

GR.49024.4



**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM MINÉRIOS E DERIVADOS**

Ivone Mulako Seto

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 120
IEA - DT - 120**

JANEIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM MINÉRIOS E DERIVADOS**

Ivone Mulako Sato

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre
- Área de Tecnologia Nuclear" - Orientador Dr.
Kengo Imakuma. Apresentada e defendida em 11
de Julho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B11

B16

Uranium

Uranium ores

Thorium

Thorium ores

X-ray fluorescence analysis

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	3
2.1 – Fenômeno da Fluorescência	3
2.2 – Intensidade Fluorescente de um Elemento em Misturas Multicomponentes	4
2.3 – Determinação da Radiação de Fundo na Linha Fluorescente de um Elemento	10
2.4 – Efeito Matriz – Escolha de um Método para a Preparação de Amostras	11
2.5 – Estudo da Interferência dos Elementos Associados na Medida da Raia ULa (n = 2) ...	13
2.6 – Método de Dupla Diluição	16
CAPÍTULO III	
3 – PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 – Preparação de Amostras e Padrões	20
3.1.1 – Reagentes Utilizados	20
3.1.2 – Procedimento	20
3.2 – Equipamento Utilizado e Condições Estabelecidas no Espectrômetro de Raios-X Durante a Operação	21
3.2.1 – Espectrômetro de Raios-X	21
3.2.2 – Estabelecimento das Condições de Operação no Espectrômetro	22
3.3 – Análise de Urânio	22
3.3.1 – Comportamento das Radiações Características ULa de 1ª e 2ª Ordem	22
3.3.2 – Determinação Experimental do Coeficiente de Regressão $k = \bar{\mu}_M(\alpha) / \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)$...	26
3.3.3 – Determinação do Teor de Ferro em Minérios	26
3.3.4 – Determinação do Teor de Urânio pela Medida da Radiação ULa (n = 2)	34
3.4 – Análise de Tório	40
3.4.1 – Comportamento das Radiações Características ThLa (n = 1), ThLy (n = 1) e ThLβ (n = 3)	40
3.4.2 – Determinação do Teor de Tório pela Medida da Radiação ThLa (n = 1)	40
CAPÍTULO IV	
4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM MINÉRIOS E DERIVADOS

Ivone Mulako Sato

RESUMO

Apresenta-se ~~um trabalho~~, um método para a determinação dos elementos urânio e tório por fluorescência de raios-X em minérios e derivados.

As amostras escolhidas ^{SÃO} ~~feitas~~ dos minérios do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais e concentrado de Monazite da Nucleomon, cuja característica é a sua complexidade, tipo de material frequentemente encontrado na tecnologia nuclear.

Para a preparação de amostras optou-se pela fusão, onde a amostra é fundida em bórax na sua forma natural, propondo-se assim, análises daqueles elementos sem tratamento químico.

Na análise de urânio, o efeito de absorção de ferro presente na linha característica UL α de segunda ordem foi corrigido matematicamente, no lugar de sua eliminação por separação química.

A determinação de tório realizou-se pelo método de dupla-diluição, onde diversas razões ~~mostram~~ ^{mostram} as vantagens de sua utilização.

Discute-se a precisão em função do coeficiente de variação percentual e exatidão do método.

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

É de interesse na tecnologia nuclear, desenvolver métodos de análises de rotina, principalmente para elementos actínicos em materiais complexos.

A técnica de análise por fluorescência de raios-X, enquadra-se dentro as técnicas de análise qualitativa e quantitativa pela comprovação da sua rapidez e precisão que a mesma oferece em análises.

Este trabalho consiste na verificação da viabilidade de uma análise por fluorescência de raios-X, para elementos urânio e tório em materiais complexos, sem nenhum tratamento químico de separação dos elementos constituintes de amostra.

Também foi objeto de estudo o comportamento de suas radiações e sua aplicabilidade de análise para baixas, médias e altas concentrações do elemento em questão.

Aprovado para publicação em Setembro/1978.

Com esta finalidade, escolheu-se os minérios de Morro do Agostinho de Poços de Caldas, Minas Gerais, para a determinação de urânio e concentrado de monazita para determinação de tório, dentre diversos materiais disponíveis.

Metais e metais alcalinos terrosos como: ferro, cálcio, cobre, zinco e níquel já foram determinados com sucesso em minério (fosforito de Olinda - PE) por fluorescência em nosso laboratório⁽⁸⁾.

Sob o enfoque de uma metodologia da determinação do teor de urânio em materiais complexos, a escolha dos minérios do Morro do Agostinho é justificada pela sua composição básica: contém grandes quantidades de silício, cerca de 50%, cerca de 10% de cálcio, potássio e sódio; ferro, zircônio, chumbo, vanádio em torno de 5% e muitos outros elementos em concentrações abaixo de 1%⁽¹⁵⁾. Nestes materiais, o urânio está presente em baixas concentrações variando entre 0,1 - 1,0% em U_3O_8 . As amostras de minério escolhidas para a determinação de teor de urânio pela série de amostragens são os denominados: IEA-1, IEA-3, IPR-2, Sc-39, Sc-89 e Sc-161.

Por outro lado, o concentrado de tório da Nucleomon, que é denominado Torta nº 2, é um concentrado de monazita, portanto, muito rica em terras raras como disprósio, samário, lantânio, neodímio, etc.; além da presença dos metais como zircônio, prata, cádmio, chumbo e metais alcalinos e alcalinos terrosos, inclusive a presença de urânio, ao redor de 3% na forma úmida. Este material portanto oferece alto grau de complexidade devido a sua composição. O tório está presente nesta torta em altas concentrações variando entre 20 - 30% de ThO_2 , na forma úmida.

Uma visão geral dos parâmetros envolvidos na medida da intensidade fluorescente de um elemento numa mistura multicomponente e seu comportamento para diferentes concentrações (baixas, médias e altas) estão sumarizados no item 2.2.

A preparação de amostras é um fator da maior importância para a precisão e exatidão de qualquer análise por fluorescência de raios-X. Os tópicos principais que participam da escolha e os fatores que conduziram a escolha de um método de preparação de amostras, estão contidos no item 2.4.

A utilização de uma dada radiação característica de um elemento numa mistura depende do componente associado. Numa certa mistura, portanto, torna-se necessário estudar comportamentos de diversas raia presentes do elemento na amostra para a verificação da viabilidade de análise pela medida das suas intensidades.

Comportamentos das radiações de urânio e tório presentes na amostra estão contidos, respectivamente, nos itens 3.3.1 e 3.4.1.

A determinação de urânio realizou-se através da medida da intensidade da raia $UL\alpha$ de 2ª ordem. Verificou-se que esta radiação sofre efeito de absorção do elemento ferro. Correções matemáticas foram introduzidas, no lugar de eliminação de ferro por um tratamento químico. O equacionamento desta correção é contido no item 2.5.

A exatidão do método empregado para análise de urânio, foi conferida através de um minério padrão (pitiblanda) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

O tório foi determinado na amostra pela medida da intensidade da radiação $ThL\alpha$ de 1ª ordem. O motivo que levou à escolha do método de dupla-diluição e os fundamentos desta teoria estão contidos no item 2.6.

A exatidão do método de análise de tório não foi determinada, por não ter sido encontrado um padrão adequado como o de urânio. Determinou-se a precisão do método empregado.

Todo o procedimento, desde a preparação de amostras, condições estabelecidas no

espectrômetro, obtenção de dados experimentais e cálculos realizados para a determinação de teor de ferro, urânio e tório estão contidos no capítulo III.

Realizou-se uma análise estatística⁽¹⁸⁾ como:

- determinação da equação da reta
- variância
- desvio padrão
- exatidão do método e
- precisão do método.

No final de cada análise encontra-se o resumo do tratamento estatístico realizado.

CAPÍTULO II

2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Fenômeno da Fluorescência

Quando os materiais são irradiados por raios-X, uma porção da energia incidente é absorvida. Neste processo, um elétron de um átomo é removido do nível de energia normal. O elétron absorve a energia total de raios-X, onde uma fração é consumida no trabalho de remoção do elétron do átomo e a energia restante aparece como energia cinética do fotoelétron.

A remoção de um elétron, numa determinada camada de um átomo, somente é possível quando o quantum de energia absorvida for maior que a energia deste nível. Quando estas condições não são preenchidas, elétrons não podem ser removidos e o fenômeno da fluorescência não pode ocorrer. Com a ejeção de um elétron aparece um buraco e este é preenchido pelo elétron das camadas eletrônicas vizinhas; neste processo de transição emite uma radiação de energia correspondente a diferença da energia existente entre dois níveis.

Moseley descobriu uma relação entre o comprimento de onda das linhas análogas e o número atômico do elemento emitente.

$$Z \propto \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \quad (2.1)$$

onde:

Z = número atômico

λ = comprimento de onda

A diferença de energia que resulta da transição de um elétron de um nível para outro, é expressa como um "quantum" de raios-X de energia $h\nu$.

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_f$$

onde:

E_i e E_f são energias nos níveis inicial e final, respectivamente.

A energia total de um nível é dada:

$$E_t = \frac{2 \pi^2 m e^2 F^2}{n^2 h^2} \quad (2.2)$$

onde:

m = massa do elétron

e = carga do elétron

F = carga parcial de um núcleo que afeta um elétron individual

n = números quânticos

h = constante de Planck

Por exemplo, quando um elétron de camada L e $n = 2$ é transferido para camada K com $n = 1$, a diferença de energia liberada é dada por:

$$\Delta E_{K\alpha} = \frac{2 \pi^2 m e^2 F^2}{h^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (2.3)$$

Se um elétron é expelido da camada K e ocorre transição do elétron das camadas L, M, N; originam-se as radiações da série K (K_{α} , K_{β}). Se ocorre transição das camadas M, N e O para a camada L, originam-se as radiações da série L (L_{α} , L_{β} , L_{γ} e L_{δ}) e se ocorrem transições do elétron das camadas N, O para a camada M, originam-se as radiações da série M (M_{α} , M_{β} , M_{γ}).

Estas radiações características, que possuem energias diferentes, portanto, comprimento de ondas diferentes são utilizadas para a identificação e análise quantitativa dos elementos.

2.2 – Intensidade Fluorescente de um Elemento em Misturas Multicomponentes

Assumindo uma amostra constituída de elementos: A, B, C, ..., cujas concentrações em peso são C_A , C_B , C_C , ... e soma de todas as concentrações é:

$$C_A + C_B + C_C + \dots = 1$$

A intensidade fluorescente emitida pelo elemento A, provocada pela incidência da radiação primária do tubo na amostra é calculada.

Seja a intensidade primária do tubo, num intervalo de comprimento de onda entre λ e $d\lambda$, igual a $N_0(\lambda) d\lambda$ fótons/cm²/seg. A radiação incide sobre a superfície da amostra segundo um ângulo ψ .

A radiação primária que causa fluorescência decresce exponencialmente em intensidade à medida em que aumenta a profundidade de penetração. Todo elemento contribui para o decréscimo na intensidade, de acordo com sua concentração e coeficiente de absorção de massa. O coeficiente de absorção de massa de um composto é a média ponderada do coeficiente de absorção de massa dos elementos componentes.

$$\mu(\lambda) = \sum C_i \mu_i(\lambda)$$

onde:

C_i = fração do i -ésimo elemento na mistura

$\mu_i(\lambda)$ = coeficiente de absorção de massa do i -ésimo elemento para o comprimento de onda λ .

Considerando um feixe incidente de 1 cm² de secção reta (Figura 2.1; antes de alcançar a camada dx numa profundidade x , a radiação primária incidente atravessa a massa 1 cm² $x\rho/\sin\psi$, onde ρ é a densidade média da amostra. A intensidade inicial $N_0(\lambda)d\lambda$ é reduzida para $N(\lambda,x)d\lambda$ dada por:

$$N(\lambda,x)d\lambda = N_0(\lambda)d\lambda e^{-\mu(\lambda)x\rho/\sin\psi}$$

e na camada dx a quantidade $dN(\lambda,x)$ de raios-X é absorvida pela massa $dx\rho/\sin\psi$, ou seja:

$$dN(\lambda,x) = N(\lambda,x)d\lambda\mu(\lambda)dx\rho/\sin\psi$$

A intensidade absorvida exclusivamente pelo elemento A na camada dx é:

$$\frac{C_A \mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)} dN(\lambda,x)$$

Todos os níveis de energia do átomo contribui para a absorção. Para o cálculo da intensidade fluorescente do espectro K_{α} , a fração correspondente ao espectro do nível K é dada por $S_K - 1/S_K$. O estado excitado de nível de energia K produz emissão da radiação fluorescente de raios-X com certa probabilidade de W_K . A fração da radiação fluorescente devido à linha K_{α} é dado por p_K . Todos os parâmetros do elemento A que dependem somente do número atômico são concentrados num fator E_A .

$$E_A = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_K$$

Parte da radiação primária $dN(\lambda, x)$, que é absorvida pela camada dx , contribui para a radiação fluorescente e aparece como linha K_α do elemento A.

A intensidade dN_A desta linha é:

$$dN_A(\lambda, x) = dN(\lambda, x) \frac{C_A \mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)} E_A$$

$$= N(\lambda, x) d\lambda E_A C_A \mu_A(\lambda) \rho dx / \sin \psi$$

A radiação fluorescente que se origina na camada dx , é emitida uniformemente em todas as direções. Uma fração η passa através do colimador em direção ao cristal analisador. O feixe emergente tem uma seção de $1 \text{ cm}^2 \cdot \sin \psi / \sin \psi$, onde ψ é o ângulo entre a radiação emergente e a superfície da amostra. Esta atravessa uma massa de $x\rho / \sin \psi$ antes de emergir.

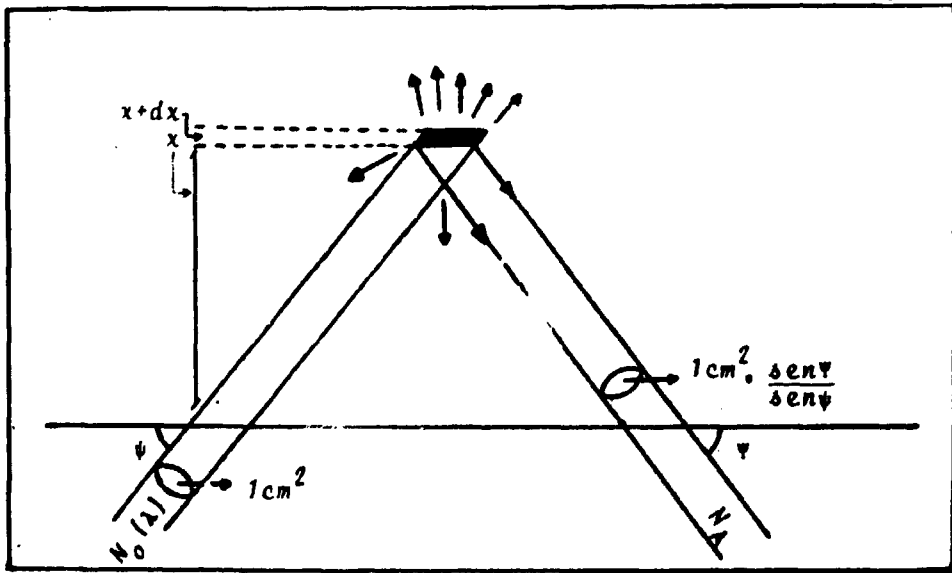


Figura 2.1 - Cálculo da Intensidade Fluorescente: Radiação Fluorescente Produzida na Camada dx a uma Profundidade x

Antes de emergir da superfície da amostra, a radiação de comprimento de onda α é absorvida exponencialmente pelo fator: $e^{-\mu(\alpha)x\rho/\sin \psi}$

A intensidade dN_A ao emergir da superfície da amostra é portanto:

$$dN_A = N(\lambda, x) d\lambda E_A C_A \mu_A(\lambda) \rho dx / \sin \psi \cdot e^{-\mu(\alpha) x\rho/\sin \psi}$$

A intensidade N_A é obtida a partir de dN_A fazendo-se a integração em λ (do espaço do tubo) e em espessura da amostra h . O limite da integração em comprimento de onda do espectro é de λ_0 (comprimento de onda mínimo do espectro do tubo) a λ_A (barreira de absorção K do elemento A). Para $\lambda > \lambda_A$ os raios-X não possuem energia suficiente para excitar a característica K do elemento.

$$N_A = \frac{q}{\text{sen}\psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) \rho N_0(\lambda) d\lambda \int_0^h dx \exp\{-\pi x [\mu(\lambda)/\text{sen}\psi + \mu(\alpha)/\text{sen}\Psi]\}$$

onde:

λ_0 – comprimento de onda mínimo do espectro

λ_A – barreira de absorção K do elemento A

h – espessura do material

Na prática verifica-se que a profundidade de penetração dos raios-X \bar{h} é na maioria dos casos de ordem de microns, ao passo que a espessura da amostra h tem em geral alguns milímetros. Com o fato acima pode-se considerar $h = \infty$, em relação a \bar{h} o que permite obter uma solução simples para a integração em x .

$$N_A = \frac{q}{\text{sen}\psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu(\alpha)}{\text{sen}\Psi}}$$

Introduzindo coeficiente de absorção de massa dos elementos fica:

$$N_A = \frac{q}{\text{sen}\psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{C_A \left[\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu(\alpha)}{\text{sen}\Psi} \right] + C_B \left[\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu(\alpha)}{\text{sen}\Psi} \right] + \dots}$$

A contribuição dos elementos individuais para a absorção pode ser escrito em função de $\bar{\mu}(\alpha)$ como está definido abaixo:

$$\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu(\alpha)}{\text{sen}\Psi} = \bar{\mu}(\alpha)$$

Substituindo na equação anterior, temos:

$$N_A = \frac{q}{\text{sen}\psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots} \quad (2.4)$$

A intensidade fluorescente do elemento A numa mistura pode ser expressa como uma função da intensidade fluorescente produzida pelo elemento A puro, isto é, numa amostra contendo 100% do elemento A.

$$N_{A\ 100} = \frac{q}{\text{sen}\psi} E_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{\bar{\mu}_A(\alpha)} \quad (2.5)$$

A integral em λ pode ser resolvida em termos de comprimento de onda efetivo⁽¹⁷⁾ $\bar{\lambda}$.

$$\frac{N_A}{N_{A\ 100}} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{C_A \mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{\bar{\mu}_A(\alpha)}} = \frac{C_A \mu_A(\bar{\lambda}) N_o(\bar{\lambda})}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots} \frac{(\lambda_0 - \lambda_A)}{\frac{\mu_A(\bar{\lambda}) N_o(\bar{\lambda})}{\bar{\mu}_A(\alpha)} (\lambda_0 - \lambda_A)}$$

Assumindo que em ambos os casos, a radiação é produzida pelo mesmo intervalo de comprimento de onda do espectro primário de raios X, e que o valor do comprimento de onda efetivo $\bar{\lambda}$ pode ser considerado o mesmo em ambos os casos, a razão da intensidade é simplificada.

