientex UA-3 Uranium Analyser". GJBK-109(80) US Department of Energy, June 1980.
7. "Precise and accurate laser detection of uranium" - Laser Focus, Feb. 1984.
8. Robbins, J.C. - "Field technique for the measurement of uranium in natural waters". CIM-Bulletin 793(2), 64 (1978).
9. Kenney-Wallace, G.A.; Wilson, J.P.; Farrel, J.F. & Gupta, B.K. - "Direct determination of uranyl ion by nanosecond dye-laser spectroscopy". Talanta 28, 107 (1981).
10. Stephens, F.B.; Haugen, G.R. & Richardson, J.H. - "Trace uranium. Its measurement by time-resolved fluorescence". UC- Lawrence Livermore Laboratory (1980).
11. Berthoud, T.; Manuchen, P.; Omenetto, N. & Rossi, G. - "Determination of low levels of uranium(VI) in water solutions by means of the laser-induced thermal lensing effects". Anal. Chim. Acta 153, 265 (1983).

12. Rabinovitch, E. & Belford, R.L. - "Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds" Chap. 5 - Theory of Electronic Structure and Spectra of the Uranyl Ion. Pergamon Press-Macmillan N.Y. 1964.
13. Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M. & Burrows, H.D. - "Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solution. Part 1 - Reversible Crossing". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 1717 (1984).
Formosinho, S.J.; Cardoso, A.C.; Miguel, M.G.M. & Burrows, H.D. - Part 2 - Acidity Effects Between pH 0.5 and 4.0". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 1735 (1984).
Formosinho, S.J. & Miguel, M.G.M. - Part 3. Effects of Temperature and Deionated Water: Mechanisms of Solvent Exchange and Hydrogen Abstraction from Water in Excited States. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 1745 (1984).
Burrows, H.D.; Cardoso, A.C.; Formosinho, S.J. & Miguel, M.G.M. - Part 4 Quenching by Metal Ions. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81, 49 (1985).
14. Watarai, H. & Nobuo, S. - "Flow fluorometry of trace amounts of uranium(VI) after preconcentration on a Tri-n-octylphosphine oxide/polyethylene column and elution with hydrogenphosphate solution". Anal. Chim. Acta 159, 283 (1984).
15. Herzberg, G. - "Spectra of Diatomic Molecules" Chap 3. D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton N.J. (1950).
16. Willet, C.S. - "Introduction to Gas Lasers: Population Inversion Mechanisms" Chap. 6 - p. 342. International Series of Monographs in Natural Philosophy. Pergamon Press, N.Y., 1974.
17. Svelto, O. - "Principles of Lasers" Chap. 2 "Interaction of Radiation with Matter" Chap. 3 - "Pumping Processes". 2nd Edition. Plenum Press (1982).
18. Garcia, M. "A Review of Nitrogen Laser Research 1963-1973". UCID-19091 July 30, 1981.
19. Massone, C.A. - Comunicação Pessoal (1983).
20. Gerry, E.T. - "Pulsed-Molecular-Nitrogen Laser Theory". Appl. Phys. Lett. 7(1), 6 (1965).
21. Leonard, D.A. - "Saturation of the Molecular Nitrogen Second Positive Laser Transition". Appl. Phys. Lett. 7(1), 4 (1965).