Se considerarmos uma mistura binária constituída de elementos A e B de considerações $C_A + C_B = 1$, o chamado coeficiente de regressão⁽¹⁷⁾ é obtido:

$$\frac{N_A}{N_{A\ 100}} = \frac{C_A}{C_A + (1 - C_A) r_{AB}} \quad (2.6)$$

onde:

$$\text{coeficiente de regressão} = r_{AB} = \frac{\bar{\mu}_B(\alpha)}{\bar{\mu}_A(\alpha)} \quad (2.7)$$

A relação entre a intensidade fluorescente N_A e a concentração C_A do elemento A é claramente expressa pelo coeficiente de regressão. O valor r_{AB} permite determinar a curvatura da curva de calibração, porque ela expressa todas as interações entre os componentes.

Três casos são possíveis, pela análise da expressão (2.6).

1º caso:

$$\frac{\bar{\mu}_B(\alpha)}{\bar{\mu}_A(\alpha)} < 1 \quad \text{i.e.} \quad N_A = \frac{C_A N_{A\ 100}}{C_A + (1 - C_A) \frac{\bar{\mu}_B(\alpha)}{\bar{\mu}_A(\alpha)}} > C_A N_{A\ 100} \quad (2.8)$$

2º caso:

$$\frac{\bar{\mu}_B(a)}{\bar{\mu}_A(a)} = 1 \quad \text{i.e.} \quad N_A = \frac{C_A N_A 100}{C_A + (1 - C_A) \frac{\bar{\mu}_B(a)}{\bar{\mu}_A(a)}} = C_A N_A 100 \quad (2.9)$$

3º caso:

$$\frac{\bar{\mu}_B(a)}{\bar{\mu}_A(a)} > 1 \quad \text{i.e.} \quad N_A = \frac{C_A N_A 100}{C_A + (1 - C_A) \frac{\bar{\mu}_B(a)}{\bar{\mu}_A(a)}} < C_A N_A 100 \quad (2.10)$$

No primeiro caso (Figura 2.2), a curva de calibração é localizada acima da diagonal (a), no segundo caso ela coincide com a diagonal (b) e no terceiro caso, ela é localizada abaixo da diagonal (c).

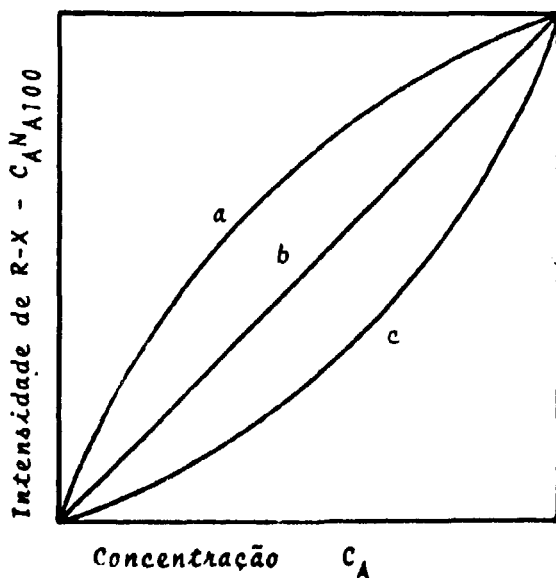


Figura 2.2 — Representação Gráfica da Variação da Intensidade Fluorescente de um Elemento em Função de sua Concentração (para concentrações altas e médias)

Quando se analisa um dado elemento presente em médias ou altas concentrações, verifica-se uma acentuada interferência dos componentes associados.

A intensidade fluorescente de um elemento em médias concentrações ($10^{-3} - 10^{-6}$) é proporcional a concentração do elemento em questão, isto é a curva de calibração se torna uma linha reta. Isto pode ser demonstrado a partir da relação (2.6); como C_A tende à zero, a intensidade fluorescente do elemento A fica:

$$N_A = \frac{C_A N_A 100}{r_{AB}} \quad (2.11)$$

A inclinação da curva de calibração, depende somente do componente associado, porque a magnitude de absorção de raios-X é diferente para diferentes componentes associados (Figura 2.3).

Numa análise de um elemento presente em baixas concentrações, não se verifica uma interferência inter-elementar acentuada como no caso anterior, porém, ela está sempre presente.

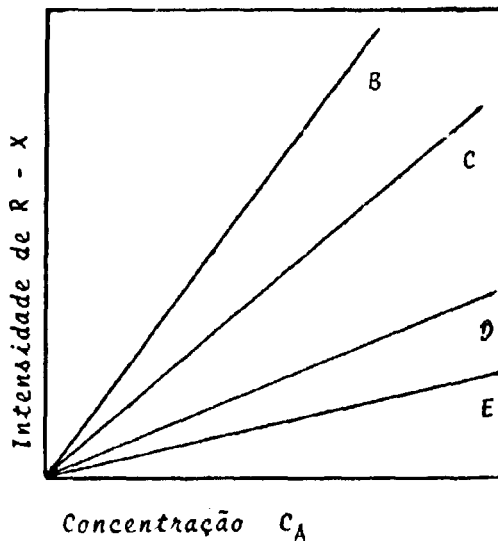


Figura 2.3 – Representação Gráfica da Variação da Intensidade Fluorescente de um Elemento em Função de sua Concentração (para concentrações baixas)

2.3 – Determinação da Radiação de Fundo na Linha Fluorescente de um Elemento

A radiação de fundo de linha fluorescente de um elemento pode comportar-se de três formas:

- a) pode permanecer constante com a variação do comprimento de onda. Neste caso, a determinação da radiação de fundo é feita medindo-se a intensidade em qualquer ponto ao redor da linha.
- b) pode variar linearmente com o comprimento da onda. Sua intensidade pode ser determinada pela medida das intensidades em dois comprimentos de onda, uma à direita e outra à esquerda do pico. O valor desejado da radiação de fundo pode ser determinado pela média aritmética de duas medidas.

$$B_g I_2 = \frac{I_1(2\theta_3 - 2\theta_2) + I_3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{(2\theta_3 - 2\theta_1)} \quad (2.30)$$

onde:

$B_g I_2$ = intensidade da radiação de fundo no pico da linha fluorescente.

I_1, I_3 = intensidade da radiação de fundo à esquerda e à direita do pico, respectivamente.

$2\theta_1, 2\theta_2$ e $2\theta_3$ = posição de ângulo (2θ) de Bragg no pico, à esquerda e à direita do pico, respectivamente.

c) a radiação de fundo varia não linearmente nas vizinhanças da linha fluorescente. A intensidade da radiação de fundo no comprimento de onda desejado sob a linha característica pode ser determinada pelas medidas da radiação de fundos em várias posições à direita e à esquerda da linha determinando-se assim a forma da sua curva e conseqüentemente a sua intensidade.

2.4 – Efeito Matriz^(7,16) – Escolha de um Método para a Preparação de Amostras

A base da espectrometria quantitativa de fluorescência de raios-X tem por finalidade a determinação do teor de um certo elemento numa mistura (matriz), utilizando-se a medida da intensidade de uma ou mais linhas características emitidas pelo mesmo.

A intensidade fluorescente de um elemento numa mistura, não só é dependente da sua concentração, propriedades e espectro de radiação excitante, mas também da concentração e propriedade dos elementos associados.

O erro residual sistemático, causado pela amostra é chamado de efeito matriz que pode ser provocado por:

- interação elementar - efeito de absorção primária e secundária de raios-X e efeito de "encarecimento" (enhancement)⁽⁹⁾
- efeitos físicos - causados pelo tamanho de partículas, efeito de superfície e estado químico.

Um dos efeitos de maior predominância para as medidas das intensidades fluorescentes é o efeito de absorção, onde sua magnitude é dependente dos diferentes coeficientes de absorção de massa dos componentes da matriz. Este fator frequentemente dificulta a preparação de amostras padrões de composição similar a da amostra, impossibilitando uma comparação direta entre as intensidades.

O fenômeno de "encarecimento" se manifesta como efeito matriz quando a radiação fluorescente de um elemento é fortemente absorvido pelo outro. Sua contribuição é normalmente maior quando o elemento a ser encarecido está presente em baixas concentrações ou o elemento que pode encarecer está presente em altas concentrações. Como a maior porção de radiação fluorescente, é entretanto, produzida pela radiação primária de um tubo de raios-X, a excitação interelementar é, algumas vezes, de menor importância.

Outro efeito predominante nas intensidades fluorescentes é o tamanho das partículas e superfícies rugosas das amostras. A medida da fluorescência está diretamente relacionada com o volume real da amostra, pois a radiação fluorescente é dependente da profundidade de penetração efetiva da radiação primária do tubo de raios-X. Isto requer uma necessidade de espécimes completamente homogêneos. Se por exemplo, composição variável em profundidade está presente, as medidas nas contagens não serão representativas para a amostra inteira. Tais situações ocorrem nas amostras mal preparadas, constituídas de grãos de tamanhos variados de diferente composição. Este efeito pode ser reduzido pela diminuição do tamanho dos grãos de uma amostra inteira, para um valor abaixo daquela profundidade de penetração efetiva. Esta redução depende em grande extensão das propriedades físicas da amostra em questão.

Desde que a espectrometria de raios-X é essencialmente um método comparativo de análise, é vital que todas as amostras e padrões se comportem em relação ao espectrômetro de maneira reprodutível e idêntica. Qualquer método de preparação de amostras deve ser reprodutível e, para um certo intervalo de calibração, tenha propriedades físicas similares incluindo coeficiente de absorção de massa, densidade e tamanho das partículas. Assim o método de preparação de amostras é um fator importante na exatidão de qualquer análise por raios-X.

Amostras podem ser submetidas à análise numa variedade de formas e tamanhos. Para espécimes homogêneos, dois problemas são de particular importância. Primeiro, é necessário que todas as amostras e padrões tenham a mesma área irradiada; segundo que todas as amostras e padrões apresentem superfícies polidas, finas e livres de contaminação.

Geralmente, as amostras são preparadas sob a forma sólida ou líquida^(2,11,19,20,29).

As amostras líquidas apresentam-se sob uma fase simples e representam uma forma ideal para análise, uma vez que oferecem um meio fácil na preparação de padrões, e ainda, a maioria das interferências matriciais podem ser removidas pela técnica de solução. Entretanto, apresentam desvantagens como o aumento de radiação de fundo provocado pelo baixo número atômico da matriz, invariavelmente conduzindo a uma perda de sensibilidade.

Na prática ainda são constatadas inconveniências como precipitação durante a análise devido a limitada solubilidade do composto ou a uma reação fotoquímica com os raios-X. Além disso, uma variação sistemática na intensidade pode ser frequentemente notada pela formação de bolhas de ar em porta-amostras provocada pela dilatação do material devido à irradiação.

Na preparação de amostras sólidas, é utilizado frequentemente o método de pó, pela sua simplicidade de preparação. Pastilhas sob pressão podem ser obtidas com densidades constantes sem ou com a adição de um aglutinante, que deve apresentar características e propriedades convenientes para o seu uso.

Uma das grandes desvantagens, é que as pastilhas, são em geral quebradiças. Com a adição de um aglutinante normalmente ocorre um aumento do poder de espalhamento devido ao baixo número atômico dos seus constituintes. Além disso frequentemente aumenta a radiação de fundo da amostra e isto pode dificultar a determinação de pequenas quantidades de elementos.

Dentre vários métodos de preparação de amostras optou-se pelo método de fusão por uma série de vantagens:

- diluição num fluxo reduz efeitos de absorção e encarecimento^(4,22).
- é possível a redução de tais efeitos pela adição posterior de pequenas quantidades de elementos altamente absorventes.

- por não requerer uma observação rígida de técnica de procedimento como se caracteriza o método de pó.
- com uma fusão completa pode-se ainda eliminar os efeitos físicos como o de compactação, granulção, homogeneinização, efeito de superfície e efeito químico⁽⁹⁾.
- facilidade e reprodutividade nas preparações de amostras.

2.5 - Estudo da Interferência dos Elementos Associados na Medida da Raia UL_{α} ($n=2$).

Após um estudo de comportamento das linhas características de urânio, optou-se pela utilização da raia UL_{α} de 2ª ordem, por esta mostrar uma relação linear com a concentração e também por localizar-se numa área onde não sofre interferências das raios dos elementos presentes nas amostras.

O segundo passo, consistiu em verificar se a mesma sofre alguma interferência de efeito de absorção dos elementos associados. Para tal, levantou-se uma curva de coeficiente de absorção de massa⁽¹³⁾ relacionado com o comprimento de onda (Figura 2.4) dos principais elementos contidos nos minérios.

Verificou-se que a linha UL_{α} ($n=2$) está localizada numa faixa de comprimento de onda menor que a da barreira de absorção de ferro, ao passo que a linha FeK_{α} ($n=1$) está localizada numa faixa de comprimento de onda maior do que a barreira de absorção de urânio. Quando acontece tal situação a intensidade da linha UL_{α} ($n=2$) será fortemente afetada pelo efeito de absorção com a variação de quantidades de ferro; a intensidade da linha FeK_{α} ($n=1$) terá uma interferência praticamente desprezível por parte do urânio.

Elementos como Si, K, Na, Al e Ca que estão presentes no minério em proporção maior do que o ferro não afetam a intensidade da linha de urânio, uma vez que eles possuem coeficientes de absorção de massa pequenos e a barreira de absorção está localizada numa faixa de comprimento de onda maior do que a linha fluorescente do urânio.

Os minérios, objetos da determinação do teor de Urânio, contêm quantidades variáveis do elemento ferro. Uma das maneiras de eliminar esta interferência seria aplicar um tratamento químico prévio que eliminasse o ferro das amostras. Tentou-se solucionar esse problema analiticamente, baseando-se em uma curva de calibração de urânio contendo quantidades conhecidas e constantes de ferro.

As intensidades fluorescentes UL_{α} ($n=2$) das amostras que contêm quantidades variáveis em ferro podem ser corrigidas por um fator k , uma vez conhecido o teor do ferro nas amostras.

A intensidade fluorescente de urânio numa dada matriz é:

$$I_U = \frac{C_U I_{U100}}{C_U \bar{\mu}_U(a) + C_{Fe} \bar{\mu}_{Fe}(a) + C_A \bar{\mu}_A(d) + \dots} \quad (2.12)$$

onde:

I_U = intensidade do urânio na amostra

I_{U100} = intensidade do urânio puro

C_U, C_{Fe}, C_A = concentração dos elementos urânio, ferro e componente A presentes na amostra, respectivamente.

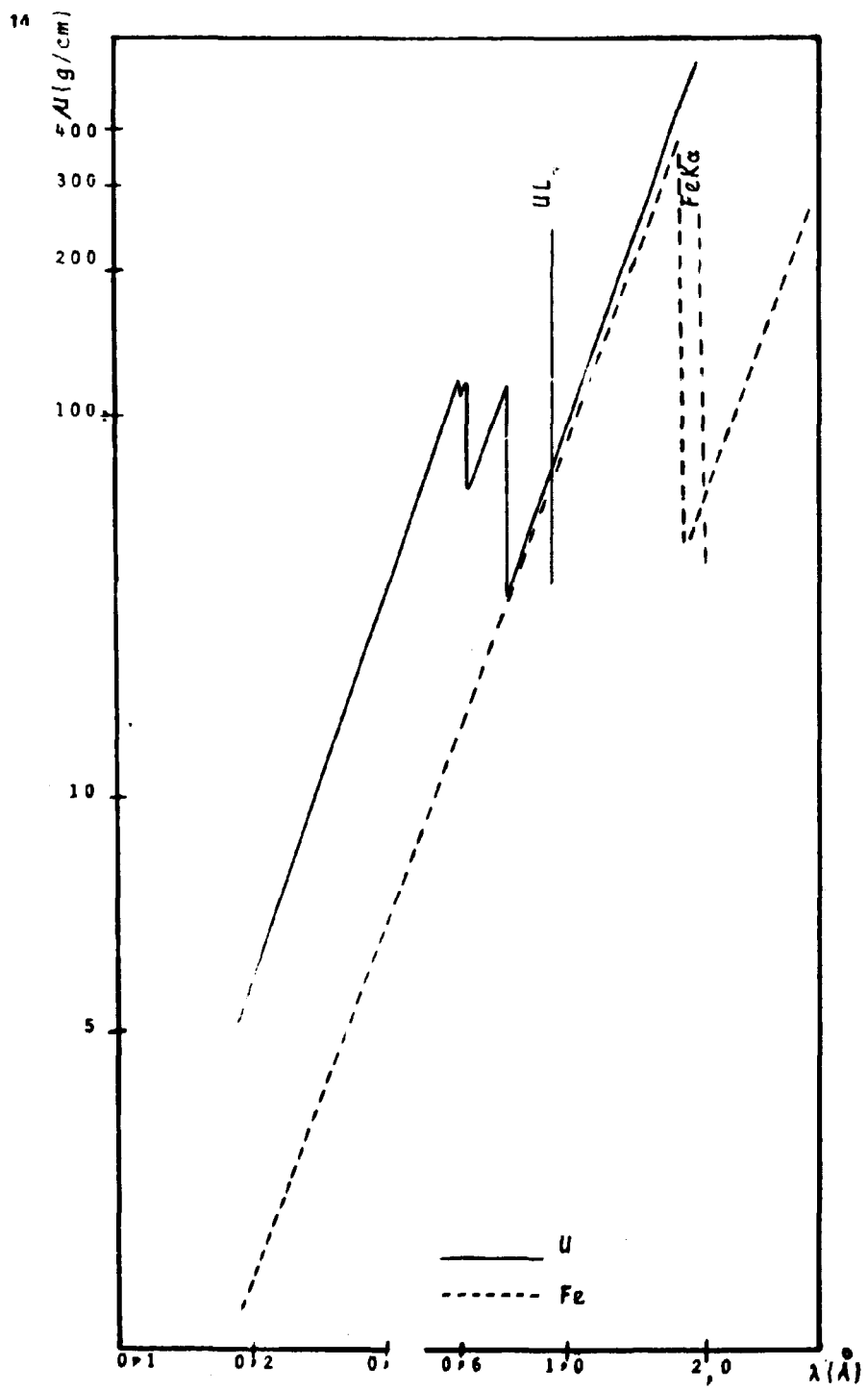


Figura 2.4 - Representação Gráfica de Coeficiente de Absorção de Massa dos Elementos Urânio e Ferro em Função do Comprimento de Onda

$\bar{\mu}_U(\alpha)$, $\bar{\mu}_{Fe}(\alpha)$, $\bar{\mu}_A(\alpha)$ = coeficiente de absorção de massa médio dos elementos urânio, ferro e componente A, respectivamente.

Como os demais elementos não interferem na intensidade do urânio, estes podem ser agrupados num termo M. O urânio está presente em baixas concentrações, e o termo $C_U \bar{\mu}(\alpha)$ torna-se desprezível em relação aos demais, e a equação (2.12) reescrita:

$$I_U = \frac{C_U I_{U\ 100}}{C_M \bar{\mu}_M(\alpha) + C_{Fe} \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} \quad (2.13)$$

Se prepararmos duas amostras contendo quantidades iguais em urânio e diferentes em ferro, temos duas equações:

$$I_{U_1} = \frac{C_U I_{U\ 100}}{(1 - C_{1\ Fe}) \bar{\mu}_M(\alpha) + C_{1\ Fe} \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} \quad (2.14)$$

$$I_{U_2} = \frac{C_U I_{U\ 100}}{(1 - C_{2\ Fe}) \bar{\mu}_M(\alpha) + C_{2\ Fe} \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} \quad (2.15)$$

A relação entre as duas intensidades será:

$$\frac{I_{U_1}}{I_{U_2}} = \frac{(1 - C_{2\ Fe}) \bar{\mu}_M(\alpha) + C_{2\ Fe} \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)}{(1 - C_{1\ Fe}) \bar{\mu}_M(\alpha) + C_{1\ Fe} \bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} \quad (2.16)$$

$$= \frac{k(1 - C_{2\ Fe}) + C_{2\ Fe}}{k(1 - C_{1\ Fe}) + C_{1\ Fe}}$$

onde:

$$k = \frac{\bar{\mu}_M(\alpha)}{\bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} \quad (2.17)$$

$$I_{U_1} = \frac{k(1 - C_{2\ Fe}) + C_{2\ Fe}}{k(1 - C_{1\ Fe}) + C_{1\ Fe}} \cdot I_{U_2} \quad (2.18)$$

A equação (2.18) mostra que uma intensidade experimental I_{U_2} que contém C_{2Fe} em ferro pode ser corrigida para uma intensidade I_{U_1} contendo C_{1Fe} em ferro ou ainda pode ser corrigida em relação a uma amostra não contendo ferro, pela fórmula:

$$I_{U_1} = \frac{k(1 - C_{2Fe}) + C_{2Fe}}{k} \cdot I_{U_2} \quad (2.19)$$

O valor da constante k pode ser determinado experimentalmente a partir das amostras contendo concentrações conhecidas de urânio e ferro pela relação:

$$k = \frac{\bar{\mu}_M(\alpha)}{\bar{\mu}_{Fe}(\alpha)} = \frac{C_{2Fe} - NC_{1Fe}}{N(1 - C_{1Fe}) - (1 - C_{2Fe})} \quad (2.20)$$

onde:

$$N = \frac{I_{U_1}}{I_{U_2}}$$

e

I_{U_1}, I_{U_2} = intensidades experimentais nas amostras 1 e 2, respectivamente.

C_{1Fe}, C_{2Fe} = concentração de ferro nas amostras 1 e 2, respectivamente.

2.6 - Método de Dupla Diluição

Para a determinação de teor de tório contido na amostra, escolheu-se o método de dupla diluição desenvolvido por Tertian^(24,25).

Este método é aplicável em análise por fluorescência de raios-X, em soluções sólidas, especialmente como aquelas obtidas pelo método de fusão.

Tertian demonstrou que a intensidade fluorescente Y de um dado elemento em concentração x de uma amostra é relacionada pela expressão:

$$Y = \frac{x}{1 + \psi x} \quad (2.21)$$

Onde, ψ é o fator dependente da matriz. Portanto, se duas medidas de Y em duas diferentes concentrações de x são tomadas, ψ pode ser determinado o que permitirá a correção das intensidades que sofrem os efeitos matriciais.

Este método apresenta uma grande vantagem no seu emprego, principalmente pela possibilidade de aplicação em qualquer elemento fluorescente presente na amostra em médias e altas concentrações, sem se conhecer acerca da natureza ou composição da amostra e sem exigir uma calibração sistemática, mas somente poucos padrões fixados.

FUNDAMENTOS

Dissolvendo uma amostra desconhecida em duas diferentes concentrações (por exemplo x e $2x$ num fluxo), as medidas das intensidades líquidas de um dado elemento serão dadas pelas seguintes equações:

$$Y_1 = \frac{x}{1 + \psi x} \quad (2.22)$$

$$Y_2 = \frac{2x}{1 + 2\psi x} \quad (2.23)$$

A variação da intensidade Y como uma função da concentração x não será linear. O propósito é transformar uma relação não linear a em uma relação linear a' , fazendo uso da equação (2.21).

A fim de se obter uma relação linear a' , ψ deve ser determinado previamente.

– determinação de ψ

A relação r entre as intensidades Y_1 e Y_2 é obtida através das equações (2.22) e (2.23)

$$r = \frac{Y_2}{Y_1} = 2 \cdot \frac{(1 + \psi x)}{(1 + 2\psi x)} \quad (2.24)$$

$$\psi = \frac{1}{2x} \cdot \frac{2 - r}{r - 1} \quad (2.25)$$

A análise da equação (2.25) mostra que as medidas das intensidades em duas amostras padrões de concentração x e $2x$ será suficiente para determinar o ψ .

– construção da relação linear a'

A relação linear a' é construída pela conversão de cada valor de Y para um valor de Y' corrigido.

Considerando, por exemplo, pontos Y_1 e Y_2 , na Figura 2.5, tem-se:

$$Y_1 = \frac{2x}{1 + 2\psi x}$$

$$Y_2 = 2x$$

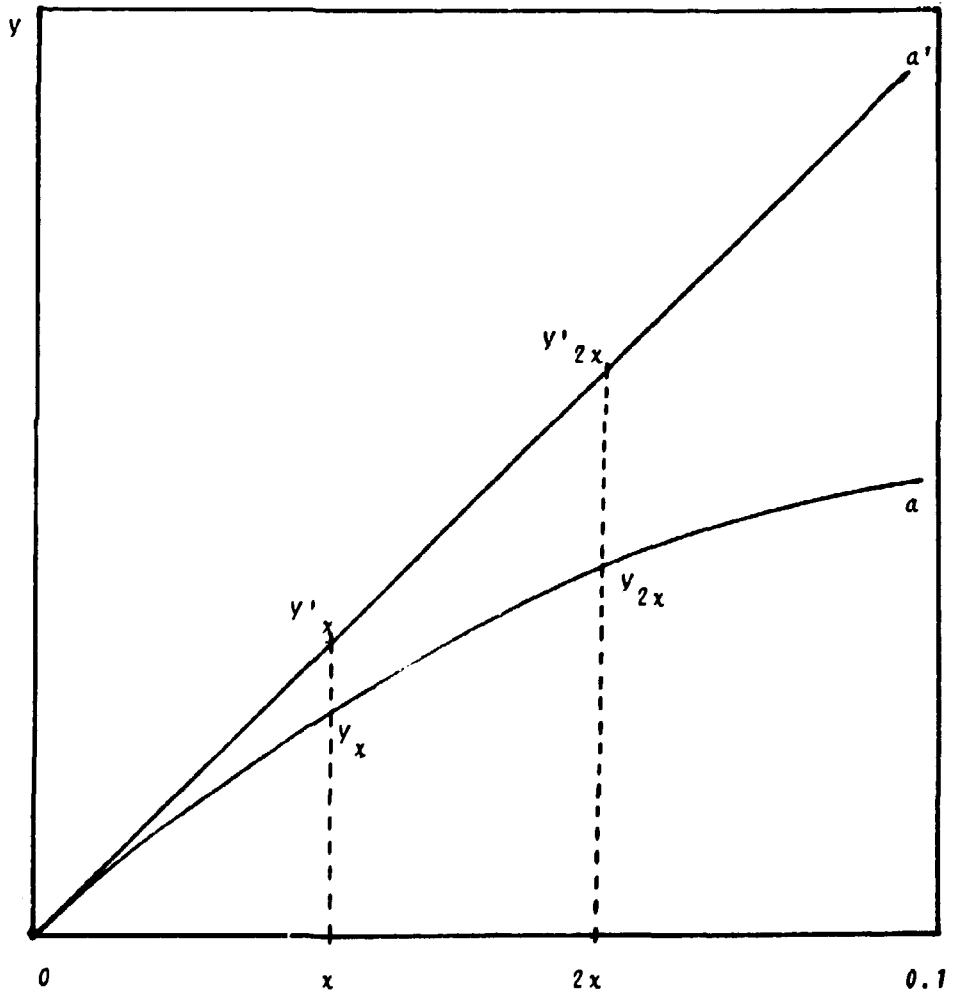


Figura 2.5 - Variação de Y entre $x=0$ e $x=0.1$, para $\psi=10$

A relação q entre eles é imediata:

$$q = \frac{Y'_2}{Y_2} = 1 + 2\psi_x$$

Inserindo a equação (2.24) na equação anterior, tem-se:

$$q = \frac{1}{r - 1} \quad (2.26)$$

Portanto, cada intensidade experimental Y_i pode ser convertida para uma intensidade Y'_i corrigida, empregando o fator q calculado, transformando a curva de calibração não linear a para uma curva linear a'.

Se Y_x e Y_{2x} as intensidades experimentais de amostras com concentração x e 2x, isto é, uma razão de 1:2, tem-se:

$$q = \frac{Y'_{2x}}{Y_{2x}}$$

ou
$$Y'_{2x} = \frac{Y_{2x}}{r - 1}$$

mas:
$$r = \frac{Y_{2x}}{Y_{1x}}$$

Substituindo o valor de r, temos:

$$Y'_{2x} = \frac{Y_{2x}}{(Y_{2x}/Y_{1x}) - 1} \quad (2.27)$$

O valor corrigido Y'_{2x} é proporcional à 2xc, onde c é a concentração do componente desejado.

Qualquer razão pode ser escolhida para a concentração no lugar de valor 1:2, usado no exemplo acima, e igualmente equações são obtidas para tais razões como 1:3, 1:4 etc.

$$Y'_{3x} = \frac{2Y_{3x}}{(Y_{3x}/Y_{1x}) - 1} \quad (2.28)$$

$$Y'_{4x} = \frac{3Y_{4x}}{(Y_{4x}/Y_{1x}) - 1} \quad (2.29)$$

A análise da equação (2.25) mostra que intensidades medidas para apenas duas amostras padrões com suas concentrações x e $2x$ previamente conhecidas serão suficiente para determinar o ψ .

A concentração c desejada é obtida através de Y'_{2x} que é proporcional a $2xc$. O fator de proporcionalidade é obtido com o uso de amostras padrões.

CAPÍTULO III

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Preparações de Amostras e Padrões

3.1.1 – Reagentes Utilizados

Durante toda a preparação das amostras e padrões utilizou-se dos seguintes reagentes químicos abaixo relacionados:

- bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) PA – Carlo Erba
- ferro reduzido PA – Merck
- octóxido de triurânio (U_3O_8) espectrográfico J. Matthey
- óxido de tório (ThO_2) espectrográfico – J. Matthey
- minério padrão de urânio (pitblend) amostra S-8-IAEA

3.1.2 – Procedimento

Através do método de fusão preparou-se todas as amostras, utilizando-se como fundente o bórax. Esta utilização foi extensivamente estudada por diversos autores (3,6,10,27,28). Uma das grandes vantagens das pastilhas de bórax é que são estáveis por vários meses quando guardadas em dissecadores e demonstram uma grande resistência à radiação de raios-X, não mostrando nenhuma variação visível após vinte horas de irradiação.

Os minérios do Morro do Agostinho e Torta nº 2 foram triturados até uma granulção de 200 mesh, homogeneizados e secos à $120 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante. Aplicou-se o mesmo procedimento com relação aos padrões utilizados.

Para a fusão utilizou-se de um cadinho de $\text{Pt}_{0,95}\text{Au}_{0,05}$ por este apresentar propriedades de evitar a aderência das pastilhas fundidas à base de bórax.

Para completa homogeneização, fusão e oxidação dos elementos requereu-se um tempo variável de 15 à 60 minutos, dependendo da composição de cada pastilha.

Obtiveram-se pastilhas fundidas, de aspecto vítreo, sem bolhas de ar, com superfície lisa e oferecendo alta resistência à radiação de raios-X (Figura 3.1), ótimas características para uma análise por fluo:escência de raios-X. As pastilhas fundidas, assim obtidas, foram colocadas num porta-amostras de alumínio, projetados adequadamente.



Figura 3.1 – Pastilhas Fundidas à Base de Bórax, Destacando-se sua Transparência e Superfície Lisa

3.2 – Equipamento Utilizado e Condições Estabelecidas no Espectrômetro Raios-X Durante a Operação

3.2.1 – Espectrômetro de Raios-X

O espectrômetro em essência, consiste de tubo de raios-X, porta amostras, colimador, cristal analisador e detector.

O tubo de raios-X envia uma radiação policromática que excita os elétrons das camadas K e/ou L dos distintos elementos presentes na amostra. Os elétrons de cada elemento em retorno ao seu estado estacionário emite suas radiações características em todas as direções, das quais o aparelho somente utiliza as que atravessam o colimador. Deve-se observar que este feixe está formado por radiações de comprimento de onda emitidas pela amostra, mais as radiações primárias que foram por ela espalhadas.

Ao incidir sobre o cristal analisador, o feixe sofre dispersão por difração, obedecendo a lei de Bragg. A radiação, uma vez refletida pelo cristal, é recolhida pelo detector que mede sua intensidade, estando situado a ângulo 2θ do feixe incidente no cristal.

O espectrômetro utilizado é da Rigaku Denki Co. Ltda, modelo semi automático B-3, consistindo de três unidades acopladas. Num compartimento localizam-se os seis (6) porta-amostras podendo o seu posicionamento ser automatizado ou manual, os cristais analisadores de LIF, EDDT e ADP e o goniômetro que dá as posições dos ângulos de Bragg com a precisão de $0,01^\circ$. Uma unidade consiste de painel de circuito eletrônico, com analisador de pulsos e registradoras e na outra localiza-se o gerador de até 3 kW (60 kV – 60 mA).