22. Ali, A.W.; Kolb, A.C. & Anderson, A.D. - "Theory of the Pulsed Molecular Nitrogen Laser". Appl. Opt. 6(12), 2115 (1967).
23. Godard, B. - "A Simple High-Power Large-Efficiency N₂ Ultraviolet Laser". IEEE J. Quant. Electr. Q.E. - 10(2), 147 (1974).
24. Shipman, J.D. - "Traveling Wave Excitation of High Power Gas Lasers". Appl. Phys. Lett. 10(1), 3 (1967).
25. Geller, M.; Altman, D.E. & DeTemple, T.A. - "Some Considerations in the Design of a High Power Pulsed N₂ Laser". Appl. Opt. 7(11), 2232 (1968).
26. Fitzsimmons, W.A.; Anderson, L.W.; Riedhauser, C.E. & Vrtilik, J.M. - "Experimental and Theoretical Investigation of the Nitrogen Laser". IEEE J. Quant. Electr. QE 12(101), 624 (1976).
27. Nogueira, G.E.C.; Krutman, I. & Morato, S.P. - "Direct Capacitor-Coupled TE-Nitrogen Laser". A ser publicado.
28. Handbook of Physics and Chemistry 53rd Edition - pg C766. C. Rubber Company - 1972/73.
29. Halliday, D. & Resnick, R. - "Physics for Students of Science and Engineering". Chap. 30 p. 658. Combined Edition. Part I 1st ed. Part II 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., 1963.
30. Bastings, D.; Shafer, F.P. & Stryer, B. - "A Simple, High Power Nitrogen Laser". Opt. Electr. 4, 43 (1972).
31. Photomultipliers Catalog of Hamamatsu Corporation, 1983.
32. Heard, H.G. - "Laser Parameters Measurement Handbook". Chap. 4 - Measurement of Energy and Power. John Wiley & Sons, 1968.
33. Engstrom, R.W. - "Multiplier Photo-Tube Characteristics: Application to Low Light Levels". JOSA 37(6), 420 (1947).
34. RCA Electron Tube Handbook. "Photosensitive Device Section" p. DATA 1, 11-69.
35. EMI - Catalogue PMT. "An Introduction to the Photomultiplier" p. 3. EMI Electronics Ltd., 1970.
36. Baird, D.C. - "An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design" Chap. 6, p. 133. Prentice-Hall Inc. 1963.

APÊNDICE

Efeitos Cooperativos

Supondo que a fração de (átomos) partículas de um sistema que esteja num estado excitado é muito pequena o fenômeno conhecido como confinamento de radiação pode desempenhar um papel muito importante. Um fóton que é emitido espontaneamente ao invés de escapar do meio é reabsorvido por uma outra partícula que se torna excitada. Neste caso a taxa de emissão espontânea torna-se menor. Tal efeito depende também da densidade de partículas, seções de choque (envolvidas no processo) e geometria do meio.

Se a fração de partículas inicialmente no estado excitado é tal que ocorre inversão de população, existirá uma emissão cooperativa. Neste caso a emissão de um fóton é influenciada pela de outro. Isto nos leva a superfluorescência e à superradiância, cujas propriedades são:

- i) Existe um limiar para efeitos cooperativos;
- ii) O comprimento do meio ativo deve ser menor que um valor crítico da que depende da inversão inicial; $l < l_c$;
- iii) A evolução temporal da luz emitida não é exponencial, tem a forma de um sino cuja duração pode ser menor que meia vida da emissão espontânea;

iv) Para um meio ativo com formato de bastão de diâmetro D a luz será emitida em um ângulo correspondente ao ângulo de difração $\Theta_d = \lambda/D$.

v) A potência pico da radiação emitida varia com N^2 ($N =$ inversão $N = (N_2 - N_1)$ de população inicial) e não com N como nos processos normais de emissão espontânea.

A super-radiância tem intensidade proporcional a N^2 sempre enquanto a superfluorescência tem intensidade que varia de proporções rapidamente de N para N^2 .

De acordo com Svelto (17) não se deve confundir a superfluorescência com outro fenômeno muito comum em lasers de alto-ganho como o laser de nitrogênio, onde há uma emissão intensa dentro de um ângulo sólido Ω ao redor do eixo do meio-ativo que é observada mesmo sem o uso de espelhos na cavidade. A evolução temporal deste efeito é idênti-

ca à superfluorescência mas tal efeito conhecido como emissão espontânea amplificada (ASE) pode ser distinguido da superfluorescência por:

i) O comprimento do meio-ativo é muito maior que l_c :

ii) O ângulo sólido Ω de emissão é dado simplesmente pela geometria do sistema (não é proporcional à difração), no caso de não usarmos espelhos: $\Omega = D^2 n^2 / 4 l^2$ onde D-diâmetro do meio-ativo; l - comprimento do meio ativo e n índice de refração do mesmo;

iii) o pico tem intensidade de campo de radiação não é proporcional a N^2 e sim a N.