3.2.2 – Estabelecimento das Condições de Operação no Espectrômetro

Durante todas as fases do trabalho o espectrômetro foi operado com 30 mA e 40 kV de excitação, utilizando-se como anticátodo o tubo de tungstênio.

Utilizou-se o cristal analisador de LiF com plano (200) de distância interplanar $2d = 4,028 \text{ \AA}$.

Os raios-X fluorescentes foram medidos com detector de cintilação, onde estabeleceram-se condições para cada radiação característica no analisador de pulsos (janela, linha de base, atenuação e tempos de contagem).

As contagens foram realizadas com o tempo fixo, e para cada radiação característica foram tomadas as médias aritméticas de seis (6) contagens acumuladas.

As flutuações nas contagens experimentais, provocadas pela bomba de vácuo e rede de tensão, foram normalizadas, através de uma pastilha de bórax permanentemente presente no compartimento do porta-amostras.

3.3 – Análise de Urânio

3.3.1 – Comportamento das Radiações Características $UL\alpha$ de Primeira e Segunda Ordem

Quando se objetiva estabelecer um método de análise para urânio, é indispensável estudar o comportamento de várias linhas características no sentido de avaliar a conveniência ou não de sua utilização^(23,26).

Após uma varredura qualitativa de um dos minérios, escolheu-se as raias de $UL\alpha$ de primeira e segunda ordem, por estas aparecerem isoladas das raias adjacentes devido aos elementos da composição e por possuírem suficiente intensidade. Uma outra radiação $UM\alpha$ ⁽²¹⁾ apareceria uma faixa de energia sem nenhuma interferência nas adjacências, porém com uma intensidade tão fraca que não seria possível detectar.

Para fins de teste, prepararam-se algumas pastilhas à base de bórax com quantidades conhecidas de urânio.

A radiação característica de $UL\alpha$ ($n = 1$) mostrou uma relação não linear em função da concentração apresentando uma curva abaixo da diagonal (Figura 3.2). Isto significa que o coeficiente de regressão é maior que 1 (μm) conforme a equação (2.10).

A análise de radiação $UL\alpha$ ($n = 2$) mostrou uma relação linear entre a intensidade fluorescente e a concentração do elemento (Figura 3.3), indicando que o coeficiente de regressão é igual ou aproximadamente igual a 1 (μm). (equação 2.9).

Uma varredura ao redor do pico de radiação $UL\alpha$ de segunda ordem, passo a passo (Figura 3.4), indicou que a radiação de fundo varia linearmente com o comprimento da onda. Determinaram-se ângulos de Bragg ótimos para a contagem da radiação de fundo, conforme relacionados na Tabela III.1.

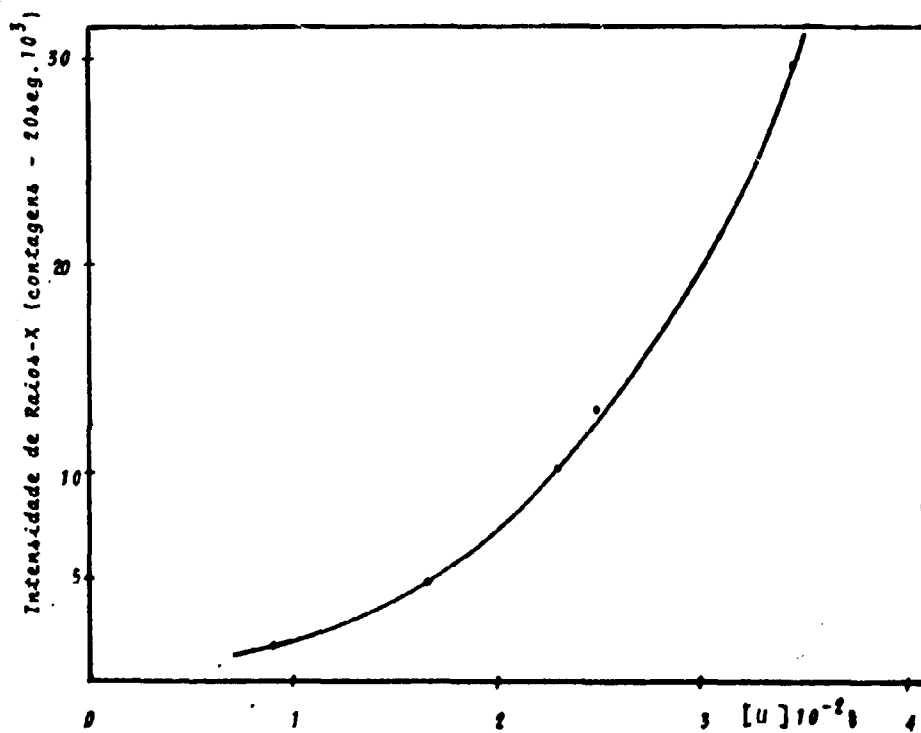


Figura 3.2 - Intensidade da Característica ULa(n=1) em Função da Concentração do Urânio. (teste preliminar)

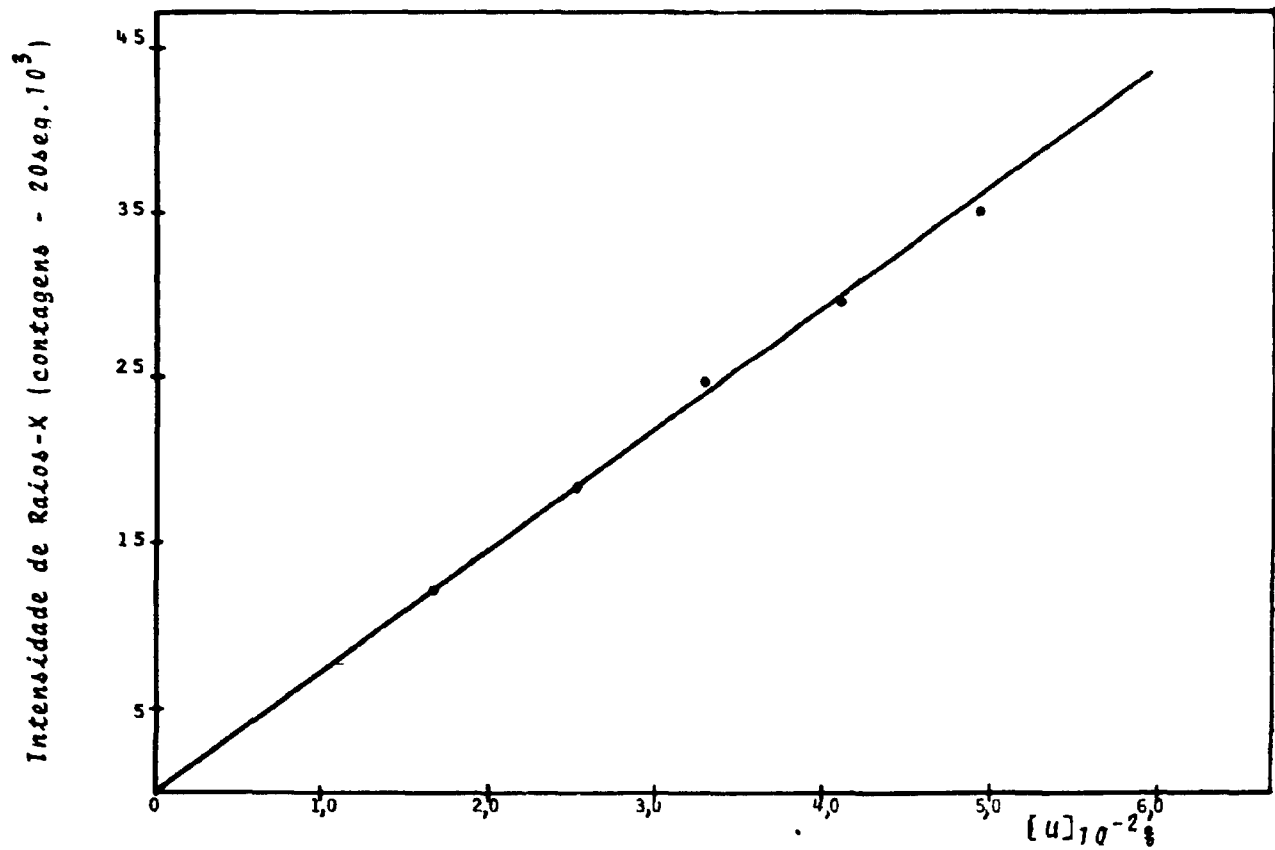


Figure 3.3 - Intensidade da Característica ULa(n=2) em Função da Concentração de Urânio (teste preliminar)

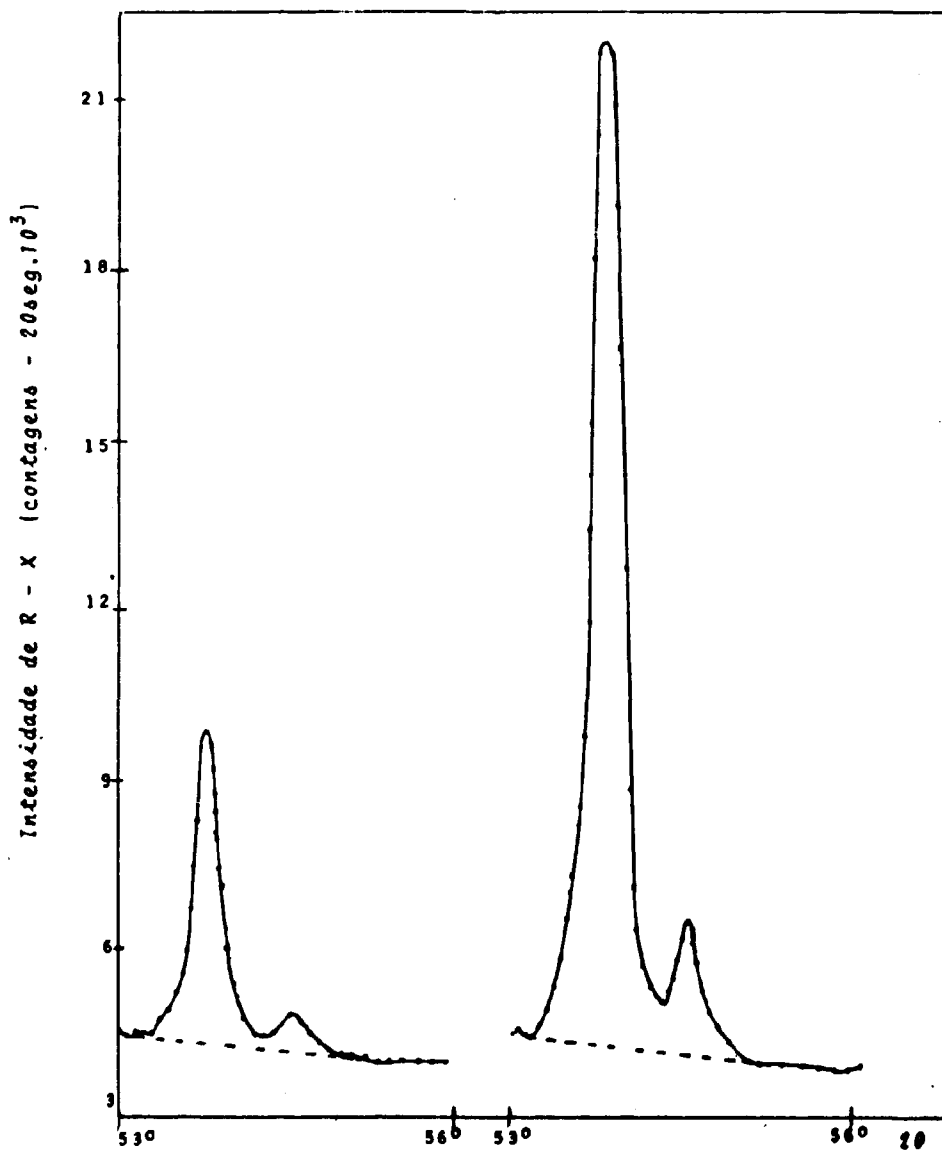


Figure 3.4 - Perfil de Varredura Passo a Passo da Característica ULa(n=2), para Diferentes Concentrações de Urânio

Tabela III.1

Posições dos Ângulos de Bragg Determinados para a Medida da Radiação $UL\alpha$ ($n = 2$)

Ângulo de Bragg	Radiação $UL\alpha$ ($n = 2$)
$2 \theta_1$	$53,16^\circ$
$2 \theta_2$	$53,80^\circ$
$2 \theta_3$	$55,90^\circ$

onde:

$2 \theta_1$ = posição 2θ à esquerda do pico

$2 \theta_2$ = posição 2θ no pico

$2 \theta_3$ = posição 2θ à direita do pico

3.3.2 – Determinação Experimental de Coeficiente de Regressão $\bar{\mu}_M(\alpha)/\bar{\mu}_{Fe}(\alpha) = k$

Preparou-se série de pastilhas contendo quantidades conhecidas e variáveis em ferro e urânio.

Estabeleceram-se condições de análise no espectrômetro para a medida da intensidade $UL\alpha$ ($n = 2$) (Tabela III.10). Determinou-se a radiação de fundo através da relação (2.30) e com o uso das intensidades líquidas, calculou-se o valor do coeficiente de regressão (k) pela equação (2.20).

Na Tabela III.2 encontram-se relacionadas, as concentrações de ferro e urânio, contagens obtidas e o valor de k determinado para cada par de amostras.

Uma vez determinado o valor de k , para a comprovação da aplicabilidade da equação (2.20), recalculou-se o valor de I_{U_1} , utilizando a relação (2.18), onde os resultados estão contidos na Tabela III.3.

Comparando-se as intensidades experimentais e calculadas pela equação (2.18), comprova-se realmente a interferência de ferro na linha $UL\alpha$ ($n = 2$) com efeito de absorção. Apesar da incerteza relativamente grande no valor da constante $k = 0,58 \pm 0,09$, conclui-se a efetividade da correção mostrando que a sua flutuação afeta levemente a intensidade corrigida.

3.3.3 – Determinação do Teor de Ferro em Minérios

Os minérios escolhidos para a determinação de teor de urânio são os denominados IEA-1, IEA-3, IPR-2, Sc-39, Sc-89 e Sc-181. Cada amostra foi preparada em triplicatas e um número total de seis (6) amostras para o minério padrão S-8 da AIEA. As pastilhas padrões de ferro foram preparadas utilizando ferro reduzido.

As concentrações utilizadas para a confecção das pastilhas amostras e padrões são mostrados na Tabela III.4.

Tabela III.2

Determinação de Coeficiente de Regressão (k): Concentrações de Ferro e Urânio Utilizadas e Contagens Obtidas para a Radiação $UL\alpha$ (n = 2)

Past. nº	C ₁ Fe (%)	C ₂ Fe (%)	[U] (%)	I _{U₁} exp.	I _{U₂} exp.	k
A ₁ A ₂	0,200	0,150	0,04240 0,04240	30.216 ± 174	31.179 ± 176	0,58
B ₁ B ₂	0,200	0,150	0,05936 0,05936	43.182 ± 208	44.952 ± 212	0,52
C ₁ C ₂	0,200	0,302	0,05936 0,05936	43.182 ± 208	41.749 ± 204	0,73
D ₁ D ₂	0,150	0,302	0,05936 0,05936	44.952 ± 212	41.749 ± 204	0,64
E ₁ E ₂	0,302	0,251	0,05936 0,05936	41.749 ± 204	43.587 ± 209	0,45

* Desprezaram-se os pontos C e E.

O valor de coeficiente de regressão (k) calculado é:

$$\bar{k} = 0,58 \pm 0,09$$

Tabela III.3

Comparação das Intensidades I_{U_1} Experimentais e
Calculadas pela Relação (2.18)

ras. n�	$C_1 Fe$ (%)	$C_2 Fe$ (%)	I_{U_1} exp.	I_{U_2} exp.	I_{U_1} calc.	Desvio (%) rela�o a I_{U_1} exp.
A ₁ A ₂	0,200	0,150	30.216 ± 174	31.179 ± 176	30.220 ± 174	0,013
B ₁ B ₂	0,200	0,150	43.182 ± 208	44.952 ± 212	43.570 ± 209	0,898
C ₁ C ₂	0,200	0,302	43.182 ± 208	41.749 ± 204	44.366 ± 210	2,742
D ₁ D ₂	0,150	0,302	44.952 ± 212	41.749 ± 204	45.772 ± 214	1,824
E ₁ E ₂	0,302	0,251	41.949 ± 204	43.587 ± 209	42.301 ± 205	1,322

Tabela III.4

Quantidades de Amostras e Reagentes Utilizados para Confeção
de Pastilhas Amostras e Padrões

Past. nº	Amostra ou Fe ^o Adic. (g)	Bórax Adic. (g)	Massa total (g)	[Am] ou [Fe] (%)
IEA-1/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
IEA-1/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
IEA-1/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
IEA-3/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
IEA-3/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
IEA-3/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
IPR-2/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
IPR-2/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
IPR-2/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
Sc-39/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
Sc-39/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
Sc-39/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
Sc-89/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
Sc-89/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
Sc-89/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
Sc-181/1	0,0800	4,9200	5,0000	1,60
Sc-181/2	0,1600	4,8400	5,0000	3,20
Sc-181/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
Min. Pad/1	0,3000	4,7000	5,0000	6,00
Min. Pad/2	0,3000	4,7000	5,0000	6,00
Min. Pad/3	0,3200	4,6800	5,0000	6,40
Min. Pad/4	0,3000	4,7000	5,0000	6,00
Min. Pad/5	0,3000	4,7000	5,0000	6,00
Min. Pad/6	0,3000	4,7000	5,0000	6,00
P1	0,00300	4,99700	5,0000	0,060
P2	0,00450	4,99550	5,0000	0,090
P3	0,00600	4,99400	5,0000	0,120
P4	0,00900	4,99100	5,0000	0,180
P5	0,01800	4,98200	5,0000	0,360

A intensidade fluorescente da $FeK\alpha$ ($n = 1$) mostrou uma dependência linear em relação à concentração do elemento. Verificou-se que a radiação de fundo permanece constante na região da linha fluorescente.

As condições estabelecidas no analisador de pulsos para a medida da raia $FeK\alpha$ ($n = 1$) são mostradas na Tabela III.5.

Na Tabela III.6 estão contidas as contagens experimentais obtidas.

As intensidades líquidas foram plotadas em função da concentração para levantamento de curva de calibração (Figura 3.5). Determinou-se a equação da reta e calcularam-se os teores de ferro contidos em cada amostra, que se encontram relacionados na Tabela III-7.

Tabela III.5

Condições Estabelecidas no Espectrômetro e Analisador de Pulsos
para Medida da Radiação $FeK\alpha$ ($n = 1$)

Radiação Característica	$FeK\alpha$ ($n = 1$)
Cristal analisador	LIF (200)
Posição do ângulo de Bragg	Pico = $57,50^\circ$ Rad. fundo = $56,00^\circ$
Condições estabelecidas no analisador de pulsos	Ganho Grosso = 5 Linha de Base = 1,45 V Largura de Janela = 2,40 V Tempo fixo de contagem: = 20 seg.

Tabela III.6

Contagens Obtidas para Radiação FeK α (n = 1)

Past. nº	$I_{56,00^\circ}$	$I_{57,50^\circ}$	$I_{liq. 57,50^\circ}$
P1	1.515 ± 38	49.125 ± 221	47.600 ± 224
P2	1.539 ± 39	65.163 ± 255	63.624 ± 258
P3	1.533 ± 39	80.512 ± 283	78.979 ± 286
P4	1.562 ± 39	112.227 ± 336	110.665 ± 337
P5	1.614 ± 40	206.537 ± 454	204.923 ± 456
IEA-1/1	1.408 ± 37	35.473 ± 188	34.065 ± 192
IEA-1/2	1.331 ± 36	54.146 ± 232	52.815 ± 235
IEA-1/3	1.244 ± 35	91.944 ± 303	90.700 ± 305
IEA-3/1	1.427 ± 37	40.261 ± 200	38.834 ± 203
IEA-3/2	1.387 ± 37	59.233 ± 243	57.846 ± 246
IEA-3/3	1.306 ± 36	109.434 ± 330	108.128 ± 332
IPR-2/1	1.453 ± 38	36.510 ± 191	35.057 ± 195
IPR-2/2	1.401 ± 37	57.403 ± 239	56.002 ± 242
IPR-2/3	1.310 ± 36	101.107 ± 318	99.797 ± 320
Sc-39/1	1.474 ± 38	51.390 ± 226	49.916 ± 229
Sc-39/2	1.426 ± 37	90.788 ± 301	89.362 ± 303
Sc-39/3	1.341 ± 36	156.618 ± 395	155.277 ± 397
Sc-89/1	1.424 ± 37	29.382 ± 171	27.958 ± 175
Sc-89/2	1.342 ± 36	39.069 ± 197	37.727 ± 200
Sc-89/3	1.270 ± 35	63.079 ± 251	61.809 ± 253
Sc-161/1	1.449 ± 38	42.022 ± 205	40.573 ± 208
Sc-161/2	1.412 ± 37	67.366 ± 259	65.954 ± 262
Sc-161/3	1.335 ± 36	112.148 ± 335	110.813 ± 337
Min. Padr/1	1.327 ± 36	46.197 ± 215	44.650 ± 218
Min. Padr/2	1.342 ± 36	46.212 ± 215	44.870 ± 218
Min. Padr/3	1.348 ± 36	45.902 ± 214	44.558 ± 217
Min. Padr/4	1.382 ± 37	46.075 ± 214	44.713 ± 217
Min. Padr/5	1.350 ± 36	46.157 ± 215	44.807 ± 218
Min. Padr/6	1.342 ± 36	46.307 ± 215	44.965 ± 218

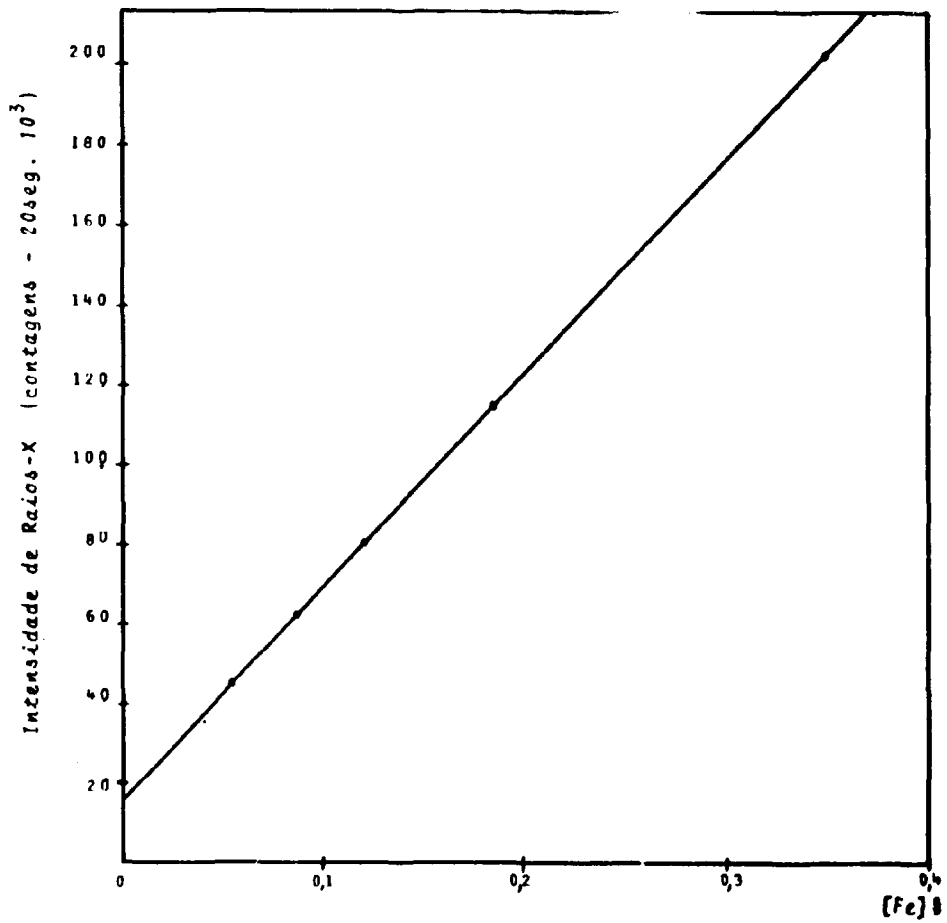


Figura 3.5 - Curva de Calibração para o Ferro - Intensidade Fluorescente de $FeK\alpha(n=1)$ em Função da Concentração do Ferro

Tabela III.7

Resultados da Análise de Ferro em Minérios

Pastilha nº	[Fe] (%)	Média [Fe] (%)	[Fe ₂ O ₃] (%)
IEA-1/1	2,125	2,175	3,11
IEA-1/2	2,180		
IEA-1/3	2,222		
IEA 3/1	2,687	2,480	3,54
IEA 3/2	2,480		
IEA 3/3	2,273		
IPR 2/1	2,250	2,368	3,38
IPR 2/2	2,370		
IPR 2/3	2,484		
Sc 39/1	4,000	4,161	5,95
Sc 39/2	4,325		
Sc 39/3	4,160		
Sc 89/1	1,320	1,323	1,89
Sc 89/2	1,281		
Sc 89/3	1,369		
Sc 161/1	2,840	2,873	4,11
Sc-161/2	2,970		
Sc-161/3	2,810		
Min. Padr/1	0,903	0,908	1,29
Min. Padr/2	0,910		
Min. Padr/3	0,900		
Min. Padr/4	0,905		
Min. Padr/5	0,908		
Min. Padr/6	0,913		

A percentagem de Fe₂O₃ no Min. Padrão é 1,3%.

A concentração de Fe₂O₃ determinada em minério padrão é:

$$[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 1,29 \pm 0,01\%$$

ANÁLISE ESTATÍSTICA

- a) Determinação da equação da reta padrão pelo método de mínimos quadrados.
 $Y = 16.256 + 524.076 x$
- b) Determinação do desvio padrão da reta.
 $s = \pm 0,082$
- c) Determinação da precisão do método e n termos do coeficiente de variação percentual
 $V = 0,77\%$
- d) Determinação da exatidão do método
 $\rho = 0,77\%$

3.3.4 – Determinação do Teor de Urânio pela Medida da Radiação $UL\alpha$ ($n = 2$)

Utilizou-se de U_3O_8 espectrográfico para confecção de pastilhas padrões de urânio. Inicialmente, preparou-se uma matriz com 2% em U_3O_8 em bórax. A partir desta, pesaram-se quantidades desejadas para a preparação de pastilhas padrões (Tabela III.8)

Na Tabela III.9 estão contidas as condições estabelecidas no analisador de pulsos e no espectrômetro para a medida da radiação $UL\alpha$ ($n = 2$).

Na área da linha fluorescente $UL\alpha$ ($n = 2$) a radiação de fundo varia linearmente com o comprimento de onda e sua determinação foi realizada utilizando a fórmula (2.30).

As contagens obtidas em cada ângulo de Bragg, bem como a radiação de fundo e as contagens líquidas obtidas são mostradas na Tabela III.10.

As contagens líquidas experimentais foram corrigidas pela fórmula (2.18 e 2.19), utilizando o valor de $\bar{k} = 0,58$ determinado no capítulo III, item 3.3.2.

Na Figura 3.6 são plotadas as intensidades fluorescentes da $UL\alpha$ ($n = 2$) corrigidas em função da concentração de U_3O_8 .

O teor de urânio nos minérios foi determinado através da equação da reta de calibração padrão, que se encontra relacionado na Tabela III.11.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

- a) Determinação da equação da reta padrão pelo método de mínimos quadrados.
 $Y = 0.505 + 751.991x$
- b) Determinação de desvio padrão da reta.
 $s = \pm 0,046$
- c) Determinação da precisão do método em função do coeficiente de variação percentual.
 $V = 2,03\%$
- d) Determinação da exatidão do método.
 $\rho = 4,96\%$

Tabela III.8

Quantidades de Reagentes Utilizadas para a Confeção de Pastilhas Padrões de Urânio

Past. nº	Matriz c/ 2% U_3O_8 adic. (g)	Bórax adic. (g)	Fe^2 adic. (g)	Massa Total (g)	$[U_3O_8]$ %
P ₁	0,00500	4,98350	0,00150	5,00000	0,0020
P ₂	0,01000	4,98850	0,00150	5,00000	0,0040
P ₃	0,02000	4,97850	0,00150	5,00000	0,0080
P ₄	0,03000	4,96850	0,00150	5,00000	0,0120
P ₅	0,06000	4,93850	0,00150	5,00000	0,0240
P ₆	0,10000	4,88850	0,00150	5,00000	0,0400

Tabela III.9

Condições Estabelecidas no Espectrômetro e Analisador de Pulso para Medida de Radiação ULa (n = 2)

Radiação Característica	ULa (n = 2)
Cristal analisador	LIF (200)
Posição do ângulo de Bragg	$2\theta_1 = 53,15^\circ$ $2\theta_2 = 53,80^\circ$ $2\theta_2 = 55,90^\circ$
Condições estabelecidas no analisador de pulsos	Genho grosso: 6 Linha base: 1,75 V Larg. janela: 1,00 V Tempo fixo de contagem: 40 seg.

Tabela III.1.

Dados Obtidos para Radiação UL α (n = 2)

Pastilha nº	$I_{53.16^\circ}$	$I_{53.80^\circ}$	$I_{56.90^\circ}$	$I_{59.53.80^\circ}$	$I_{Iq. 53.80^\circ}$
P ₁	20.670 ± 143	22.002 ± 148	17.849 ± 133	20.003 ± 141	1.999 ± 245
P ₂	21.258 ± 146	23.920 ± 154	18.148 ± 134	20.523 ± 243	3.397 ± 251
P ₃	21.136 ± 145	26.873 ± 164	18.198 ± 135	20.442 ± 143	6.431 ± 257
P ₄	21.316 ± 146	29.870 ± 172	18.239 ± 135	20.589 ± 143	9.281 ± 263
P ₅	21.459 ± 146	38.909 ± 197	18.294 ± 135	20.711 ± 144	18.198 ± 280
P ₆	21.652 ± 147	50.768 ± 225	18.129 ± 134	20.819 ± 144	29.949 ± 300
IEA-1/1	19.115 ± 138	22.788 ± 151	16.652 ± 129	18.533 ± 136	4.255 ± 242
IEA-1/2	18.092 ± 134	25.096 ± 158	15.623 ± 125	17.508 ± 132	7.588 ± 242
IEA-1/3	16.100 ± 127	27.997 ± 167	13.878 ± 117	15.575 ± 124	12.422 ± 240
IEA-3/1	19.823 ± 140	21.929 ± 148	16.945 ± 130	19.143 ± 138	2.786 ± 242
IEA-3/2	18.494 ± 136	22.929 ± 150	16.022 ± 126	17.910 ± 134	5.019 ± 238
IEA-3/3	18.749 ± 129	24.462 ± 156	14.372 ± 120	16.187 ± 127	8.275 ± 235
IPR-2/1	19.467 ± 139	20.455 ± 143	16.573 ± 128	18.783 ± 137	1.672 ± 237
IPR-2/2	18.609 ± 136	20.884 ± 144	16.133 ± 127	18.024 ± 134	2.860 ± 235
IPR-2/3	17.049 ± 130	21.487 ± 146	14.592 ± 120	16.468 ± 128	5.019 ± 229

Tabela III.10

Dados Obtidos para Radiação ULa (n = 2)

(Continuação)...

Pastilha nº	$I_{53.15^\circ}$	$I_{53.80^\circ}$	$I_{55.90^\circ}$	$I_{8g. 53.80^\circ}$	$I_{1rq. 53.80^\circ}$
Sc-39/1	19.969 ± 141	41.629 ± 204	16.933 ± 130	19.251 ± 138	22.378 ± 280
Sc-39/2	18.747 ± 137	58.442 ± 241	15.726 ± 125	18.033 ± 134	40.409 ± 304
Sc-39/3	17.432 ± 132	86.618 ± 294	14.507 ± 120	16.741 ± 129	69.409 ± 344
Sc-89/1	20.085 ± 141	25.281 ± 159	17.194 ± 131	19.042 ± 138	5.859 ± 249
Sc-89/2	19.504 ± 139	29.658 ± 172	16.374 ± 128	18.764 ± 137	10.894 ± 225
Sc-89/3	17.599 ± 132	35.157 ± 187	14.832 ± 121	16.945 ± 130	18.212 ± 259
Sc-161/1	19.860 ± 141	28.193 ± 168	17.077 ± 130	19.202 ± 138	8.991 ± 255
Sc-161/2	18.466 ± 136	34.041 ± 184	15.077 ± 122	17.828 ± 133	16.213 ± 259
Sc-161/3	17.070 ± 130	43.994 ± 209	14.151 ± 119	16.380 ± 128	27.614 ± 273
M. Padr/1	19.310 ± 138	24.262 ± 155	18.486 ± 128	17.153 ± 131	7.109 ± 244
M. Padr/2	19.227 ± 138	23.831 ± 154	16.295 ± 127	16.998 ± 130	6.843 ± 242
M. Padr/3	19.143 ± 138	23.838 ± 154	16.272 ± 127	16.951 ± 130	6.887 ± 242
M. Padr/4	19.657 ± 140	24.421 ± 156	16.719 ± 129	17.413 ± 132	7.008 ± 246
M. Padr/5	19.405 ± 139	23.932 ± 154	16.442 ± 128	17.142 ± 131	6.790 ± 244
M. Padr/6	19.516 ± 139	24.323 ± 156	16.531 ± 128	17.237 ± 131	7.086 ± 245

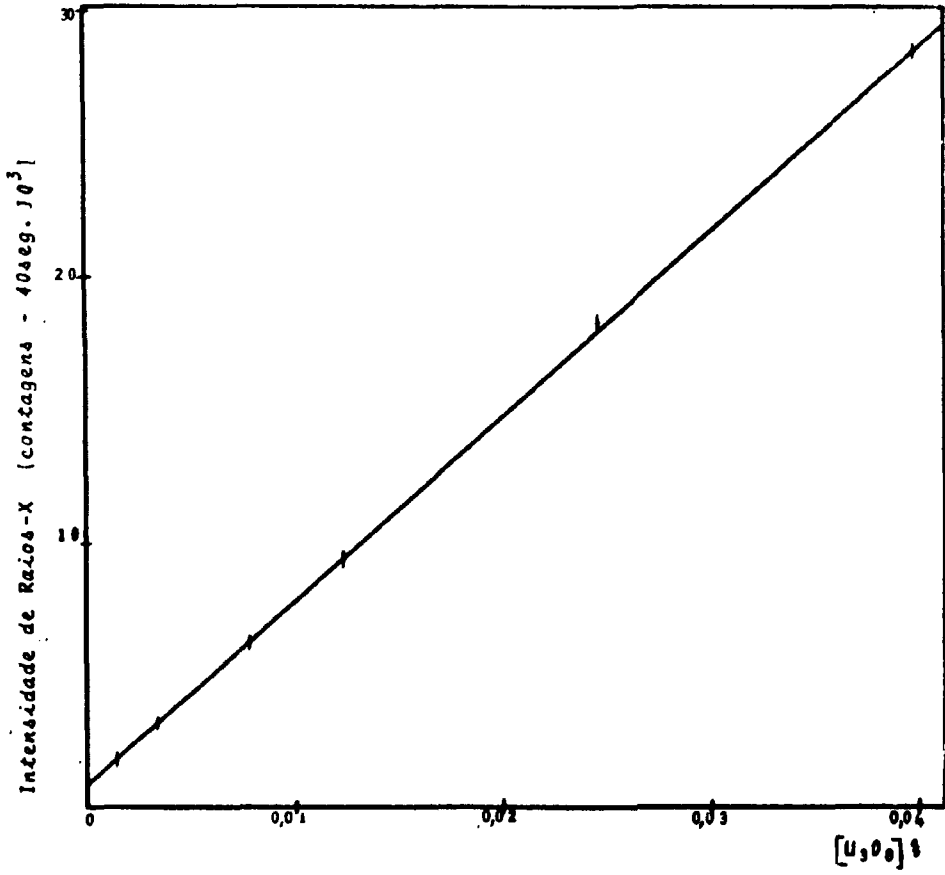


Figura 3.6 - Curva de Calibração para o Urânio - Intensidade Fluorescentes de ULa(n = 2) em Função da Concentração do U_3O_8

Tabela III.11

Intensidades Experimentais e Corrigidas para a Radiação $UL\alpha$ ($n=2$) e Teores de U_3O_8 Determinados em Minérios

Past. nº	$I_{liq. exp.}$	$I_{corrig.}$	$[U_3O_8] (\%)$	média $[U_3O_8] (\%)$
P ₁	1.999 ± 245	2.041 ± 250		
P ₂	3.397 ± 251	3.468 ± 256		
P ₃	6.431 ± 257	6.566 ± 262		
P ₄	9.281 ± 263	9.476 ± 268		
P ₅	18.198 ± 280	18.580 ± 285		
P ₆	29.949 ± 300	30.578 ± 306		
IEA-1/1	4.255 ± 242	4.372 ± 248	0,321	
IEA-1/2	7.588 ± 242	8.172 ± 260	0,319	0,320
IEA-1/3	12.422 ± 240	14.649 ± 283	0,294	
IEA-3/1	2.786 ± 242	2.881 ± 250	0,197	
IEA-3/2	5.019 ± 238	5.475 ± 259	0,206	0,200
IEA-3/3	8.275 ± 235	9.999 ± 284	0,197	
IPR-2/1	1.672 ± 273	1.775 ± 251	0,101	
IPR-2/2	2.860 ± 235	3.105 ± 255	0,108	0,107
IPR-2/3	5.019 ± 229	6.011 ± 274	0,114	
Sc-39/1	22.378 ± 280	24.009 ± 300	1,953	
Sc-39/2	40.409 ± 304	47.304 ± 355	1,945	1,963
Sc-39/3	69.409 ± 344	96.354 ± 477	1,991	
Sc-89/1	5.859 ± 249	5.909 ± 251	0,449	
Sc-89/2	10.894 ± 225	11.310 ± 233	0,449	0,434
Sc-89/3	18.212 ± 259	20.011 ± 284	0,405	
Sc-181/1	8.991 ± 255	9.385 ± 266	0,738	
Sc-181/2	16.213 ± 259	18.003 ± 287	0,727	0,723
Sc-181/3	27.614 ± 273	34.509 ± 341	0,706	
M. Padr/1	7.109 ± 244	7.329 ± 251	0,152	
M. Padr/2	6.843 ± 242	7.103 ± 251	0,146	
M. Padr/3	6.887 ± 242	7.148 ± 261	0,147	0,148
M. Padr/4	7.008 ± 246	7.274 ± 255	0,160	
M. Padr/5	6.790 ± 244	7.047 ± 253	0,146	
M. Padr/6	7.086 ± 245	7.355 ± 254	0,151	

A porcentagem de U_3O_8 em minério padrão é 0,141%.

O teor de U_3O_8 determinado em minério padrão é: $[U_3O_8] = 0,148 \pm 0,003\%$

3.4 – Análise de Tório

3.4.1 – Comportamento das Radiações Características $\text{ThL}\alpha$ ($n = 1$), $\text{ThL}\beta$ ($n = 3$) e $\text{ThL}\gamma$ ($n = 1$)

Através de uma varredura qualitativa na amostra, escolheram-se entre várias raias presentes, as linhas $\text{ThL}\alpha$ de primeira ordem, $\text{ThL}\beta$ de terceira ordem e $\text{ThL}\gamma$ de primeira ordem por estas se localizarem, principalmente, fora das influências de outras raias adjacentes dos outros elementos presentes e com suficiente intensidades para medidas^(1,11).

Para fins de teste, prepararam-se algumas pastilhas à base de bórax com quantidades conhecidas de tório.

Numa medida prévia as linhas $\text{ThL}\alpha$ ($n = 1$) e $\text{ThL}\gamma$ ($n = 1$) mostraram uma relação não linear com a concentração do elemento, demonstrando que o coeficiente de regressão é menor que 1 (um), segundo a equação (2.8).

Nas Figuras 3.7 e 3.8, são mostradas as intensidades fluorescentes das $\text{ThL}\alpha$ ($n = 1$) e $\text{ThL}\gamma$ ($n = 1$) em função da concentração do tório, respectivamente.

Na Figura 3.9 é mostrada a variação da intensidade fluorescente da $\text{ThL}\beta$ ($n = 3$) em função da concentração do elemento. A referida figura mostra que o coeficiente de regressão é menor que 1 (um), segundo equação (2.8).

Uma varredura passo a passo ao redor das três radiações (Figuras 3.10, 3.11 e 3.12) mostrou que a radiação de fundo varia linearmente com o comprimento da onda. Determinaram-se as posições ótimas de ângulos de Bragg para as três radiações que estão relacionadas na Tabela III.12.

3.4.2 – Determinação do Teor de Tório pela Medida da Radiação $\text{ThL}\alpha$ ($n = 1$)

Nas Tabelas III.13 e III.14 constam respectivamente as pesagens realizadas para a confecção de pastilhas amostras e padrões. As pastilhas padrões foram confeccionadas utilizando-se de óxido de tório (ThO_2) espectrográfico.

Constam na Tabela III.15 as condições estabelecidas no espectrômetro e analisador de pulsos para as medidas das contagens, e na Tabela III.16 as contagens obtidas em cada ângulo, a radiação de fundo determinada pela fórmula (2.30) e a intensidade líquida para a radiação.

Como esta radiação não varia linearmente com a concentração do elemento, as intensidades experimentais dos padrões foram corrigidas para intensidades lineares, utilizando-se das relações (2.27).

O fator matriz ψ que deve permanecer constante ao longo de x no intervalo de concentração, foi calculado pela relação (2.25).

Na Tabela III.17 e III.18 constam respectivamente, as intensidades experimentais obtidas e corrigidas, o fator q e o fator matriz ψ calculados para os padrões e as intensidades experimentais, o fator q e as intensidades lineares corrigidas para a amostra.

Com o uso das intensidades lineares corrigidas correspondentes às pastilhas padrões, determinou-se a equação da reta. Associada esta com as intensidades lineares corrigidas das amostras, determinou-se o teor do tório na amostra torta nº 2 (Tabela III.19).

Na Figura 3.13, as intensidades experimentais não lineares (n) e intensidades lineares (n') de radiação $\text{ThL}\alpha$ ($n = 1$), são plotadas em função da concentração do tório e na Figura 3.14 em função da concentração da amostra.

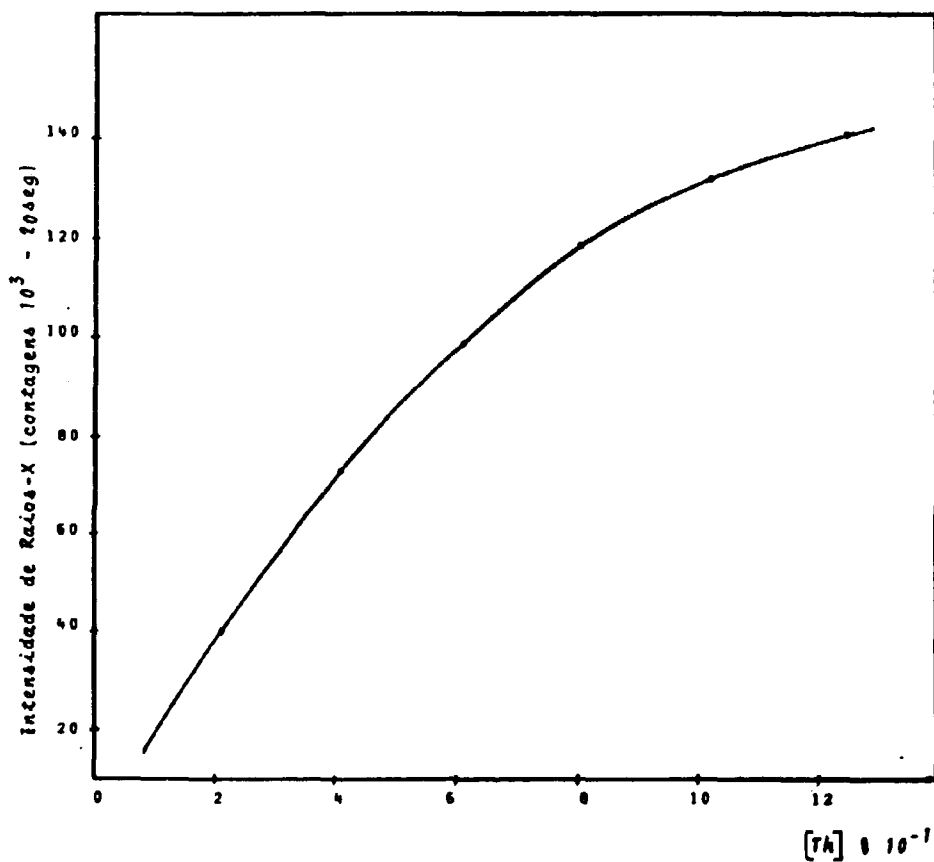


Figura 3.7 - Intensidades da Característica ThLa(n=1) em Função da Concentração do Tório (experiência preliminar)

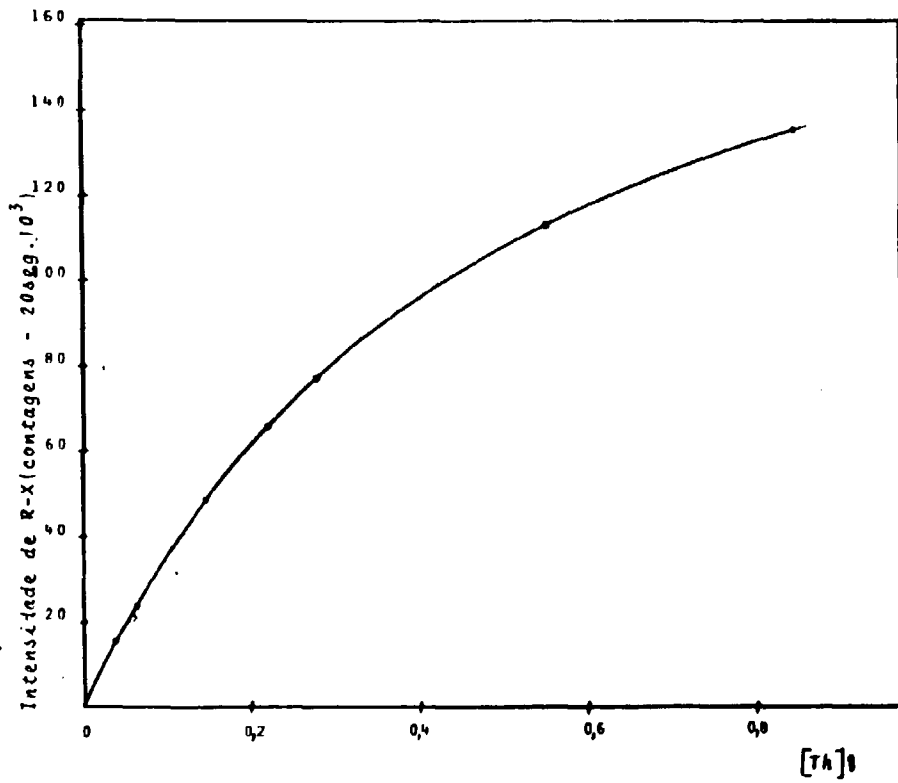


Figura 3.8 - Intensidades de Característica ThLy(n=1) em Função da Concentração do Tório (experiência preliminar)

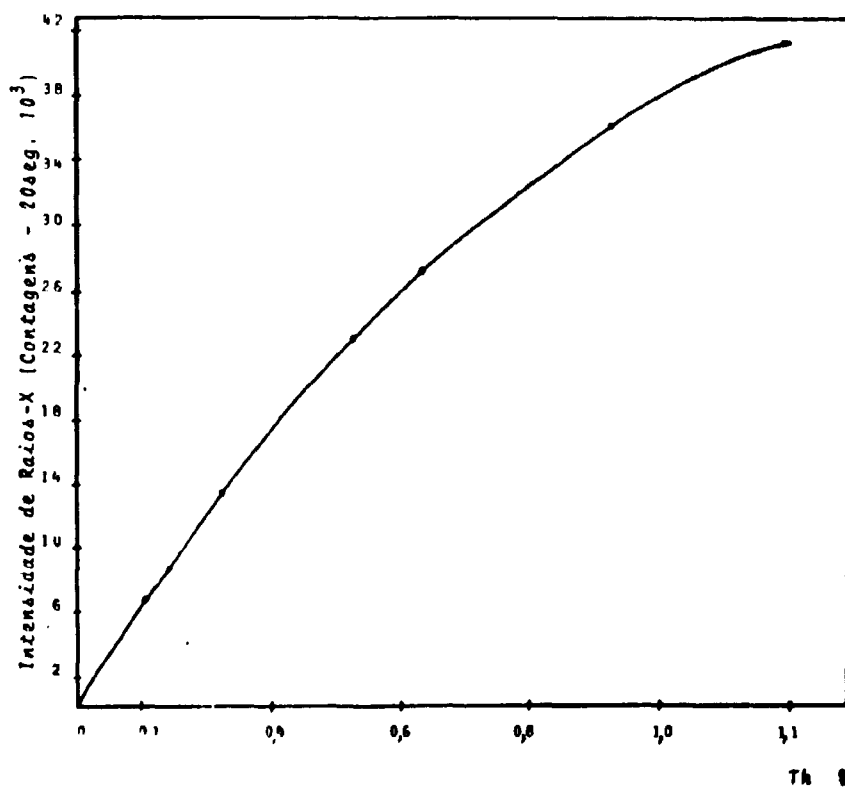


Figura 3.9 - Intensidades da Característica $ThL\beta(n=3)$ em Função da Concentração do Tório (experiência preliminar)

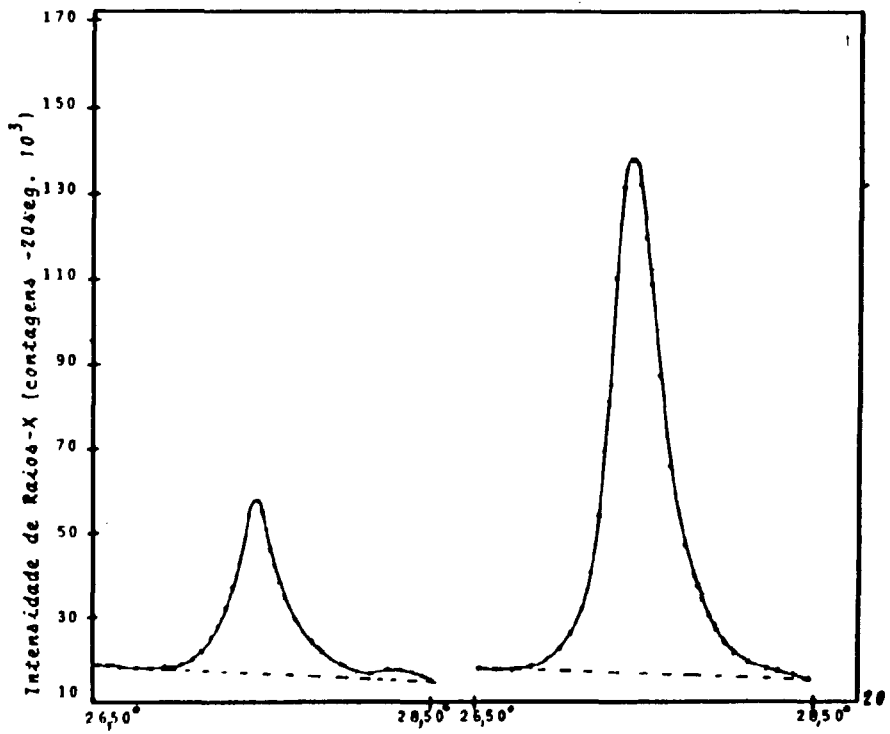


Figura 3.10 – Perfis de Varredura Passo a Passo para a Radiação ThLa($n=1$) em Função do Ângulo de Bragg para Diferentes Concentrações de Tório

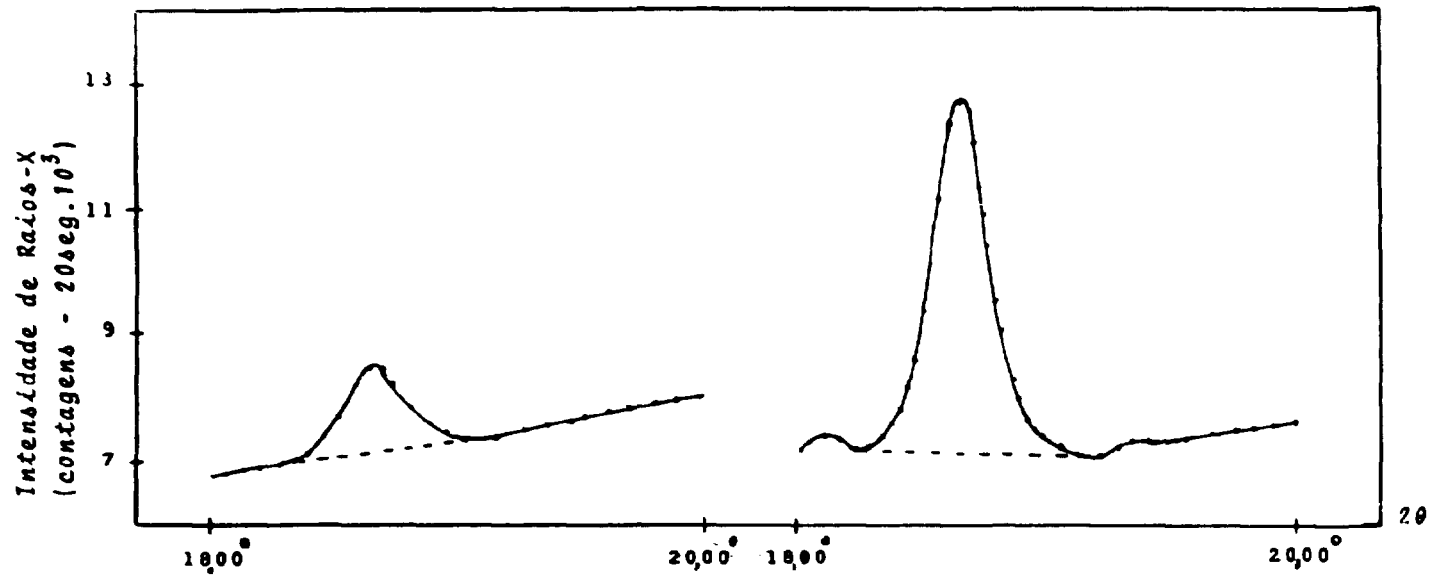


Figura 3.11 – Perfil de Varredura Passo a Passo da Radiação ThLy($n = 1$) em Função do Ângulo de Bragg para Diferentes Concentrações de Tório

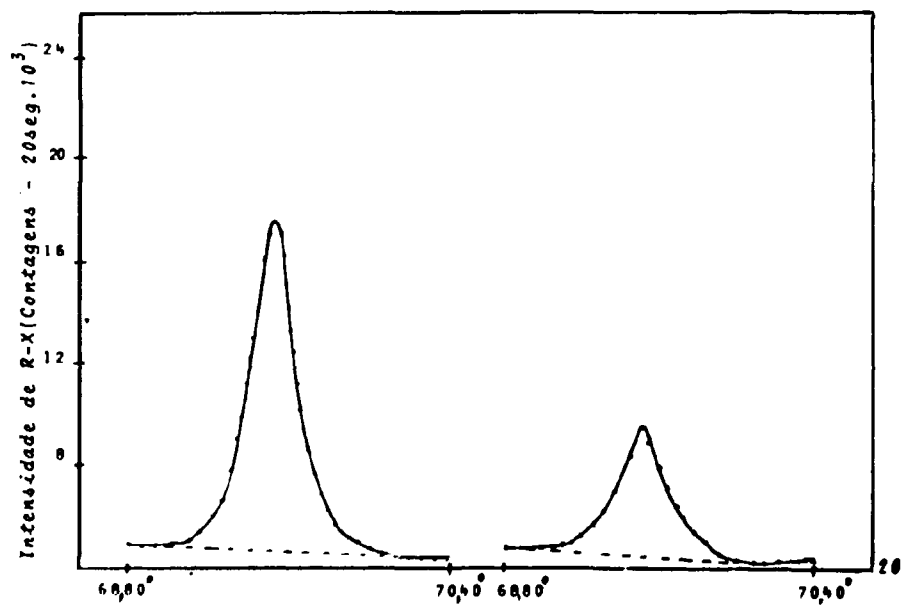


Figura 3.12 – Perfis de Varredura Passo a Passo da Radiação ThLβ(n=3) em Função do Ângulo de Bragg para Diferentes Concentrações de Tório

Tabela III.12

Posições dos Ângulos de Bragg Determinados para as Medidas das Radiações ThLa (n = 1), ThLy (n = 1) e ThLβ (n = 3)

Radiação Característica	Ângulo de Bragg
ThLa (n = 1)	$2\theta_1 = 26,60^\circ$ $2\theta_2 = 27,47^\circ$ $2\theta_3 = 28,50^\circ$
ThLβ (n = 3)	$2\theta_1 = 68,80^\circ$ $2\theta_2 = 69,50^\circ$ $2\theta_3 = 70,40^\circ$
ThLy (n = 1)	$2\theta_1 = 18,30^\circ$ $2\theta_2 = 18,86^\circ$ $2\theta_3 = 19,30^\circ$

Tabela III.13

Quantidade de Reagentes e Amostras Utilizadas para a Confecção de Pastilhas Amostras (Torta nº 2)

Pastilha nº	Torta nº 2 adic. (g)	Fe ^o Adic. (g)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O Adic. (g)	Massa Total (g)
A ₁	0,0480	0,0150	9,9370	10,0000
A ₂	0,0640	0,0150	9,9210	10,0000
A ₃	0,0960	0,0150	9,8890	10,0000
A ₄	0,1280	0,0150	9,8570	10,0000
A ₅	0,1920	0,0150	9,7930	10,0000
A ₆	0,2560	0,0150	9,7290	10,0000
A ₇	0,3840	0,0150	9,6010	10,0000

Tabela III.14

Quantidades de Reagentes Utilizados para a Confeção de Pastilhas Padrões de Tório

Past. n°	ThO ₂ Adic. (g)	Fe ^o Adic. (g)	Bórax Adic. (g)	Massa Total (g)	Th Adic. (g)	[Th] (%)
P ₁	0,0160	0,0150	9,9690	10,0000	0,014061	0,14060
P ₂	0,0240	0,0150	9,9610	10,0000	0,021091	0,21090
P ₃	0,0320	0,0150	9,9530	10,0000	0,028122	0,28120
P ₄	0,0480	0,0150	9,9370	10,0000	0,042183	0,42180
P ₅	0,0640	0,0150	9,9210	10,0000	0,056244	0,56240
P ₆	0,0960	0,0150	9,8890	10,0000	0,0843659	0,84360
P ₇	0,1280	0,0150	9,8570	10,0000	0,1124876	1,12480

Tabela III.15

Condições estabelecidas no Espectrômetro e Analisador de Pulsos para Medida da Radiação ThL_α (n = 1)

Radiação Característica Utilizada	ThL _α (n = 1)
Cristal analisador	LiF (200)
Posição dos ângulos de Bragg	$2\theta_1 = 26,60^\circ$ $2\theta_2 = 27,47^\circ$ $2\theta_3 = 28,50^\circ$
Condições estabelecidas no analisador de pulsos	Ganho grosso: 6 Linha base: 1,5 V Larg. janela: 2,0 V Tempo fixo de contagem: 20 seg.

Tabela III.16

Contagens Obtidas, Radiação de Fundo Determinada e Contagens Líquidas para a Radiação ThLa (n = 1)

Past. nº	I_1 (28,80°)	I_2 (27,47°)	I_3 (28,69°)	Bg. I_2	$I_{líquida}$
P ₁	13.494 ± 116	46.974 ± 216	12.769 ± 113	13.162 ± 162	33.812 ± 270
P ₂	12.932 ± 113	56.704 ± 238	22.880 ± 109	12.450 ± 157	44.254 ± 285
P ₃	12.730 ± 113	65.453 ± 255	11.861 ± 109	12.332 ± 157	53.121 ± 299
P ₄	12.108 ± 110	78.771 ± 280	11.256 ± 108	11.718 ± 154	67.053 ± 319
P ₅	11.509 ± 107	86.775 ± 294	10.679 ± 103	11.129 ± 148	75.646 ± 329
P ₆	10.507 ± 102	99.931 ± 316	9.395 ± 96	9.956 ± 140	89.975 ± 346
P ₇	9.883 ± 99	105.354 ± 324	9.132 ± 95	9.539 ± 137	95.815 ± 352
A ₁	12.730 ± 111	48.481 ± 220	11.790 ± 108	12.300 ± 156	36.181 ± 270
A ₂	12.365 ± 111	55.179 ± 235	11.414 ± 107	11.930 ± 154	43.249 ± 281
A ₃	11.523 ± 107	65.699 ± 256	10.628 ± 103	11.113 ± 148	54.586 ± 296
A ₄	11.020 ± 105	72.408 ± 269	10.063 ± 100	10.582 ± 145	61.824 ± 306
A ₅	9.998 ± 100	83.814 ± 289	9.118 ± 95	9.594 ± 138	74.220 ± 320
A ₆	9.132 ± 95	89.816 ± 299	8.246 ± 90	8.726 ± 131	81.090 ± 326
A ₇	8.059 ± 89	97.808 ± 312	7.247 ± 85	7.887 ± 123	90.121 ± 335

Tabela III.17

Intensidades Experimentais e Corrigidas da Característica de $\text{ThL}_{\alpha}(n=1)$,
Fatores q e ψ Determinados para Padrões

Past. nº	[Th] (%)	Intensidades Experimentais	q	Intensidades Corrigidas	ψ
P_1	0,14060	33.812 ± 270			
P_2	0,21090	44.254 ± 285			
P_3	0,28120	53.121 ± 299	1,751	93.016 ± 504	2,67
P_4	0,42180	67.053 ± 319	1,941	130.150 ± 619	2,23
P_6	0,56240	75.646 ± 329	2,358	178.373 ± 775	2,41
P_6	0,84360	89.975 ± 346	2,925	263.177 ± 1.012	2,28
P_7	1,12480	95.815 ± 352	3,750	359.306 ± 1.320	2,44

O valor médio do fator matriz ψ encontrado para padrões é:

$$\bar{\psi} = 2,40 \pm 0,17$$

Tabela III.18

Intensidades Experimentais e Corrigidas da Característica de $\text{ThL}_{\alpha}(n=1)$,
e o Fator q Determinado na Amostra

Past. nº	[Am] (%)	Intensidades Experimentais	q	Intensidades Corrigidas
A ₁	0,48	36.181 ± 270	—	—
A ₂	0,64	43.249 ± 281	—	—
A ₃	0,96	54.586 ± 296	1,966	107.316 ± 582
A ₄	1,28	61.824 ± 306	2,328	143.926 ± 712
A ₅	1,92	74.220 ± 320	2,780	206.331 ± 889
A ₆	2,56	81.090 ± 326	3,209	260.218 ± 1.046
A ₇	3,84	90.121 ± 335	4,667	420.594 ± 1.563

Tabela III.19

Determinação de Teor de Tório
na Amostra Torta nº 2

Pastilha nº	[Am] (%)	Intensidades Corrigidas	[Th] (%)
A ₃	0,96	107.316 ± 582	36,73
A ₄	1,28	143.926 ± 712	36,36
A ₅	1,92	206.331 ± 889	34,23
A ₆	2,56	260.218 ± 1.046	32,17*
A ₇	3,84	420.594 ± 1.563	34,31

* Desprezou-se o ponto A₆.

O teor de tório determinado na Torta nº 2 é:

$$[\text{Th}] = 35,40 \pm 1,32 \%$$

ou

$$[\text{ThO}_2] = 40,28 \pm 1,32 \%$$

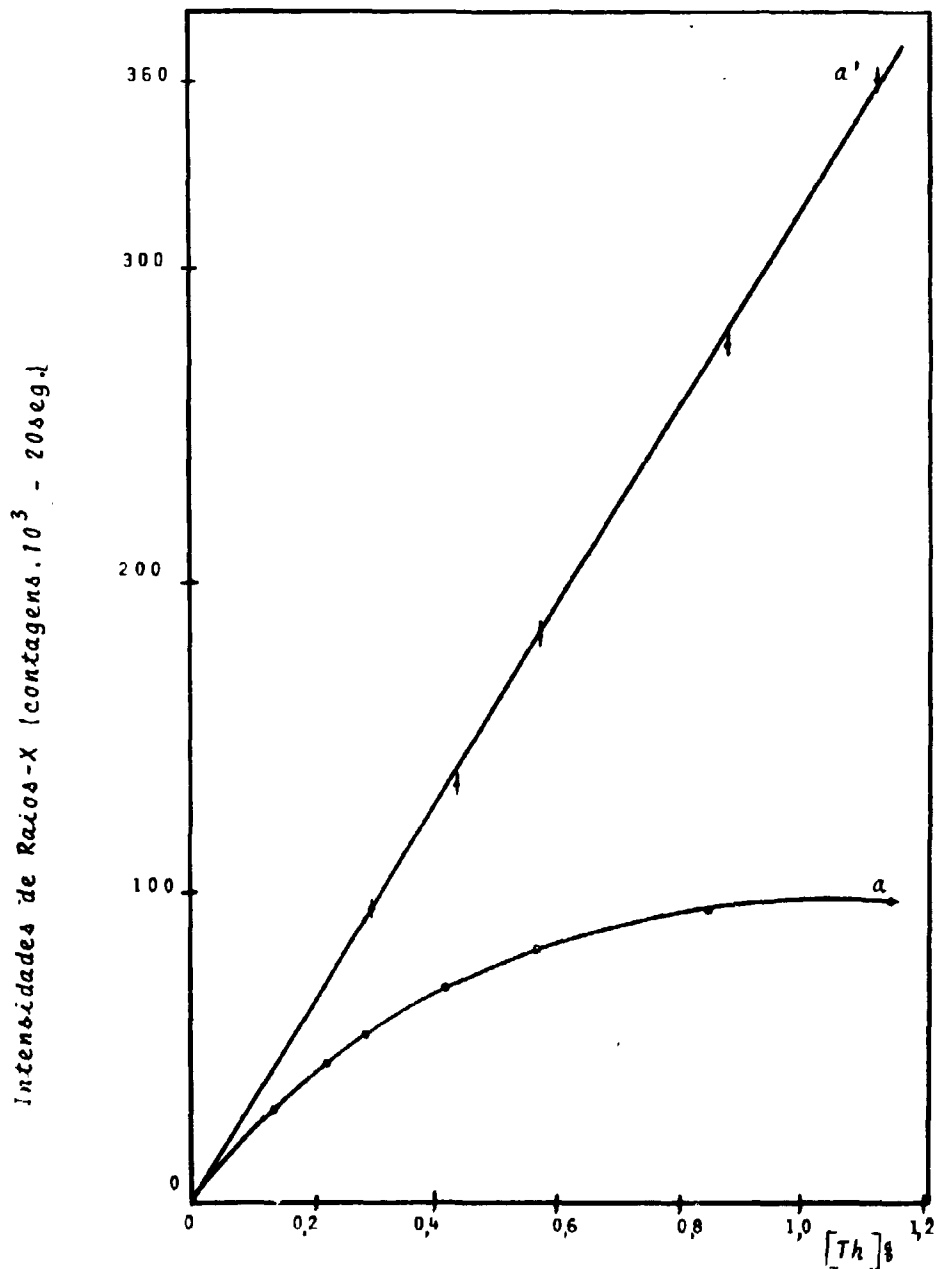


Figura 3.13 - Curva de Calibração para o Tório Intensidades Fluorescentes da Radiação $\text{ThLa}(n=1)$ não Lineares (a) e Intensidades Lineares (a') em Função da Concentração de Tório

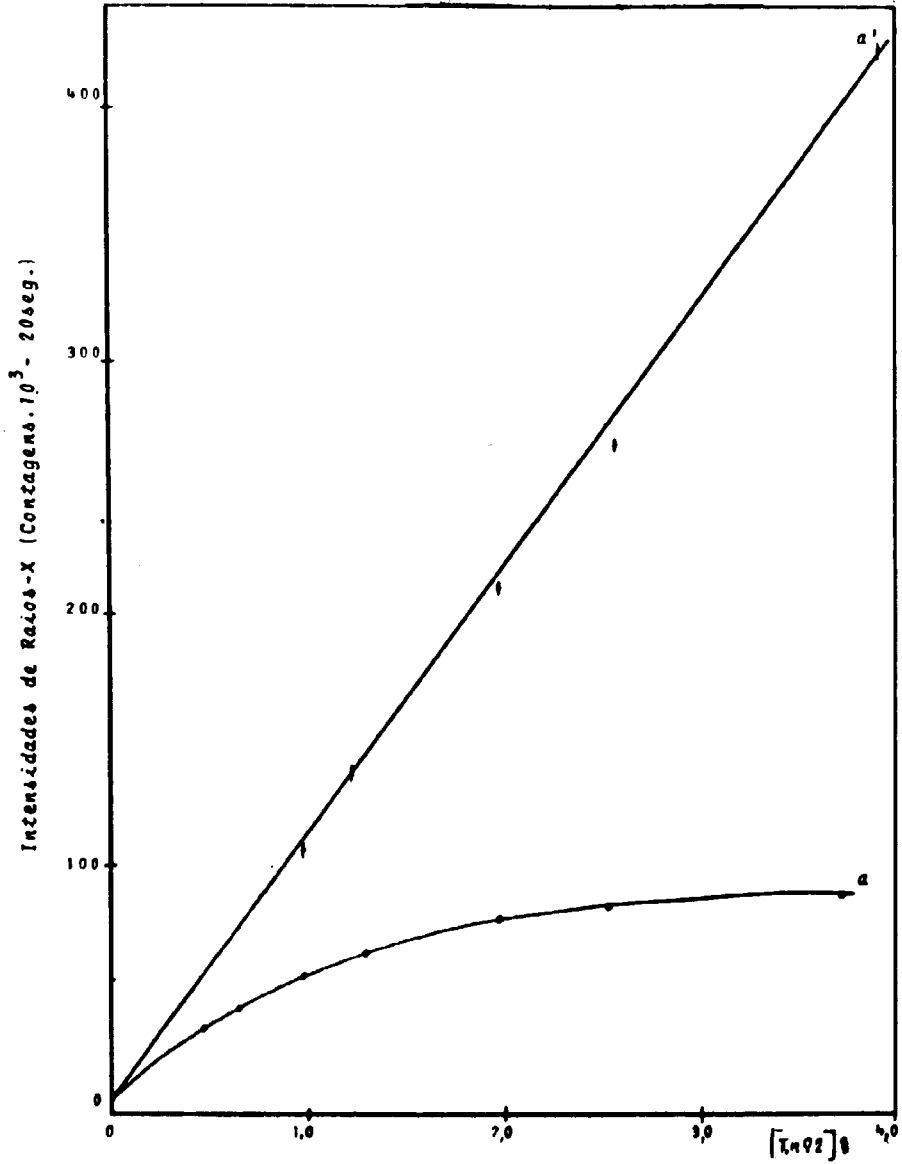


Figura 3.14 - Intensidades Fluorescentes da Radiação $ThLa(n=1)$ não Lineares (a) e Intensidades Lineares (a') em Função da Concentração da Amostra

O principal requisito para a aplicação do método de dupla diluição é admitir que o efeito matriz torna-se uniforme devido à diluição. Portanto, o fator matriz ψ deve permanecer praticamente constante ao longo do intervalo de concentração utilizada e para a validade da intercomparação das intensidades corrigidas dos padrões e amostras.

Admitindo-se um teor de tório contido na amostra de 35,40%, calculou-se a concentração de tório em cada pastilha amostra e determinou-se o valor de ψ para as amostras (Tabela III.20), utilizando a relação (2.25).

Tabela III.20

Determinação do Fator Matriz ψ para Amostras no Intervalo de Concentração Utilizada

Past. nº	Am. Adic. (g)	[Th] Adic. (g)	[Th] (%)	q	ψ
A ₃	0,096	0,033984	0,33984	1,966	2,84
A ₄	0,128	0,045312	0,45312	2,328	2,33
A ₅	0,192	0,067968	0,67968	2,780	2,62
A ₆	0,256	0,090624	0,90624	3,209	2,43
A ₇	0,384	0,135836	1,35836	4,667	2,63

O fator matriz ψ encontrado para amostras é

$$\bar{\psi} = 2,57 \pm 0,19$$

ANÁLISE ESTATÍSTICA

a) Determinação da equação das retas pelo método de mínimos quadrados.

$$\text{Padrão: } Y_1 = 1.940 + 301.929x_1$$

$$\text{Amostra: } Y_2 = 7.166 + 324.650x_2$$

b) Determinação do desvio padrão das retas.

$$s_1 = \pm 2,84$$

$$s_2 = \pm 10,61$$

c) Verificação se o valor da ordenada das duas retas é igual a zero.

$$a_1 = 0$$

$$a_2 = 0$$

d) Verificação se as duas retas consideradas são coincidentes.

$$Y_1 = Y_2$$

e) Determinação do valor médio do fator matriz ψ da amostra e padrão.

$$\bar{\psi}_{\text{amostra}} = 2,57 \pm 0,19$$

$$\bar{\psi}_{\text{padrão}} = 2,40 \pm 0,17$$

e.1) Determinação da igualdade entre duas médias.

$$\bar{\psi}_{\text{amostra}} = \bar{\psi}_{\text{padrão}}$$

e.2) Determinação da nova média e nova variância

$$\bar{\psi} = 2,49 \pm 0,17$$

f) Determinação da precisão do método em função de coeficiente de variação percentual.

$$V = 3,73\%$$

CAPÍTULO IV

4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi determinar diretamente os elementos urânio e tório, sem prévia separação química, pela técnica de fluorescência de raios-X, em minérios e derivados.

Já é largamente conhecido que a técnica de análise por fluorescência de raios-X é uma arma poderosa em análises de materiais complexos, principalmente em análises sem tratamento químico de separação. No entanto, as mesmas são na maioria das vezes, utilizadas em análise de rotina de maneira semi-quantitativa mesmo com o uso de espectrômetros avançados.

Este trabalho, também, visou aperfeiçoar a precisão em tais análises, de forma a permitir análise de rotina em materiais complexos, com maior precisão e exatidão possíveis.

Os cálculos estatísticos foram realizados com base na suposição de que as observações feitas seguem uma distribuição normal. Com os dados referentes ao minério padrão S-8 da Agência Internacional de Energia Atômica determinaram-se as variâncias, precisão de método em função do coeficiente de variação percentual e exatidão método (Tabela IV.1) proposto para a determinação do teor de ferro e urânio contidos no minério.

Tabela IV.1

Resultados da Análise de Ferro e Urânio em Minério S-8 e Cálculos Estatísticos Realizados

Determinação de	Fe ₂ O ₃	U ₃ O ₈
Teor determinado	1,29 ± 0,01 %	0,148 ± 0,003 %
Precisão	V = 0,77 %	V = 2,02 %
Exatidão	ρ = 0,77 %	ρ = 4,96 %

O método proposto apresenta uma excelente precisão tanto para a determinação de ferro como para o urânio. A exatidão do método para o ferro é boa e satisfatória dentro dos limites requeridos, quando se refere à análise de urânio.

De acordo com o critério de Mac Farren e colaboradores⁽¹⁴⁾, modificado posteriormente por Eckshlager⁽¹⁵⁾, sobre a exatidão e precisão dos métodos analíticos, adotou-se calcular o erro total pela fórmula:

$$\text{Erro total} = 100 \frac{d_A + 2s}{\mu}$$

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

A análise de ferro mostrou um erro absoluto, estatisticamente igual a zero indicando que o método proposto pode ser considerado exato, dentro do nível de significância de 0.05.

Na determinação de urânio, o erro total calculado foi de 9,22%. Para fins de avaliação é considerado excelente um método analítico onde o erro total varia entre 0 – 25%, conforme os autores citados.

Em função dos resultados obtidos, comprovou-se o sucesso da correção matemática proposta para a eliminação do efeito de absorção de ferro na linha fluorescente de $UL\alpha$ de segunda ordem. A generalidade com que foi deduzida a referida correção possibilita perfeitamente aplicações em outros casos, envolvendo outros elementos.

O método analítico aqui proposto para a determinação de urânio em minérios mostrou ser eficiente. Conseguiu-se neste trabalho mostrar que o método é relativamente rápido, simples e principalmente com alta precisão, levando em consideração dispor-se de um espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo semi-automático B-3 e não um sofisticado modelo tipo simulfix. O método pode ser aplicado diretamente aos diversos compostos de urânio, sem separação química prévia, pois mesmo assim este apresenta uma precisão e exatidão comparável aos diversos métodos apresentados na literatura.

A análise de teor de tório na amostra Torta nº 2 da Nucleomon apresentou uma precisão, em função de coeficiente de variação percentual, de 3,27%, um índice que pode ser considerado ótimo para tal tipo de método.

A utilização das radiações $ThL\gamma$ ($n=1$) e $ThL\beta$ ($n=3$) pelas medidas das suas intensidades fluorescentes mostraram-se inviáveis, pelo método de dupla-diluição. Como estas radiações mostraram uma relação não linear com a concentração do tório, realizaram-se correções análogas àquelas realizadas para a radiação $ThL\alpha$ ($n=1$). Para a série de pastilhas padrões o fator matriz ψ permaneceu constante, ao passo que para a série de pastilhas amostras não se constatou o mesmo resultado no intervalo de concentração utilizada.

Este efeito matriz presente nas duas radiações pode ser explicado como interferência de outros elementos presentes na amostra.

Realmente, este material é altamente complexo para uma análise por fluorescência de raios-X, porque estão presentes os elementos de série dos lantanídeos e actinídeos. Os elementos da série dos lantanídeos (raros como: disprósio, lantânio, cério) possuem coeficientes de absorção de massa semelhantes aos elementos da série dos actinídeos. Ainda as emissões características das duas séries aparecem na mesma região do comprimento de onda, o que dificulta a escolha de uma raia isolada devido às mútuas interferências.

Não se determinou o teor de urânio contido na Torta nº 2, que está presente ao redor de 3% na forma úmida. A linha de emissão $UL\alpha$ de segunda ordem está localizada ao lado esquerdo e próxima à barreira de absorção L_{III} do tório. Nestas circunstâncias a linha de emissão $UL\alpha$ de segunda ordem é fortemente absorvida, e a sua determinação não seria exata. Embora a linha $ThL\alpha$ de primeira ordem, também esteja localizada ao lado esquerdo da barreira de absorção L_{III} do urânio, ela se situa mais longe e neste caso, embora possa ocorrer efeito de absorção de tório pelo urânio, seu efeito se mostraria de maneira não tão significativa como a de urânio⁽²³⁾.

Portanto, se propusesse a determinar o teor de urânio na torta seria necessária uma introdução de uma correção do efeito de absorção do tório, como se realizou na determinação de urânio nos minérios. Ou ainda a sua determinação só seria exata se se fizesse uma prévia separação química entre os elementos urânio e tório.

Dentro da precisão alcançada pela análise da radiação $ThL\alpha$ ($n = 1$), o método aqui proposto, permite o controle da pureza em relação aos elementos lantanídeos no tório produzido para o uso como combustível nuclear, consistindo uma ferramenta analítica valiosa para acompanhar com relativa rapidez as diversas fases de concentração e purificação do tório.

A grande vantagem destes métodos consistem em determinar elementos urânio e tório diretamente na amostra sem prévia separação, evitando deste modo uma possível perda dos elementos a serem analisados, bem como a introdução de outras impurezas através do uso de reagentes e estágios necessários à separação.

ABSTRACT

This work presents a method to determine the elements thorium and uranium by X-rays fluorescence in ores and derivatives.

The chosen samples were ores from Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais and monazite concentrated from Nucleomon which has the feature of being complex, and which is a type of material frequently found in nuclear technology.

The method of fusion was chosen to prepare the samples, in which they are fused in borax in its natural form, thus, proposing analyses of those elements without any previous chemical treatment.

In the analyses of uranium, the effect of absorption of iron existing in the distinctive line $UL\alpha$ ($n = 2$) of second order was mathematically corrected, instead of being eliminated by chemical separation.

The determination of thorium was made through the method of double-dilution in which several reasons have shown the advantages of its employment.

The precision in function the coefficient of variation in percentage and the accuracy of the method proposed are discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1: ADLER, I. & AXELROD, J. M. Determination of thorium by fluorescent x-ray spectrometry. *Analyt. Chem.*, 27(6):1002-3, Jun. 1955.
2. BIRKS, L. S. & BROOKS, E. J. Analysis of uranium solutions by x-ray fluorescence. *Analyt. Chem.*, 23(5):707-9, May 1951.

3. CLAISSE, F. Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standard. *Norelco Repr.*, 4:3, 95, 1957.
4. CLAISSE, F. & SAMSON, C. Heterogeneity effects in X-ray analysis. *Adv. X-ray Analysis*, 5:335-54, 1961.
5. ECKCHLAGER, K. Criterion for judging the acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 44(4):878-9, Apr. 1972.
6. HEINRICH, K. F. J. & MCKINLEY, T. D. The determination of impurities in elemental niobium and its compounds by x-ray spectroscopy, report of Du Pont de Nemours Co. Pigments Department apud MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972. p. 314.
7. HOWER, J. Matrixconnections in the x-ray spectroscopy trace element analysis of rocks and minerals. *Am. Miner.*, 44:191, 1959.
8. IMAKUMA, K.; SATO, I. M.; CRETELLA NETO, J.; COSTA, M. I. *Development of a quantitative method for trace element determination in ores by XRF: an application to phosphorite from Olinda (PE), Brazil*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1976. (IEA-Pub-413); CEO-58).
9. JENKINS, R. & DE VRIES, J. L. *Practical x-ray spectrometry*. London, Macmillan, 1970.
10. KEMP, J. W.; HASLER, M. R.; JONES, J. L. Outline of fluorescence x-ray spectroscopy, ARL – Spectrochemical new letters 7/3, 1954 apud MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972. p.315.
11. KIERZEK, J. & PARUA, J. L. Rapid method of uranium determination in solutions based on X-ray fluorescence and absorption. *J. Radioanal. Chem.*, 24:73-84, 1975.
12. KING, A. G. & DUNTON, P. Quantitative analysis for thorium by X-ray fluorescence. *Science (New York)*, 122:72, Jul. 1955.
13. LONSDALE, K., ed. *International tables for X-ray crystallography, v.3: physical and chemical tables*. Birmingham, Kynoch, 1962.
14. McFARREN, E. F.; LISHKA, R. J.; PARKER, J. H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 43(3):358-65, Mar. 1970.
15. 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 molibdênio das suas lixívias, por troca iônica*. São Paulo, 1970 (Dissertação de mestrado).
16. MULLER, R. Dependence of fluorescence intensity on mass Absorption coefficients of matrices in the trace elements determination by x-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta*, 20:143, 1964.
17. MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972.
18. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963 (ADIWES international series in chemistry).
19. PISH, G. & HUFFAMAN, A. A. Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent x-ray spectrometry. *Analyt. Chem.*, 27(12):1875-8, Dec. 1955.

20. PREPARATION of uranium standard solutions for x-ray fluorescence analysis: a safeguards progress report. I.S.N.T.L.
21. ROBERT, A. & VALLES, R. Analyse de traces par concentration sur papier échangeurs d'ions et fluorescence X-radioisotopique. *Radiochem. radioanal. Letters*, 15(4-5):279-89, 1973.
22. ROSE JR., H. J. & CUTTITTA, F. X-ray fluorescence in the analysis of ores, minerals and waters. *Adv. X-ray Analysis*, 11:23-9, 1968.
23. STOECKER, W. C. & McBRIDE, C. H. X-ray spectrographic determination of thorium in uranium ore concentrates. *Analyt. Chem.*, 33(12):1709-13, Nov. 1961.
24. TERTIAN, R. Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence x et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. *Spectrochim. Acta*, 23B:305-21, 1968.
25. TERTIAN, R. Vers une méthode absolue et générale d'analyse chimique quantitative, élémentaire. *C.r. heb. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 226B:617-9, 1968.
26. TERTIAN, R.; GALLIN, F.; GENINASCA, R. Dosage précis et rapide de l'uranium dans ses composés par fluorescence X. Application aux carbures d'uranium. *Rev. Univers. Mines*, 17(9):298, 1961.
27. WANG, M. S. Rapid sample fusion with lithium tetraborate for emission spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 16(4):141-2, 1962.
28. WELDAY, E. E.; BAIRD, A.; McINTYRE, D. B.; MADLEN, K. W. Silicate sample preparation for light element analysis by X-ray spectrography. *Am. Miner.*, 49:889, 1964.
29. WILSON, H. M. & WHEELER, G. V. The determination of uranium in solution by X-ray spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 11:128, 1957.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR