

✓ 1028003773



**NOVA TÉCNICA PARA DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS
EM COMPOSTOS DE URÂNIO E DE TÓRIO PELA
ANÁLISE DOS RAIOS GAMA DE CAPTURA**

Brigite R. S. Pecequillo

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 078
IEA - DT - 078**

SETEMBRO/1978

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

**NOVA TÉCNICA PARA DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS
EM COMPOSTOS DE URÂNIO E DE TÓRIO PELA
ANÁLISE DOS RAIOS GAMA DE CAPTURA**

Brigite R. S. Peçaquillo

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em Ciências" –
Área de Concentração Tecnologia Nuclear – Orientador
Dr. Achilles A. Suarez. Apresentada e defendida em
31 de agosto de 1977, no Instituto de Energia Atômica.**

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

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

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

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO GERAL	1
I.1 – Métodos de Determinação de Impurezas em Materiais Nucleares	1
I.2 – Determinação das Impurezas pela Observação dos Raios Gama de Captura Radioativa ..	4
I.3 – Sensibilidade do Método de Análise dos Raios Gama Prontos	8
CAPÍTULO II	
SISTEMA EXPERIMENTAL E MEDIDAS	9
II.1 – Arranjo Experimental	9
II.1.1 – Colimação	12
II.1.2 – Filtros para Nêutrons	15
II.1.3 – Posicionamento do Alvo	15
II.1.4 – Radiação de Fundo :	15
II.1.5 – Espectrômetro de Raios Gama	16
II.2 – Alvos	17
II.2.1 – Suporte de Alvos	17
II.2.2 – Dimensões dos Alvos	19
II.3 – Medidas Experimentais	19
II.3.1 – Amostras Medidas	19
II.3.2 – Espectros Obtidos	23
CAPÍTULO III	
ANÁLISE DOS RESULTADOS	23
III.1 – Métodos de Análise	23
III.1.1 – Determinação da Energia dos Picos	31
III.1.2 – Determinação da Intensidades dos Picos	33
III.2 – Eficiência do Detector de Ge(Li)	35
III.3 – Programa de Computador para Análise de Espectros GAUSS V	35
III.4 – Resumo do Método Utilizado na Análise dos Espectros	39
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	39

	Página
IV.1 – Cálculo Teórico da Massa de Impureza	43
IV.2 – Análise dos Espectros	49
IV.2.1 – Amostra de Óxido de Tório (ThO_2)	50
IV.2.2 – Amostra de Óxido de Tório com Titânio ($\text{ThO}_2 + \text{Ti}$)	53
IV.2.3 – Amostra de Óxido de Tório com Níquel e Mercúrio ($\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$)	54
IV.2.4 – Amostra de Óxido de Tório com Gadolínio, Níquel e Mercúrio ($\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{HgO}$)	63
IV.2.5 – Amostra de Óxido de Urânio	70
IV.2.6 – Amostras de Óxido de Urânio com Ferro ($\text{UO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)	70
IV.2.7 – Amostra de Óxido de Urânio com Disprósio, Vanádio e Manganês ($\text{UO}_2 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mn}_2\text{O}_4$)	81
IV.2.8 – Amostra de Óxido de Urânio com Gadolínio, Samário e Európio ($\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$)	84
IV.3 – Reprodutibilidade do Método	89
IV.4 – Curvas Experimentais de Calibração para Determinação da Massa de Impureza	91
IV.4.1 – Amostras de Óxido de Urânio com Impurezas para Curvas de Calibração	91
IV.4.2 – Construção das Curvas de Calibração	92
 CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES GERAIS	95
 APÊNDICE A	97
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

NOVA TÉCNICA PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COMPOSTOS DE URÂNIO E DE TÓRIO PELA ANÁLISE DOS RAIOS GAMA DE CAPTURA

Brigitte R. S. Pecaquillo

RESUMO

A - se
Neste trabalho ~~apresentamos~~ ^{se} uma nova técnica de determinação de impurezas em compostos de urânio e de tório. Esta técnica baseia-se na análise dos raios gama de captura radioativa emitidos pelas impurezas e pela matriz, sem separação prévia da matriz das impurezas.

mostra-se
É ~~mostrado~~ ^{mostra-se} o sistema experimental utilizado nas medidas, bem como o método de análise dos resultados que determina a energia e a intensidade das transições gama do espectro medido. A energia permite identificar a impureza e a intensidade permite determinar a massa de contaminação existente na matriz. A determinação da massa é feita por comparação com curvas teóricas que relacionam a massa com a intensidade de transição gama observada.

- se
Apresentam-se ~~ainda~~ ^{- se} curvas de calibração do sistema experimental que permitem determinar a massa das impurezas independentemente de parâmetros nucleares, tais como a secção de choque de captura de nêutrons e a intensidade das transições gama que apresentam discordâncias grandes nos valores encontrados na literatura.

Fazem-se com
São ~~feitas~~ ^{Fazem-se com} medidas várias amostras de óxido de urânio ou de óxido de tório às quais foram adicionadas, de maneira controlada, impurezas conhecidas.

mostra-se de a
Pela análise dos espectros ~~é mostrada~~ ^{mostra-se} a possibilidade ^{de a} de nove técnica ser utilizada na determinação das impurezas existentes nos compostos de urânio e de tório, usados como material combustível nuclear.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - Métodos de Determinação de Impurezas em Materiais Nucleares

Em vista da crescente importância do urânio e do tório na indústria nuclear e da necessidade deles serem puros, atualmente tem sido despendido um grande esforço no desenvolvimento de técnicas que permitam determinar as impurezas presentes nos materiais combustíveis nucleares.

As impurezas dos materiais combustíveis nucleares podem ser divididas em dois grandes grupos:

- a) Elementos com alta secção de choque de captura de nêutrons e que por este motivo são as impurezas mais importantes nos materiais combustíveis nucleares, pois podem interferir seriamente na economia do reator. Entre esses elementos podemos citar o boro, o cádmio e as terras raras. Todos esses elementos devem ser determinados em praticamente todos os tipos de materiais combustíveis de um reator, tais como urânio metálico e óxidos de urânio^(12,14,37) e tório e seu óxido^(29,30).
- b) Elementos comuns – estes elementos são encontrados praticamente em todos os materiais nucleares e entre eles podemos citar: magnésio, silício, alumínio, vanádio, cobre, molibdênio, ferro, cromo, manganês, níquel, mercúrio.

Existem vários métodos de determinação das impurezas nos compostos de urânio e de tório, alguns deles atingindo limites baixos de detecção (da ordem de partes por milhão), como pode ser visto na Tabela I, com dados fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica⁽²⁴⁾. Todos esses métodos porém exigem separação prévia da matriz das impurezas.

Tabela I

Métodos para a Determinação de Impurezas

Método	Faixa de detecção (ppm)
Emissão espectrográfica	0,01 – 1–10
Fotometria de chama	0,01 – 1–10
Absorção atômica	0,1 – 1
Colorimetria	0,1 – 1
Fluorimetria	0,0001 – 0,01
Polarografia	0,001 – 1
Ativação (com nêutrons térmicos, com nêutrons rápidos, espectrometria γ)	0,00001 – 1–10
Métodos isotrópicos (diluição, troca)	1 – 10
Métodos de raio-X (fluorescência, absorção, difração)	1 – 10
Espectrometria de massa	0,01

A análise por ativação com nêutrons é um método analítico muito usado na determinação de traços de vários elementos. Contudo, apesar de sua alta sensibilidade, a análise por ativação não pode ser aplicada diretamente no caso do urânio e do tório pois esses elementos quando irradiados dão origem a um grande número de produtos de fissão⁽³⁸⁾ que mascaram as impurezas, impedindo a sua detecção. Assim, a análise por ativação de impurezas em urânio e tório só pode ser aplicada com a separação da matriz das impurezas. A análise pela emissão espectrográfica é um método de determinação de impurezas em urânio e tório altamente sensível (partes por milhão)^(4,8,11,16) e é comumente utilizado na análise do óxido de urânio e do óxido de tório produzidos pelas usinas piloto do Instituto de Energia Atômica^(16,23). Mas aqui também não é possível a determinação direta das impurezas. No urânio, por exemplo, as dificuldades que surgem na determinação espectrográfica das impurezas provêm principalmente do número grande de linhas espectrais do urânio (aproximadamente 5300 linhas na faixa de 200 a 10000 Å)⁽¹⁰⁾. Portanto, também na análise espectrográfica é necessário proceder à separação

química da matriz das impurezas. A separação da matriz apresenta a vantagem de enriquecer as impurezas facilitando a sua detecção. Significa contudo que é necessário uma massa grande da matriz para se poder proceder a sua separação. Se as impurezas de interesse são as terras raras a quantidade necessária para a separação no caso de uma matriz de tório é da ordem de 40 g de óxido de tório — ThO_2 ⁽⁴⁾ — e no caso de uma matriz de urânio da ordem de 100 g de U_3O_8 /l de solução ^(5,26). Uma outra desvantagem dessa técnica de análise é que conforme o método de separação empregado somente é possível a detecção de uma certa faixa de elementos ou seja, o número de elementos que podem ser determinados simultaneamente é limitado e as terras raras não podem ser determinadas juntamente com outros elementos ^(4,5,16,26). Uma análise de rotina de uma amostra de U_3O_8 pelo método espectrográfico contém somente 18 elementos (Tabela II) e uma análise de uma amostra de ThO_2 somente 15 elementos (Tabela III), sendo que as terras raras necessitam de outro tipo de análise.

Tabela II

Análise Espectrográfica de uma Amostra de Óxido de Urânio Realizada pelo CEQ *

Elemento	μg Impureza/g UO_2
P	< 25
B	0,12
Mn	< 1
Si	> 260
Pb	< 2
Bi	< 2
Sn	< 1,2
Al	4
V	<< 3
Cu	0,25
Ag	< 0,1
Mo	< 0,4
Ni	3
Cr	2
Zn	19
Cd	0,2
Mg	3
Fe	19

* Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

Tabela III

Análise Espectrográfica de uma Amostra de Óxido
de Tório Realizada pelo CEO *

Elemento	μg Impureza/g UO_2
Pb	~ 300
P	~ 14
Ca	~ 100
Na	< 50
Si	~ 15
Cr	0,4
Mn	0,3
Al	< 5
Cu	< 1
Fe	< 1
Bi	< 0,1
Mg	< 1
Ag	< 0,1
B	< 0,1

* Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

Vemos assim que os métodos existentes de determinação de impurezas em compostos de urânio e de tório apesar de serem bastante sensíveis são sempre métodos indiretos, pois envolvem uma separação química da matriz das impurezas anterior à análise. A preparação química da amostra consiste numa série de operações tais como a dissolução da amostra e a separação dos componentes a serem determinados e de outros componentes que possam interferir nas medidas. As operações químicas requerem o uso de vários reagentes químicos puros e equipamento de laboratório bem limpo, fatos esses que acarretam erros suplementares aos métodos indiretos de análise.

Considerando as necessidades crescentes de novas técnicas de determinação das impurezas em materiais combustíveis nucleares, tais como os compostos de urânio e de tório apresentamos neste trabalho o desenvolvimento de uma nova técnica de análise baseada na medida dos raios gama prontos provenientes da captura radioativa de nêutrons térmicos.

1.2 - Determinação das Impurezas pela Observação dos Raios Gama de Captura Radioativa

A irradiação de matéria com nêutrons de baixa energia dá origem, com muito poucas exceções, à captura radioativa. A existência da barreira do potencial coulombiana inibe a emissão de partículas carregadas (dá-se emissão alfa só para alguns núcleos leves) e para os núcleos pesados há a possibilidade da fissão. Então numa reação de captura radioativa o estado excitado formado decai para o estado fundamental por meio de vários estados intermediários por emissão de raios gama que são os assim chamados "gamas prontos provenientes da captura radioativa" (Figura 1).

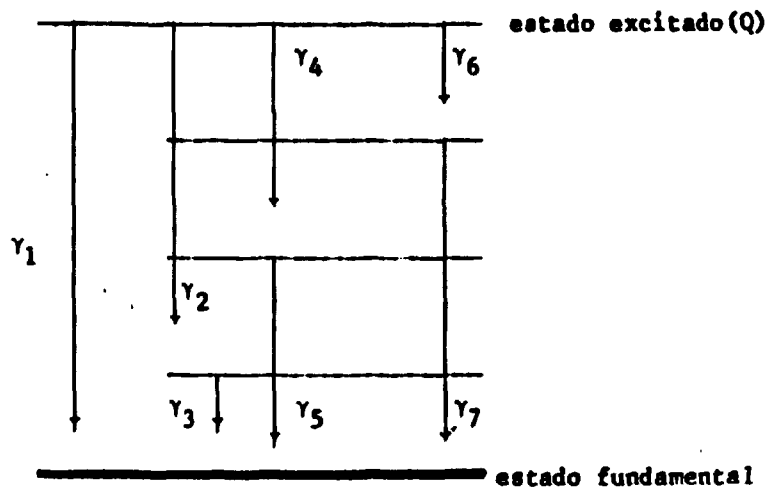


Figura 1 - Esquema de Decaimento de um Núcleo do Estado Excitado para o Estado Fundamental

O balanço da energia numa reação de captura radioativa, considerando a velocidade da luz igual a 1, é dado por

$$E_n + m_n + M_A = M_{A+1} + E_o \quad (1.1)$$

onde

E_n = energia do nêutron incidente

m_n = massa do nêutron incidente

M_A = massa do núcleo alvo

M_{A+1} = massa do núcleo produto no seu estado fundamental

E_o = energia envolvida na reação

Como os nêutrons incidentes possuem E_n muito baixo ($\sim 0,025$ eV) claro está que a energia E_n será muito menor que a energia E_o envolvida na reação. Então a energia Q de reação será igual a E_o ou seja Q é a energia total de excitação do núcleo produto e é igual à soma de todas as transições gama.

Então uma reação (n,γ) de captura radioativa de nêutrons térmicos é uma reação na qual o núcleo alvo é irradiado com nêutrons térmicos e o núcleo composto formado desexcita-se por emissão de uma cascata de raios gama, sendo que cada raio gama tem uma certa probabilidade de decaimento. Os espectros de raios gama provenientes da captura radioativa de nêutrons são complexos, sendo compostos tanto de radiação gama de baixa energia como de alta energia.

Os raios gama prontos são característicos de cada isótopo. A análise dos espectros de raios gama prontos obtidos numa reação de captura radioativa permite a identificação dos elementos que compõem o núcleo alvo.

O nosso trabalho trata do desenvolvimento e da utilização da técnica de observação dos raios gama prontos de captura de nêutrons térmicos para determinar impurezas de elementos nos compostos de urânio e de tório que são usados na indústria nuclear.

As principais vantagens dessa nova técnica desenvolvida por nós são:

- 1) É um método direto de análise, isto é, não há necessidade da separação prévia da matriz das impurezas. A amostra é colocada diretamente num fluxo de nêutrons térmicos e os gamas prontos são medidos no decorrer da irradiação. Se por um lado a separação da matriz enriquece as impurezas facilitando a sua detecção, por outro lado as operações químicas envolvidas são demoradas^(4,5,10,11,16,26) (algumas horas) e podem introduzir erros decorrentes dos reagentes químicos usados e da aparelhagem de laboratório. Então um método direto elimina todas essas fontes de erros e torna a análise menos demorada.
- 2) O método não é limitado a uma certa faixa de elementos como no caso da análise espectrográfica, pois são medidos os gamas prontos da matriz e de todas as impurezas existentes nessa.
- 3) Esse método é muito mais sensível no caso das terras raras pois esses elementos possuem uma secção de choque de captura de nêutrons muito alta, sendo portanto determinados com facilidade mesmo quando presentes em quantidades pequenas sem ser necessária a utilização de grande quantidade da amostra (em geral, tanto para o urânio como para o tório são suficientes cerca de 5 g de UO_2 ou ThO_2).

Apesar de ser um método direto, a técnica de observação dos raios gama de captura de nêutrons térmicos para a determinação de impurezas em compostos de urânio e de tório não pode ser considerada como um método não destrutivo porque a matriz de óxido de urânio ou de óxido de tório, após a medida torna-se bastante radioativa não podendo ser reaproveitada.

A importância dessa técnica provém principalmente do fato de ser um novo método (uma nova ferramenta na mão do pesquisador) na análise de impurezas em materiais de interesse na indústria nuclear, hoje em franco desenvolvimento, como também do fato de que é sobretudo um método que complementa os outros já existentes pois certos elementos, tais como as terras raras que precisam de uma técnica de separação especial para análise espectrográfica^(4,5) são facilmente identificados na medida dos gamas prontos.

Essa técnica de análise é particularmente útil ao se analisarem os raios gama de captura altamente energéticos (> 5 MeV) das impurezas em matrizes de compostos de urânio e de tório porque a interferência dos raios gama da matriz é nula acima de 5 MeV, pois a energia Q total do núcleo produto é igual a^(3,26)

$$Q(239U) = 4806,4 \text{ KeV} \quad (1.2)$$

$$Q(233Th) = 4786,35 \text{ KeV} \quad (1.3)$$

Assim, os raios gama mais energéticos das impurezas serão facilmente observados nas matrizes de urânio e de tório.

A importância da determinação de impurezas em compostos de urânio e de tório advém do fato de que estes materiais são utilizados largamente na indústria nuclear nos elementos combustíveis de um reator nuclear.

É fato sabido que todos os elementos podem absorver nêutrons, mas existem diferenças grandes entre as suas secções de choque de captura de nêutrons. Felizmente muitos desses elementos, entre os mais encontrados na natureza, possuem secções de choque de captura baixas (por exemplo oxigênio, carbono, fluor) e a sua presença no combustível pode ser aceita, mesmo em concentrações grandes. Ao contrário, existem certos elementos cuja secção de choque muito alta representa grande redução na economia do reator, pois absorvem os nêutrons. Nessa categoria enquadram-se o boro, o cádmio e as terras raras. Estes elementos são venenos para o combustível e a sua presença não pode ser permitida no urânio, a não ser em proporções mínimas; segundo Sauteron⁽³⁵⁾ a sua concentração não deve ultrapassar 10 ppm (partes por milhão) pelo menos no urânio natural.

O perigo desses venenos, quando presentes em grande quantidade no material combustível de um reator nuclear é óbvio, pois eles capturam os nêutrons diminuindo assim a reatividade do reator. Portanto, os compostos de urânio e de tório usados na indústria devem ser puros (segundo Sauteron⁽³⁵⁾ a pureza exigida é de 99,9%), daí a importância de novas técnicas que permitam determinar as impurezas presentes.

No caso dos reatores a urânio natural, por causa da sua baixa reatividade é obrigatório o uso de materiais nucleares puros. Nos reatores a urânio enriquecido pode ser aceita a presença de corpos estranhos em maior quantidade. Em alguns casos chega-se até à introdução proposital de impurezas com grande secção de choque de captura de nêutrons e que são distribuídas na região do núcleo de um reator de maneira que o aumento na reatividade, causado pela sua queima (pela absorção dos nêutrons), compensa aproximadamente o decréscimo da reatividade causado pela queima do combustível. Esses venenos propositalis são muito úteis em certos tipos de reator como um meio de aumentar o tempo de vida do núcleo do reator.

Os reatores nos quais costumam introduzir-se venenos propositalis são em geral do tipo BWR (Boiling Light Water Reactor)⁽³⁶⁾.

A introdução dos venenos pode ser feita de várias maneiras: misturado no material nuclear do próprio elemento combustível, no material da capa que recobre os elementos ou em elementos isolados.

Elementos que são venenos propositalis típicos são o gadolínio (usado no reator EBWR)^(17,18,36), o samário (usado no reator EBWR^(17,18) e no reator TRIGA)⁽²⁷⁾, o európio (usado no reator EBWR)^(17,18) e o disprósio (usado no Reator Experimental de Alta Temperatura do Kahl)⁽³⁶⁾ e no reator NERO)⁽²⁾.

No caso do veneno ser misturado ao próprio material combustível a quantidade de veneno a ser distribuída dentro do material é pequena, sendo portanto importante a determinação das concentrações das impurezas dentro do elemento. A técnica de observação dos raios gama de captura nos dá uma medida direta das concentrações dos venenos nos materiais nucleares dos elementos combustíveis porque os raios gama prontos são emitidos para cada nêutron absorvido e o veneno é identificado pelas suas energias gama características. Greenwood e Spalek^(17,18) mediram os raios gama prontos de baixa energia do samário, do európio e do gadolínio, presentes no óxido de urânio do elemento combustível do reator EBWR (Experimental Boiling Water Reactor), mas em baixa energia a interferência de matriz de urânio é muito grande e é difícil determinar a concentração das impurezas.

No nosso trabalho desenvolvemos o método de análise dos raios gama prontos altamente energéticos porque acima de 5 MeV a interferência da matriz de óxido de urânio ou de óxido de tório é nula. Portanto, esta nova técnica pode ser aplicada com êxito na determinação da concentração dos venenos nos materiais nucleares dos elementos combustíveis de um reator, além de permitir a determinação de outras impurezas que não as terras raras nos compostos de urânio e de tório.

1.3 – Sensibilidade do Método de Análise dos Raios Gama Prontos

A sensibilidade do método de análise de impurezas pela observação dos raios gama prontos de captura radioativa de nêutrons térmicos pode ser vista da seguinte maneira:

Seja R o número de capturas radioativas por unidade de tempo dado por

$$R = N \phi \sigma \quad (1.4)$$

onde

N = número de núcleos alvo

ϕ = fluxo ao qual é submetido o núcleo alvo

σ = secção de choque de captura de nêutrons do núcleo alvo

Se

$$N = \frac{mN_0}{A}$$

onde

m = massa do núcleo alvo

A = peso atômico do núcleo alvo

N_0 = número de Avogadro

então o número de capturas R pode ser expresso como

$$R = N_0 m \phi \frac{\sigma}{A} \quad (1.5)$$

Como a massa e o fluxo não são propriedades físicas do núcleo alvo podemos afirmar que o número de capturas R por unidade de tempo depende somente da razão σ/A . Contudo, esta razão nos dá somente uma indicação geral da sensibilidade de detecção de um elemento já que cada uma das transições gama do decaimento do estado excitado do elemento para o seu estado fundamental tem uma certa probabilidade de acontecer. Além disto, raios gama medidos provêm na realidade de um certo isótopo do elemento, isótopo este presente no elemento numa dada percentagem, chamada fração isotópica, f . Então, combinando a razão σ/A com a probabilidade de decaimento dos raios gama e com a fração isotópica teremos uma idéia melhor da sensibilidade relativa S de cada elemento. A probabilidade de decaimento é expressa como o número de raios gama por 100 nêutrons capturados (γ 's/100 capturas) e é chamada de intensidade I dos raios gama (quanto maior for I , mais intensa será a linha gama do isótopo). Portanto, teremos para a sensibilidade relativa

$$S = I \frac{\sigma}{A} f \quad (1.6)$$

Na Tabela IV apresentamos valores da sensibilidade relativa S de detecção calculados para vários elementos. Os dados nucleares usados (σ , A, f) foram tomados da tabela "Chart of the Nuclides", 1968, da Amersham-Searle.

A intensidade I e a energia dos raios gama são os apresentados por Rasmussen⁽³⁴⁾. Os cálculos foram feitos para a linha gama de maior intensidade de cada isótopo.

Pela Tabela IV podemos observar que a probabilidade de detectar impurezas depende fortemente da secção de choque de captura de nêutrons. Por exemplo, para o níquel a sensibilidade relativa de detecção é baixa, apesar da intensidade da linha e da fração isotópica serem razoavelmente altas (41,65% e 67,77%) respectivamente, pois a secção de choque de captura de nêutrons é igual a 4,9 barns, enquanto que para o gadolínio 157 a sensibilidade é alta, mesmo sendo a intensidade de linha igual a 1,32% e a fração isotópica igual a 15,68%, pois a sua secção de choque é igual a 250000 barns. Quando a sensibilidade de detecção dada pela razão $I \frac{\sigma}{A} f$ é baixa, é necessário aumentar o tempo de medida a fim de poder detectar a impureza em questão. Na verdade é difícil definir limites de detecção unicamente pela razão $I \frac{\sigma}{A} f$, pois estes limites dependem também fortemente das condições experimentais (arranjo experimental, fluxo de nêutrons) e da natureza complexa ou não da matriz a ser analisada pois alguns elementos podem mascarar os outros.

Na Figura 2 apresentamos o gráfico do número atômico Z contra a sensibilidade relativa de detecção. Este gráfico nos permite ter uma idéia rápida da possibilidade de detecção de cada elemento.

No capítulo II apresentaremos o sistema experimental de medida que projetamos (com a finalidade de melhorar sempre os limites de detecção) e instalamos. Nesse capítulo apresentamos ainda o método de preparação dos alvos bem como as amostras medidas.

O capítulo III trata dos métodos utilizados para a análise dos resultados enquanto que no capítulo IV descrevemos os resultados experimentais.

O capítulo V foi reservado para as conclusões sobre a potencialidade do novo método proposto por nós nesse trabalho, tanto quanto à análise de impurezas em compostos de urânio e tório como quanto à possibilidade de determinar concentrações de venenos em elementos combustíveis nucleares.

CAPÍTULO II

SISTEMA EXPERIMENTAL E MEDIDAS

II.1 — Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado para medir os raios gama prontos provenientes da captura radioativa de nêutrons está instalado no canal tangencial de irradiação BH5-13 do reator de pesquisa IEAR-1. O fluxo de nêutrons térmicos dentro do canal na região do núcleo do reator é da ordem de 3×10^{12} nêutrons/cm².seg.

Quando se dispõe de uma fonte intensa de nêutrons, tal como um reator nuclear existem duas possibilidades de arranjo geométrico entre o detector, o alvo a ser analisado e a fonte de nêutrons, a saber:

Tabela IV

Sensibilidade Relativa de Detecção para Elementos Naturais
na Região de Altas Energias

Elemento	Z	E_{γ} (KeV) Linha mais intensa	$\frac{I \sigma}{A}$	$\frac{I \sigma}{A} f$
C	6	4945	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-4}$
N	7	5269	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$
Na	11	6395	$5,97 \times 10^{-3}$	$5,97 \times 10^{-3}$
Al	13	7724	$1,74 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-3}$
Si	14	3539	$4,53 \times 10^{-3}$	$4,18 \times 10^{-3}$
K	19	5380	$3,92 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-3}$
Ti	22	6760	$8,92 \times 10^{-2}$	$6,59 \times 10^{-2}$
V	23	6517	$1,82 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$
Cr	24	7939	$1,76 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$
Mn	25	7244	$2,92 \times 10^{-2}$	$2,92 \times 10^{-2}$
Fe	26	7646	$1,03 \times 10^{-2}$	$9,45 \times 10^{-3}$
Fe	26	7632	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
Ni	28	8999	$3,41 \times 10^{-2}$	$2,31 \times 10^{-2}$
As	33	6810	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$
Y	39	6080	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-2}$
Nb	41	5104	$1,39 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$
¹⁰⁷ Ag	47	7076	$9,95 \times 10^{-4}$	$5,15 \times 10^{-4}$
¹⁰⁹ Ag	47	5700	$1,33 \times 10^{-2}$	$6,41 \times 10^{-3}$
Cd	48	5824	4,11	$5,04 \times 10^{-1}$
In	49	5892	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$
Cs	55	8177	$6,46 \times 10^{-3}$	$6,46 \times 10^{-3}$
La	57	4843	$4,69 \times 10^{-3}$	$4,69 \times 10^{-3}$
Pr	59	5666	$2,36 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-3}$
Sm	62	7213	2,09	$2,88 \times 10^{-1}$
Eu	63	5918	$7,65 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-2}$
¹⁸⁵ Gd	64	5660	$5,82 \times 10^{-1}$	$8,57 \times 10^{-2}$
¹⁸⁷ Gd	64	6750	$2,1 \times 10^{-1}$	3,29
Dy	66	5607	$4,45 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-1}$
Er	68	6229	$1,28 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-4}$
Ta	73	5965	$8,63 \times 10^{-4}$	$8,63 \times 10^{-4}$
Au	79	6252	$2,72 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$
Hg	80	5967	1,57	$2,84 \times 10^{-1}$
Pb	82	7368	$3,25 \times 10^{-3}$	$7,34 \times 10^{-4}$
Th	90	3946	$5,64 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^{-4}$
U	92	4060	$8,37 \times 10^{-4}$	$8,31 \times 10^{-4}$

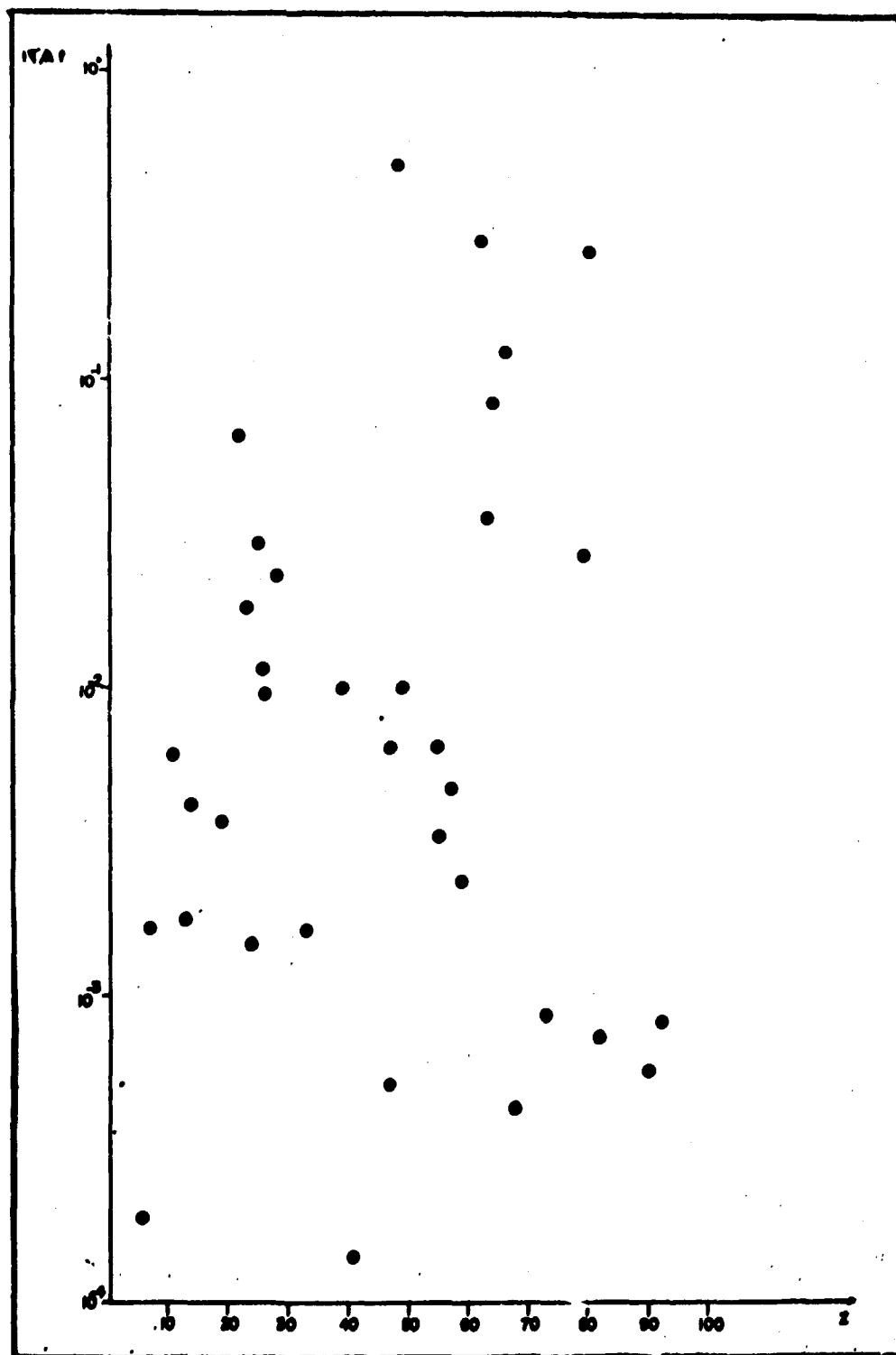


Figura 2 - Sensibilidade Relativa de Detecção para Elementos Naturais na Região de Altas Energias em Função do Número Atômico

- Geometria de alvo externo;
- Geometria de alvo interno.

No arranjo de geometria de alvo externo um feixe de nêutrons térmicos é extraído do reator, incide sobre o alvo de interesse e os raios gama provenientes do alvo são analisados com um detector colocado perto do alvo. Nesse arranjo o alvo pode ser manipulado facilmente mesmo com o reator em operação. Contudo, para obter um feixe de nêutrons térmicos limpo é preciso colocar filtros para eliminar os nêutrons rápidos e outros para os raios gama. Assim, o fluxo de nêutrons na saída do canal de colimação (e portanto, incidente no alvo) é normalmente reduzido de um fator 10^6 em relação ao fluxo perto do núcleo do reator. Posicionar o detector perto do alvo significa colocá-lo perto da parede do reator onde seguramente é alto o nível da radiação de fundo proveniente tanto do próprio reator como das outras experiências vizinhas.

No arranjo de geometria de alvo interno o alvo a ser estudado é colocado na região de alto fluxo do reator e os raios gama são extraídos por meio de um colimador para posterior análise.

Evidentemente as desvantagens deste arranjo são: a troca do alvo com o reator em operação é possível somente com sistemas especiais para a troca e o fato do alvo estar na região de alto fluxo torna-o intensamente radioativo. Por outro lado, sendo o alvo submetido a um alto fluxo de nêutrons mesmo elementos com menor probabilidade de detecção são favorecidos pois apresentam taxas de contagem altas.

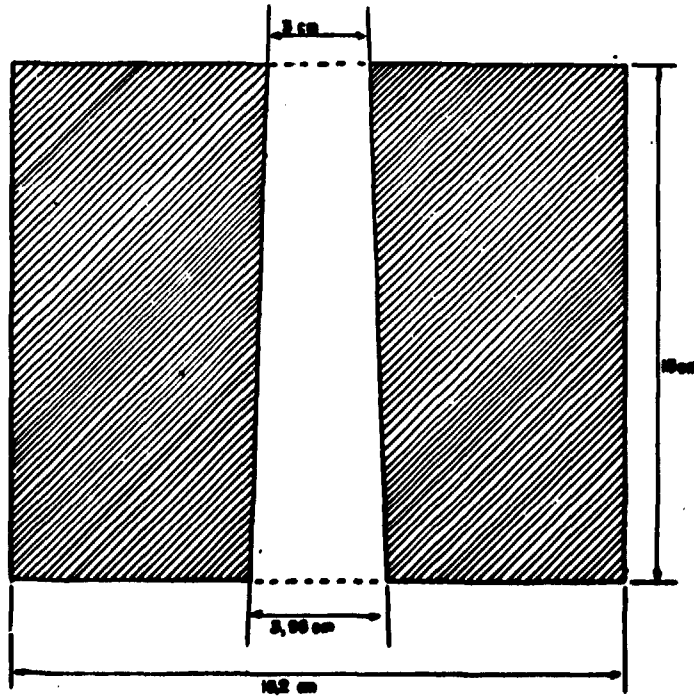
Enquanto que no arranjo de geometria de alvo externo o feixe de nêutrons é extraído do reator, no arranjo de geometria de alvo interno o aprisionamento dos nêutrons dentro do reator faz aumentar a razão do sinal para a radiação de fundo. Como também este fato aumenta a probabilidade de detecção dos elementos escolhemos para as nossas medidas o arranjo de geometria de alvo interno.

As características principais do nosso arranjo experimental são mostradas na Figura 3. O alvo a ser estudado é colocado no meio de um tubo de alumínio de diâmetro interno $5\frac{1}{4}$ " que passa pela região de alto fluxo do reator IEAR-1 tangenciando o núcleo do reator. Este tubo é o canal tangencial BH5-13. Os nêutrons incidem sobre o alvo provenientes de todas as direções. Os raios gama de captura emitidos pelo alvo são primeiramente colimados internamente à blindagem biológica do reator a fim de limitar o fluxo de nêutron, que escape dessa. Os nêutrons do feixe colimado de raios gama são eliminados por meio de filtros para nêutrons colocados externamente à blindagem biológica do reator. O detector de Ge(Li) é colocado após um colimador final fino localizado externamente à blindagem biológica.

II.1.1 - Colimação

O sistema de colimação pode ser visto na Figura 3. Internamente à parede do reator (blindagem biológica) há um colimador de chumbo de 250 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno. O colimador interno é composto de vários colimadores cônicos (Figura 4) com a abertura voltada para a frente do detector, a fim de diminuir a radiação de fundo proveniente tanto do espalhamento dos nêutrons e dos raios gama do feixe como da captura de nêutrons no próprio colimador. O colimador final que o feixe gama atravessa está situado a 110 cm na frente do detector e é um cilindro de chumbo com furo central. Foram confeccionados alguns colimadores com furos diferentes. Todas as nossas medidas foram realizadas com um colimador final de diâmetro igual a 0,3 cm.

Com este sistema de colimação o ângulo sólido sob o qual o detector vê o alvo é $4,8 \times 10^{-9}$ sr. A área efetiva do alvo para o colimador final de 0,3 cm é um círculo com 3,5 cm de diâmetro ou seja, o detector não vê a parede do tubo do reator.



ESCALA: 1:2

Figura 4 - Collimador Cônico de Chumbo

O material escolhido para os colimadores foi o chumbo por causa da sua baixa secção de choque de captura de nêutrons ($\sigma_c = 0,71$ barn), pois apenas poucos raios gama são produzidos no próprio chumbo.

II.1.2 – Filtros Para Nêutrons

Os nêutrons rápidos no feixe formado pelo colimador interno são eliminados antes de chegarem ao detector por meio de um material hidrogenado, o polipropileno - C_3H_6 , cuja densidade é $0,9065$ g/cm³.

O filtro de polipropileno está colocado na saída do colimador interno conforme pode ser visto na Figura 3. Este material foi preparado sob a forma de cilindros de espessuras várias. A variação da espessura do polipropileno é um bom meio de controlar a intensidade dos raios gama que atingem o detector. Por exemplo, para a linha γ de 4060 keV do ^{239}U a transmissão para 5 cm de polipropileno é cerca de 86% enquanto que para 25,4 cm a transmissão passa a ser aproximadamente 46%.

A fim de eliminar os nêutrons térmicos provenientes de espalhamento no próprio alvo, foi colocado na frente do colimador final um filtro de carbonato de lítio (Li_2CO_3) enriquecido 95% em 6Li . Lítio é o material ideal para um filtro para nêutrons térmicos porque o isótopo 6Li tem uma secção de choque para nêutrons térmicos igual a 910 barns para a reação $^6Li(n,\alpha)H^3$. Nesta reação não é produzido nenhum raio gama (pronto ou atrasado) e a secção de choque de captura radioativa para nêutrons térmicos do lítio é muito baixa ($\sigma_c = 0,071$ barns).

O filtro foi preparado com o carbonato de lítio sob a forma de pó seguro num suporte de lucite por meio de folhas de Makrofol coladas dos dois lados. A espessura do Makrofol é de 0,030 mm, sendo quase total a transmissão dos raios gama.

O diâmetro do filtro é 1,9 cm e a massa de Li_2CO_3 colocada é de 4 g, o que corresponde a uma espessura de $1,4$ g/cm². Para a mesma linha 4060 KeV do ^{239}U a transmissão do filtro de Li_2CO_3 é de aproximadamente 97%.

II.1.3 – Posicionamento do Alvo

O alvo é colocado exatamente no meio do canal tangencial BH5-13 por meio de uma haste de alumínio, pelo lado livre de colimação (Figura 3). Para a troca do alvo é preciso que o reator não esteja em operação por causa do alto índice de radiação existente no local com o reator operando.

O posicionamento do alvo foi estabelecido no meio do canal por ser este o ponto que apresenta a melhor razão do sinal para a radiação de fundo. Também é o ponto onde o fluxo térmico tem o seu maior valor. Levantamento do fluxo térmico ao longo do núcleo do reator (66 cm de comprimento) mostra que na posição central o fluxo térmico médio é de $3,7 \times 10^{12}$ nêutrons/cm² seg.

II.1.4 – Radiação de Fundo

A fim de diminuir a radiação de fundo proveniente do tubo de alumínio a parte livre de colimação (Figura 3) foi revestida com um tubo de grafite nuclearmente puro, cujo diâmetro interno é igual a $3\frac{1}{4}$ ” e que também não é visto pelo detector.

Para eliminar os raios gama de captura do nitrogênio presente no ar é feito vácuo no tubo do reator com o auxílio de uma bomba mecânica rotativa colocada na saída do tubo do reator (Figura 3). Deste modo conseguimos também minimizar o espalhamento no ar dos nêutrons e dos raios gama do feixe visto pelo detector.

O vácuo do tubo diminui a radiação de fundo na saída do tubo facilitando a blindagem em termos de proteção radiológica.

II.1.5 – Espectrômetro de Raios Gama

Todas as nossas medidas foram feitas utilizando um detector coaxial de Ge(Li) modelo ORTEC 8101-0723 (Figura 5) com um volume ativo de 42,5 cc. A resolução (largura da linha à meia altura) do detector é de 8,9 KeV para raios gama de 9 MeV.

A blindagem do detector é relativamente simples visto encontrar-se ele a uma distância de 650 cm de parede do reator, portanto numa região de radiação de fundo não muito alta. O filtro de carbonato de lítio colocado na frente do colimador final protege o detector dos nêutrons térmicos que porventura existam no feixe gama colimado. A radiação de fundo da sala do reator é evitada envolvendo o detector com uma parede de tijolos de chumbo e caixas de parafina borada.

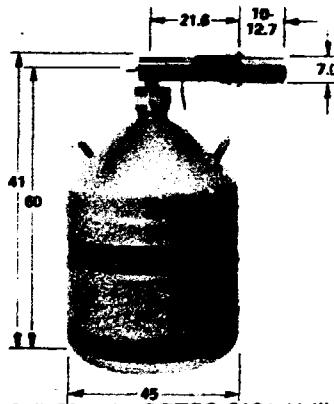


Figura 5 – Detector Coaxial de Ge(Li) Modelo ORTEC 8101 Utilizado nas Medidas Experimentais

O detector de Ge(Li) está colocado num ângulo de 42° com o feixe colimado de raios gama, pois quando colocado colineado com o feixe observa-se uma diminuição da eficiência do detector por causa da existência da camada morta central do Ge(Li). A Figura 6 representa um corte no cristal do detector coaxial de Ge(Li) e mostra a camada morta central com um diâmetro de 0,87 cm de diâmetro. O feixe gama colimado tem um diâmetro de 0,76 cm no detector. É óbvio, portanto, que se o detector está colineado com o feixe, a sua eficiência diminui. Medidas da linha 8996 KeV do níquel 59 mostraram que para o detector colineado com o feixe gama a eficiência é igual a 0,03% (quando os valores encontrados na literatura⁽⁶⁾ estão acima de 1%) enquanto que para o detector em ângulo de 42° com o feixe a eficiência passa a ser 2,58%. O aumento da eficiência do detector significa o aumento das áreas dos picos e uma consequente diminuição do tempo de contagem.

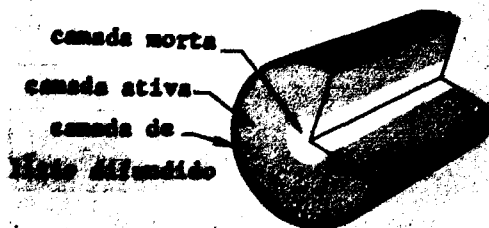


Figura 6 – Corte no Cristal do Detector Coaxial de Ge(Li)

Para as medidas dos nossos alvos usamos um equipamento eletrônico convencional associado ao detector de Ge(Li). O equipamento consiste num pré-amplificador FET não refrigerado ORTEC 120-4, uma fonte de alimentação ORTEC 115, uma fonte de alta tensão ORTEC 456 (tensão de operação do detector = 2300 volts), um amplificador de pesquisa ORTEC 450, um amplificador com linha de base ORTEC 444 e um analisador multicanal Hewlett Packard 5050A de 8192 canais. O ganho do sistema eletrônico é estabilizado com um estabilizador de espectros Hewlett Packard 5586A.

II.2 – Alvos

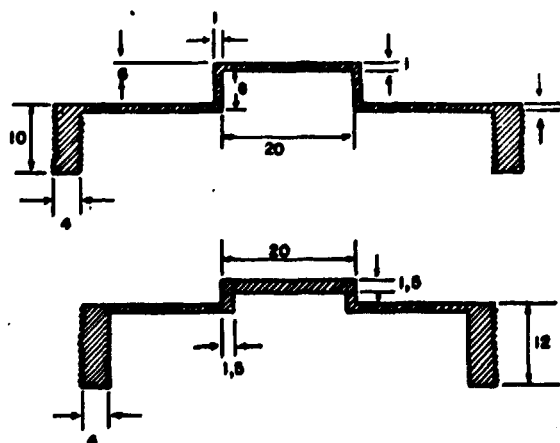
II.2.1 – Suporte de Alvos

A amostra a ser analisada é colocada dentro de um suporte de alvos que é um recipiente (Figura 7), feito em grafite nuclearmente puro por causa da baixa seção de choque de captura radioativa do carbono.

$$\sigma_c(^{12}\text{C}) = 3,4 \text{ mbarn}$$

$$\sigma_c(^{13}\text{C}) = 0,9 \text{ mbarn}$$

e também por causa dos poucos raios gama existentes no seu espectro (acima de 2500 KeV existem somente duas linhas gama intensas do ^{13}C – 3684 e 4945 KeV e outras duas do ^{14}C – 6093 e 8174 KeV).



das. AS MEDIDAS SÃO EM MILÍMETROS.

Figura 7 – Suporte dos Alvos (Material: Grafite)

O suporte foi projetado para que na frente do alvo haja somente uma camada de grafite muito fina ($< 0,1$ cm) de modo que a atenuação dos raios gama do alvo seja mínima. Para uma espessura de grafite de 0,1 cm a transmissão da linha 4060 KeV do ^{239}U é de quase 99%.

O suporte é fixado num tubo de grafite nuclearmente puro (Figura 8) que permite posicionar o alvo sempre da mesma maneira. Uma haste de alumínio removível é acoplada ao tubo suporte para colocação e extração do alvo do canal tangencial.

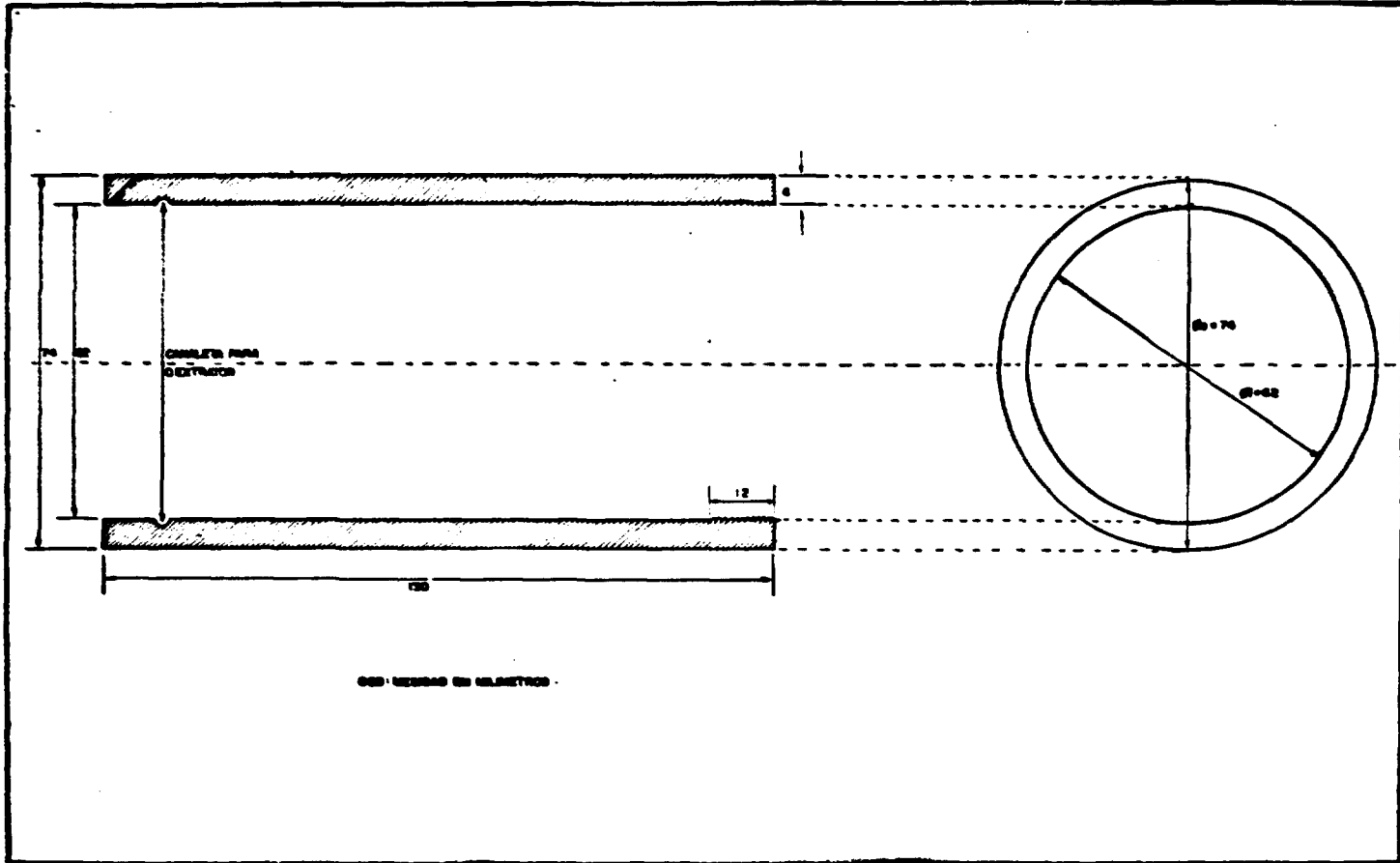


Figura 8 - Tubo para Posicionar o Suporte dos Aívos
Material: Grafite

11.2.2 – Dimensões dos Alvos

O sistema de colimação permite que o detector veja na posição do alvo uma área de diâmetro igual a 3,5 cm. Mas, como é difícil centralizar o suporte de alvos sempre da mesma maneira, optamos por um diâmetro de alvo maior do que 3,5 cm e que assim será sempre visto pelo detector.

Outros cuidados a serem tomados dizem respeito à quantidade de amostra a ser colocada e à espessura dela. Em princípio poder-se-ia pensar que, quanto maior a massa da amostra, teríamos maior probabilidade de detectar os elementos presentes nela. Mas uma massa em excesso causaria um aumento da radiação de fundo proveniente da própria amostra, além de aumentar a espessura do alvo, acarretando atenuação do fluxo de nêutrons no próprio alvo. Tendo em vista estes compromissos calculamos várias possibilidades de espessuras e diâmetros. A condição mais conveniente para nós em termos de atenuação do fluxo e massa da amostra foi:

diâmetro do alvo = 2 cm

espessura máxima = 0,3 cm

Num alvo de óxido de urânio (UO_2) com as dimensões acima a atenuação do fluxo de nêutrons térmicos é da ordem de 1,34%, o que significa que o fluxo efetivo dentro da amostra passa a ser $3,66 \times 10^{12}$ nêutrons/cm².seg em lugar de $3,71 \times 10^{12}$ nêutrons/cm².seg.

Como pode ser visto na Figura 7 o suporte de alvos foi projetado de maneira a podermos variar a espessura do alvo desde 0,01 a 0,3 cm, conforme a massa da amostra colocada no suporte.

11.3 – Medidas Experimentais

11.3.1 – Amostras Medidas

As amostras foram preparadas usando matrizes de óxido de urânio (UO_2) ou de óxido de tório (ThO_2) às quais foram adicionadas impurezas controladas de vários elementos.*

No preparo das amostras foram seguidas sempre as seguintes etapas: os suportes de grafite nuclearmente puro eram lavados com acetona P.A.; as impurezas e as matrizes eram pesadas numa balança analítica Merck. Após a pesagem a matriz e as impurezas eram colocadas num almofariz de ágata onde eram misturadas com um pistilo de ágata até conseguir homogeneização da amostra.

A homogeneização da amostra foi verificada com o auxílio da microscopia associada a um microscópio eletrônico de varredura da Cambridge Scientific Instruments Ltd., do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica.

Na Figura 9 é mostrada a análise da superfície de uma amostra de ThO_2 a qual foi adicionado titânio, homogeneizada no almofariz. Podemos observar nestas fotografias que o titânio está uniformemente distribuído.

As amostras medidas estão apresentadas na Tabela V.

Enquanto o espectrômetro de Ge(Li) analisava os raios gama prontos da amostra, um detector de nêutrons (um fio de Rh^{99}) monitorava o número de nêutrons térmicos incidentes sobre o alvo de

* O óxido de urânio e o óxido de tório foram produzidos nas Usinas Piloto^(18,22) do Centro de Engenharia Químicas do Instituto de Energia Atômica.

As impurezas são elementos de firma Johnson Matthey & Co. Ltd. U.S.A.

** "self powered flux detector" de Reuter-Stokes.

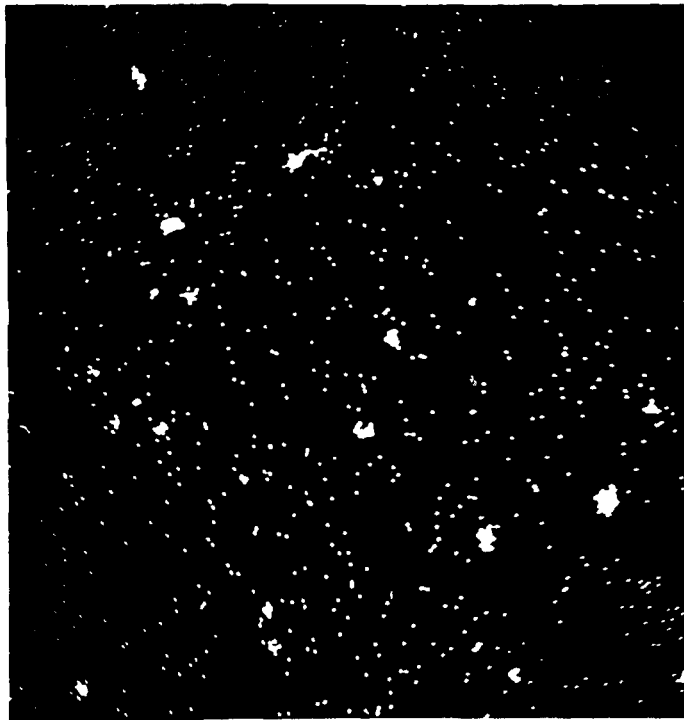


Figura 9a - Amostra de ThO₂ com Impureza de Titânio Examinado no Microscópio Eletrônico de Varredura e Microsonde de Cambridge Scientific Instruments Ltd. - Imagem de raios X
- Aumento: 500 x

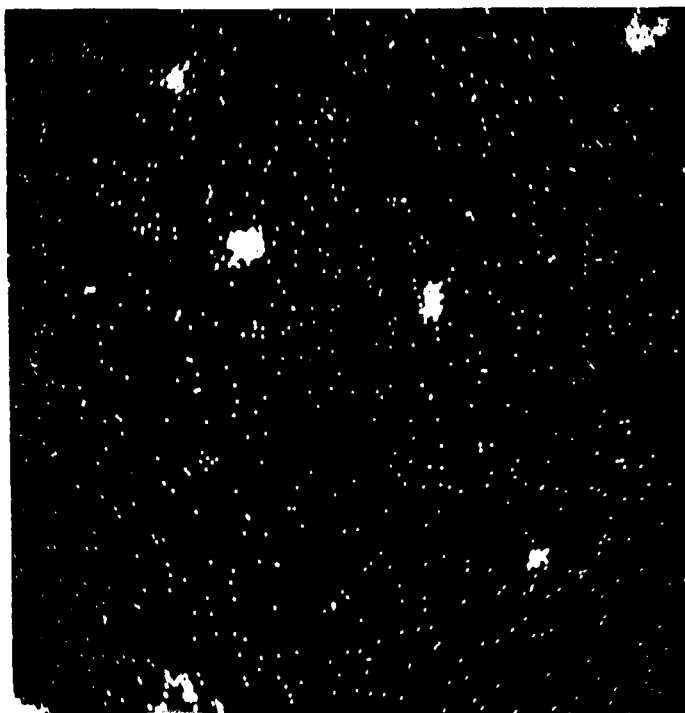


Figura 0b - Amostra de ThO_2 com impureza de Titânio Examinada no Microscópio Eletrônico de Varredura e Microsonda da Cambridge Scientific Instruments Ltd. - Imagem de raios X
- Aumento: 1000 x

Tabela V

Amostras Medidas

Amostras	Massa da matriz (g)	Massa da impureza (mg)	Tempo de contagem (min.)
UO ₂	4,1420	—	1044,9
UO ₂ + Fe ₂ O ₃	5,0742	1,1	1254,02
UO ₂ + Fe ₂ O ₃	3,8966	50,50	1010,54
UO ₂ + Dy ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + Mn ₂ O ₄	4,5377	4,1 Dy ₂ O ₃ 5,0 V ₂ O ₅ 2,8 Mn ₂ O ₄	1389,07
UO ₂ + Gd ₂ O ₃ + Sm ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₃	4,5338	0,5 Gd ₂ O ₃ 3,5 Sm ₂ O ₃ 5,3 Eu ₂ O ₃	1273,49
ThO ₂	4,5913	—	1516,02
ThO ₂ + TI	4,5660	1,5	1162,74
ThO ₂ + Gd ₂ O ₃ + NIO + HgO	4,7839	3,5 Gd ₂ O ₃ 4,2 NIO 3,7 HgO	1307,0
ThO ₂ + NIO + HgO	4,7844	4,9 NIO 4,0 HgO	1400,84

maneira a termos para todas as amostras aproximadamente o mesmo número integrado de nêutrons. Assim, a variação no tempo de contagem é causada pela variação da potência do reator.

A calibração em energia do sistema de detecção (Ge(Li) + analisador multicanal) foi estabelecida como auxílio das linhas do nitrogênio-15 proveniente da reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ da seguinte maneira: após a medida de cada amostra e antes de retirá-la do tubo introduzia-se no tubo gás nitrogênio. Como as linhas do ^{15}N são bastante intensas era suficiente uma contagem rápida de aproximadamente uma hora para obter as linhas gama necessárias à calibração do sistema.

Para a determinação da eficiência do detector de Ge(Li) foi medido somente o gás nitrogênio durante 1154,01 min. A medida das intensidades das linhas γ do nitrogênio 15 permitiu o cálculo da eficiência.

II.3.2 – Espectros Obtidos

Em todos os espectros obtidos as linhas de radiação de fundo presentes são as provenientes do suporte de alvos, ou seja, as linhas da reação de captura $^{12}\text{C}(n,\gamma)^{13}\text{C}$ – 3684 KeV e 4945 KeV. Também aparecem algumas linhas fracas de pequenas impurezas de ferro e chumbo no grafite (apesar de nuclearmente puro, há uma pequena percentagem de cinzas) – 7632 e 7646 KeV do ^{57}Fe e 7368 KeV do ^{208}Pb .

Nos espectros das amostras que contêm somente UO_2 ou ThO_2 , não existem linhas gama acima da energia de ligação do nêutron nas reações $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th}$:

$$E.L.n(^{239}\text{U}) = 4806,4 \text{ KeV}$$

$$E.L.n(^{233}\text{Th}) = 4786,35 \text{ KeV}$$

enquanto que nas amostras que contêm as impurezas em matrizes de UO_2 ou ThO_2 aparecem as linhas gama de alta energia dessas impurezas (Figuras 10, 11, 12, 13, 14).

Na Figura 15 é apresentado um espectro típico de uma amostra de UO_2 com impurezas de Gd_2O_3 , Sm_2O_3 e Eu_2O_3 . A profusão das linhas é causada pelo fato das nossas medidas serem realizadas com um simples detector de Ge(Li), o que causa o aparecimento no espectro medido tanto nos picos de absorção total como dos picos de primeiro e segundo escapes provenientes da interação dos raios gama no cristal do detector. Se por um lado isto dificulta a análise, pois há um número muito grande de picos a analisar, por outro lado não deixa de ser uma vantagem pois a impureza é identificada não por meio de um só pico, mas sim por meio de três ligados entre si por uma diferença de 511 KeV.

CAPÍTULO III

ANÁLISE DOS RESULTADOS

III.1 – Métodos de Análise

Para um espectro de raios gama medido com um espectrômetro de Ge(Li) existem dois conjuntos de números de interesse, as energias e as intensidades dos raios gama. A energia das linhas

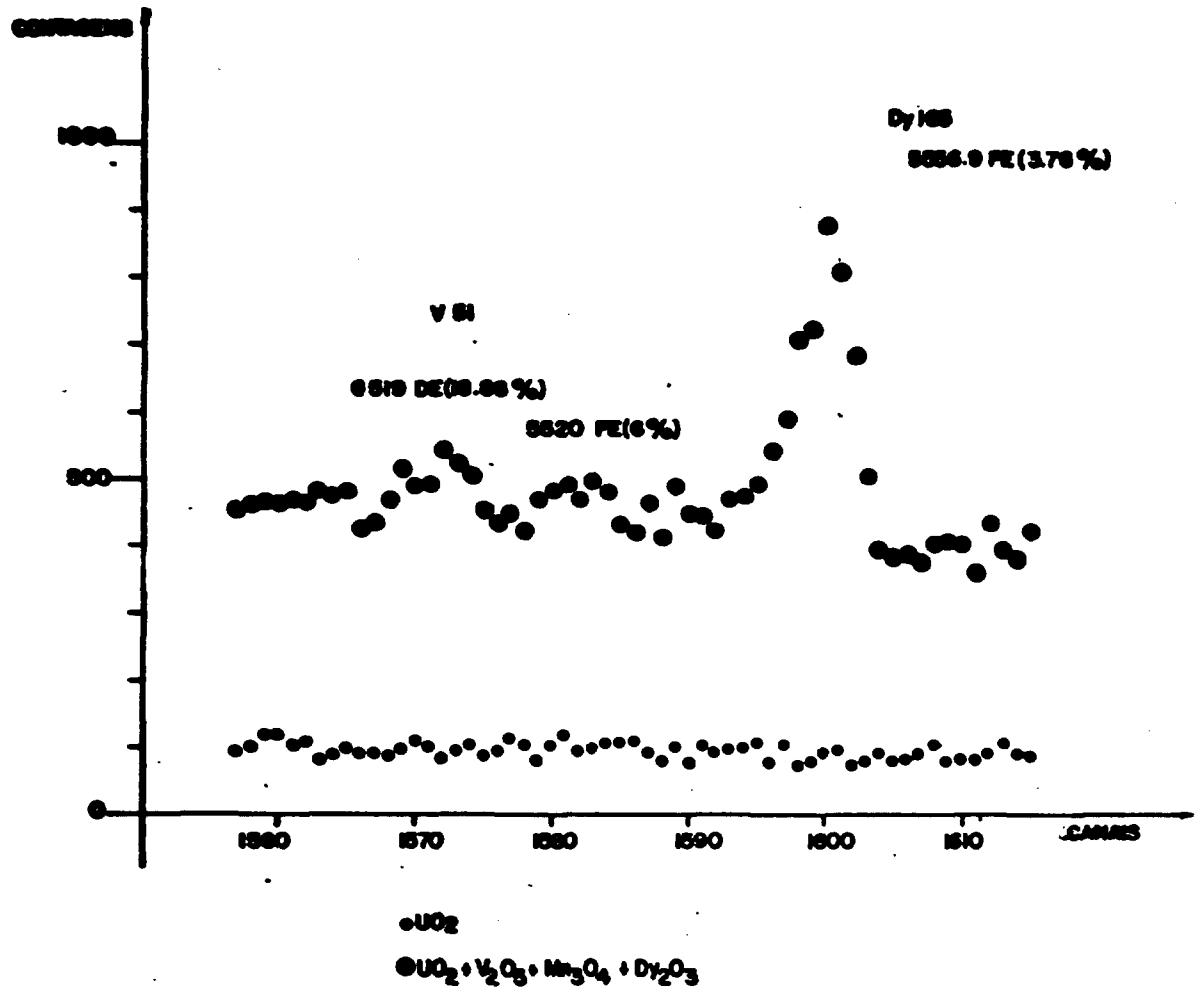


Figura 10a - Amostra de UO₂ sem e com impurezas de Dy, V e Mn; Visíveis as impurezas de Dy e V

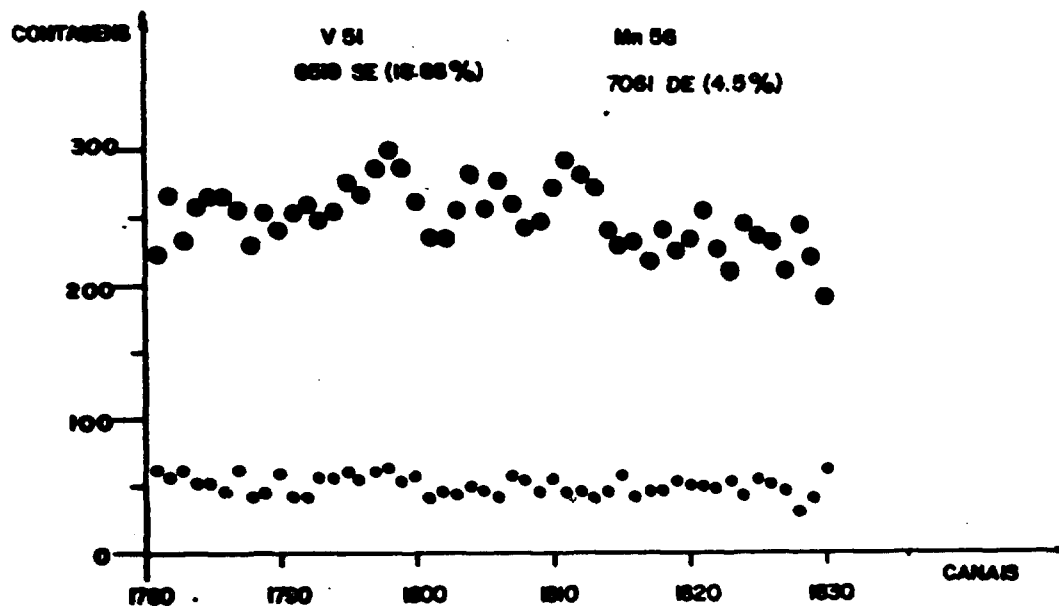


Figura 10b - Amostra de UO_2 com e sem Impurezas de Dy, V e Mn, Visíveis as Impurezas de V e Mn

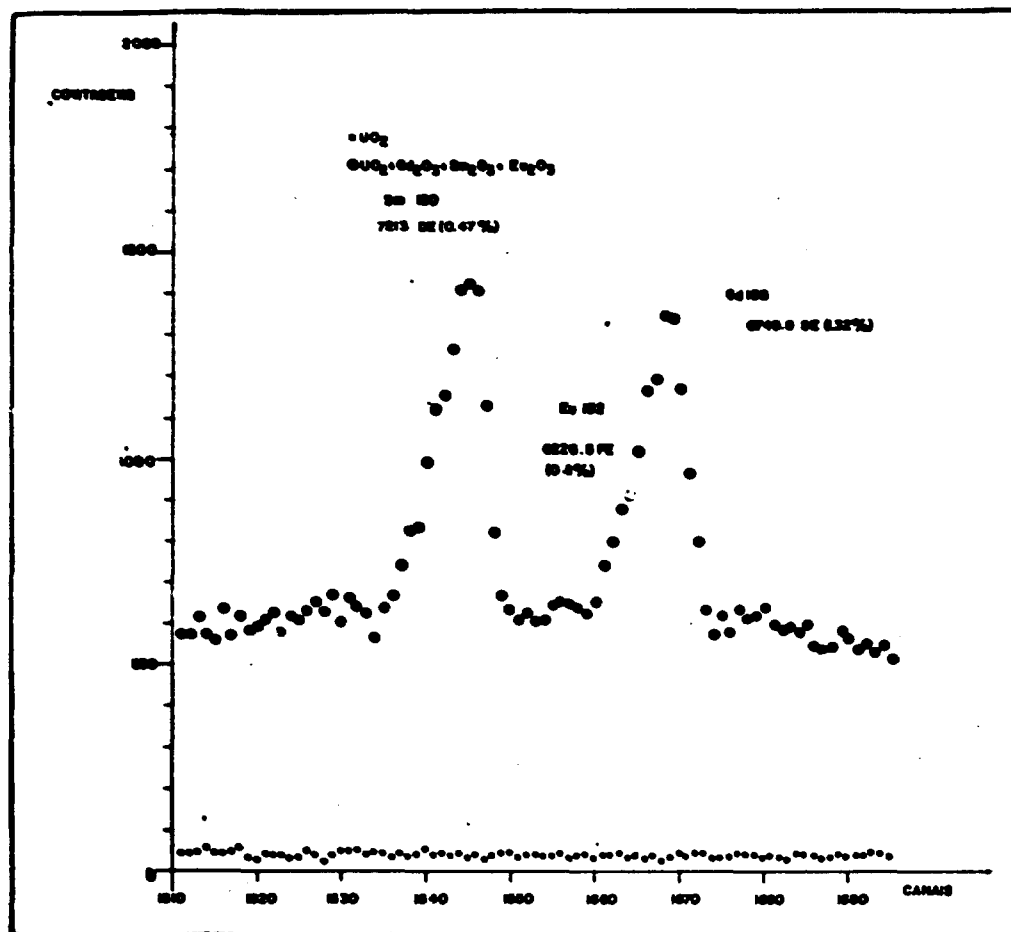


Figura 11 - Amostra de UO_2 sem e com Impurezas de Gd, Sm e Eu

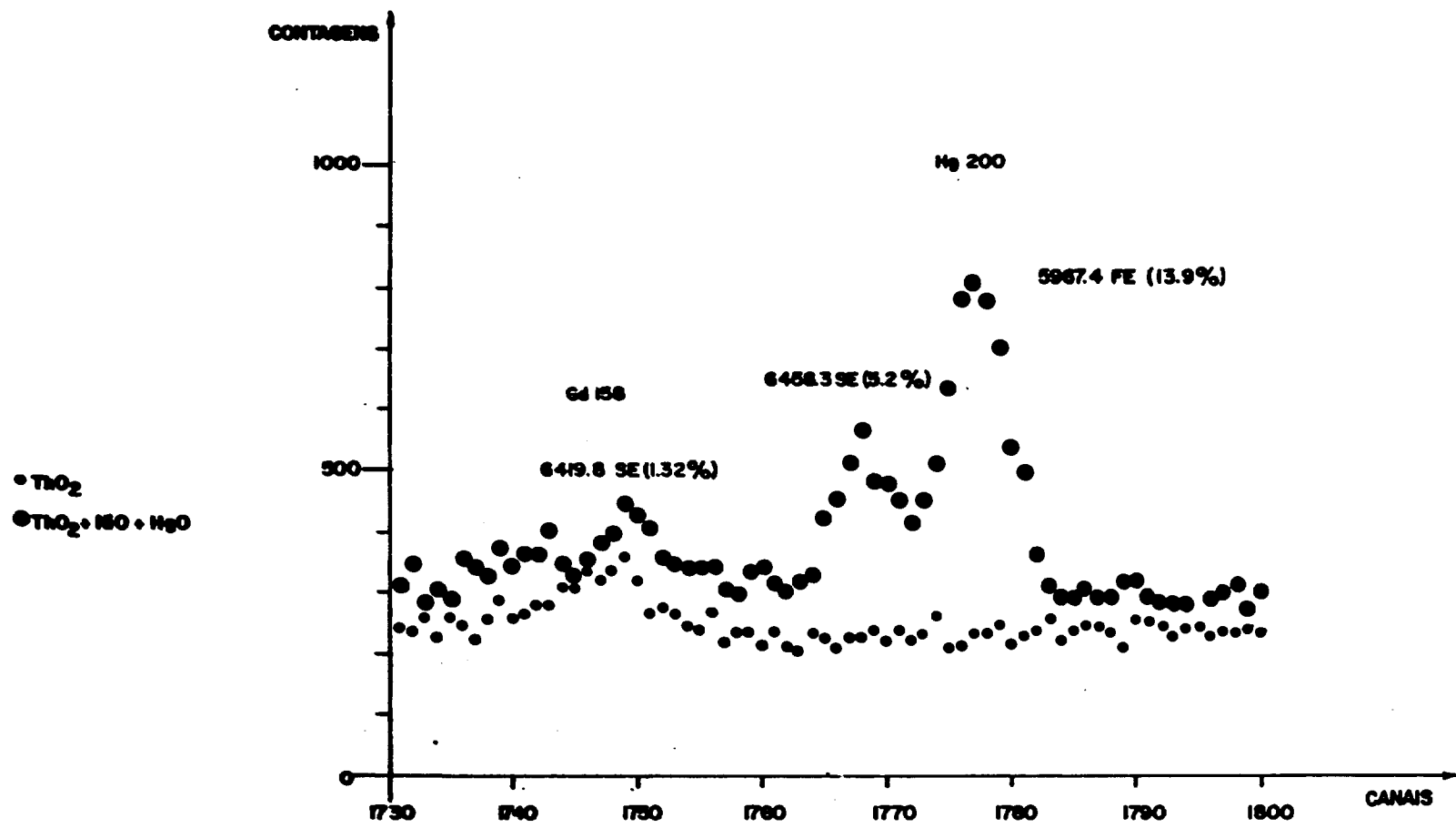


Figura 12 — Amostra de ThO_2 sem e com Impurezas de Hg e Ni (é Visível a Impureza de Gd Existente no ThO_2)

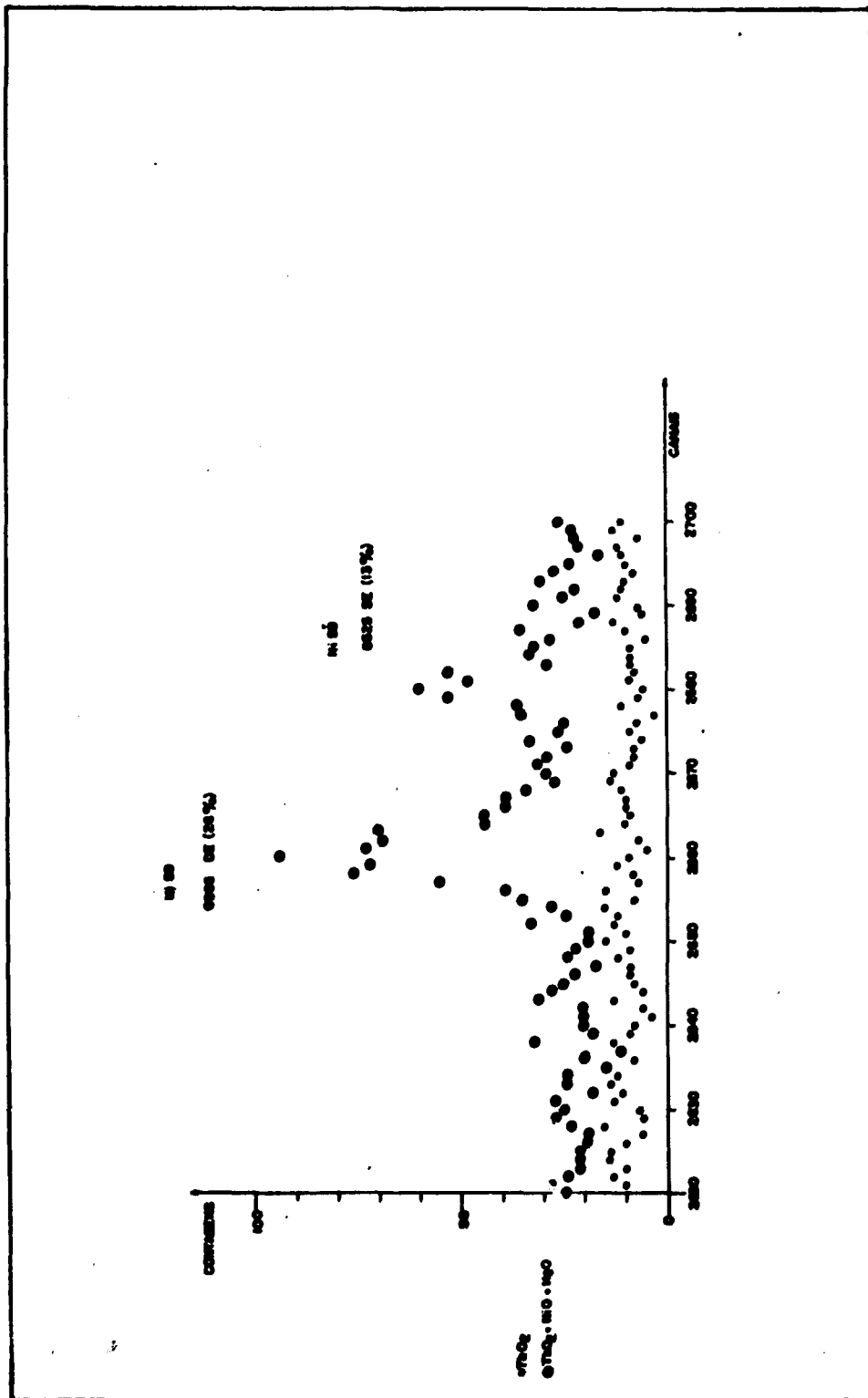


Figura 13 — Amostras de ThO₂ sem e com impurezas de Hg e Ni

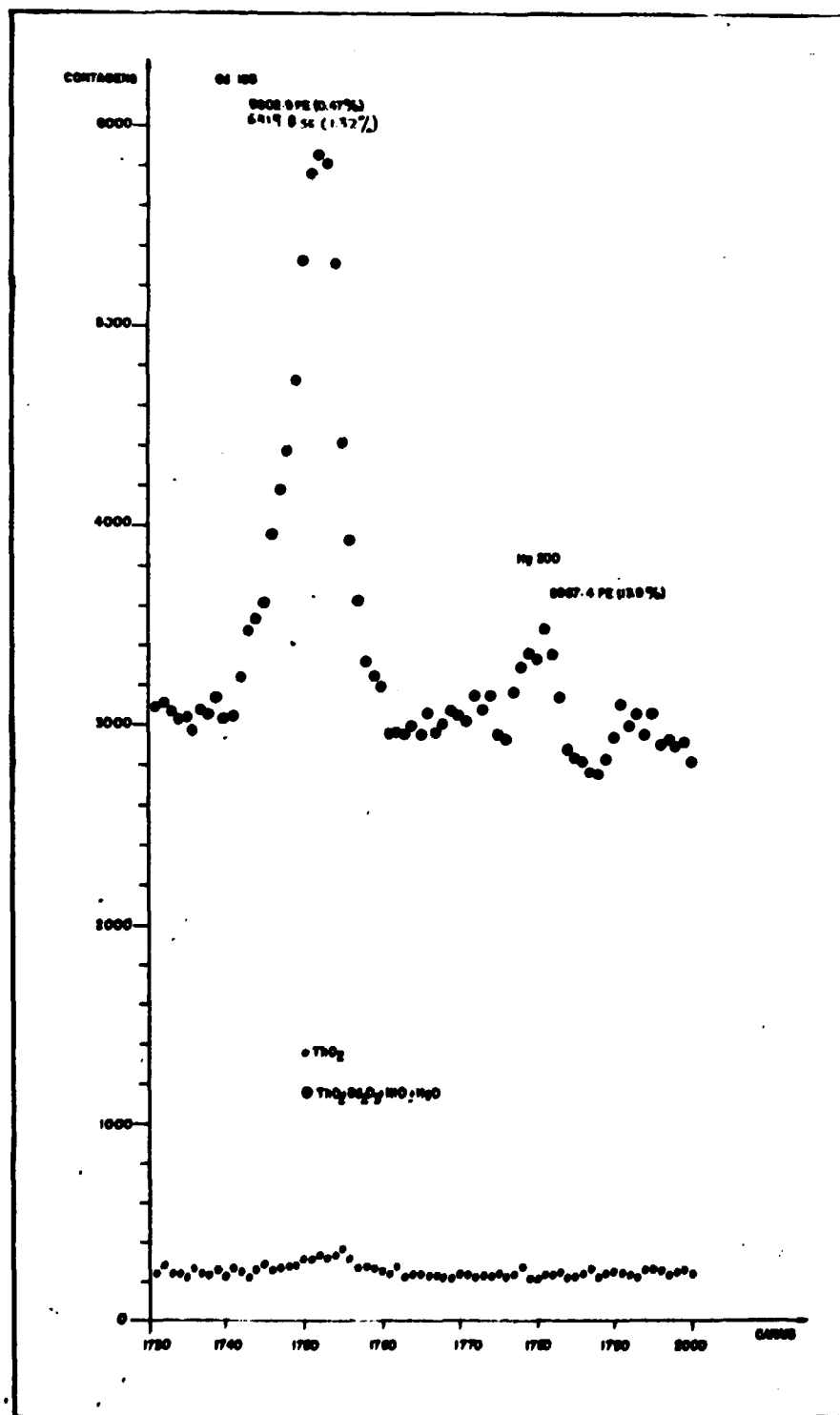


Figura 14 - Amostra de ThO₂ sem e com impurezas de Gd, Ni e Hg

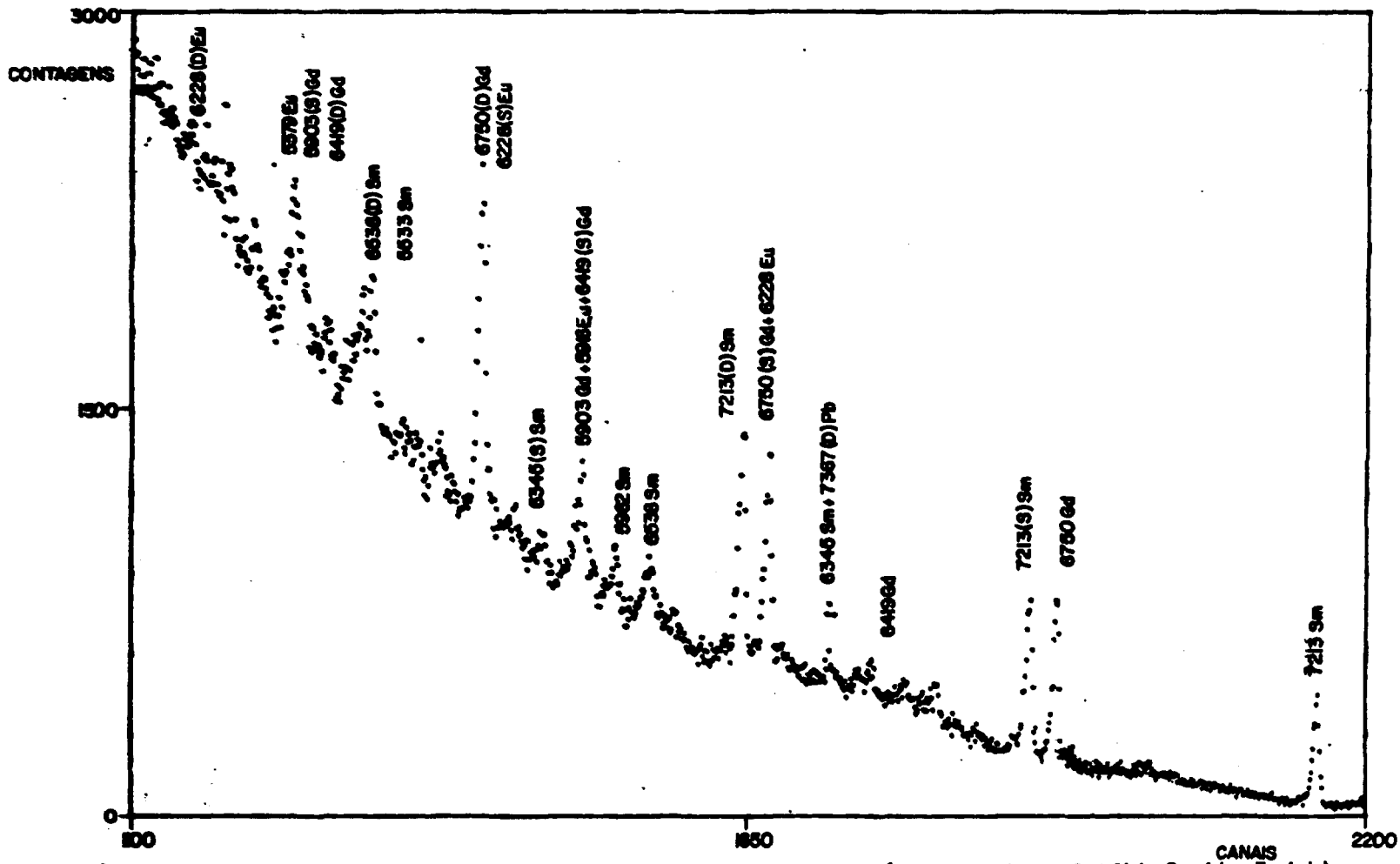


Figure 15 - Espectro Típico de Raios Gama Prontos, Medidos com um Detector de Ge(Li) (Óxido de Urânio com Bismuto, Samário e Európio) (Energia dada em KeV)

permite uma análise qualitativa da amostra pois as impurezas são identificadas por suas energias características. A intensidade das linhas permite determinar a quantidade da impureza presente na amostra. As energias dos raios gama são obtidas a partir da determinação das posições dos canais x_i dos picos observados e da subsequente determinação da energia E como função do canal, $E(x)$, enquanto que o cálculo da área dos picos nos dá a intensidade dos mesmos.

A escolha dos métodos matemáticos usados para determinar as energias e as intensidades dos raios gama depende da precisão dos resultados desejados.

III.1.1 – Determinação da Energia dos Picos

No sistema de detecção dos raios gama (detector, pré-amplificador, amplificador e analisador) existem componentes eletrônicos que apresentam uma resposta não-linear o que implica que a relação entre as energias dos raios gama e os canais dos picos não é linear. A fim de poder determinar corretamente a energia dos raios gama do espectro, a não linearidade do sistema deve ser corrigida o que pode ser feito usando um polinômio de ordem superior para a expressão $E(x)$ da energia em função do canal ou medindo diretamente o desvio da linearidade e corrigindo as posições observadas dos picos usando uma função $E(x)$. A medida do desvio da linearidade apresenta algumas vantagens em relação ao outro método porque permite usar para $E(x)$ uma função linear ou quadrática obtendo assim bons valores para as energias interpoladas como também permite verificar a linearidade para cada espectro.

Para determinar o desvio da linearidade de detecção existem essencialmente dois métodos⁽²²⁾. O primeiro envolve o uso de um pulsador de precisão para gerar pulsos com uma amplitude relativa conhecida na entrada do pré-amplificador. O desvio da linearidade é determinado pela diferença entre as amplitudes conhecidas dos pulsos e os valores correspondentes determinados pelo sistema de contagem. O segundo método consiste em medir energias gama conhecidas. As diferenças entre essas energias e as determinadas por uma função $E(x)$ nos dão o desvio da linearidade.

Claro está que os dois métodos apresentam erros inerentes. O método do pulsador não leva em consideração o efeito de campo elétrico no próprio detector. Como este efeito não é uma função linear da energia dos raios gama a correção medida da linearidade não será correta. O método da medida do desvio da linearidade inclui a correção para o efeito de campo mas somente para o valor do ganho do amplificador com o qual foram tomados os dados para a medida da linearidade.

Para corrigir a linearidade do nosso sistema de detecção escolhemos o método da medida do desvio da linearidade. Para energias altas (acima de 2 MeV) usam-se como raios gama de energia conhecida os raios gama prontos emitidos pela captura de um nêutron num alvo. Um alvo muito conveniente é o gás nitrogênio que na reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ emite uma série de linhas intensas com energias na faixa de 1,6 a 10,8 MeV.

Como nossos espectros abrangem energias desde 2 MeV até 10 MeV escolhemos a reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ para medir o desvio da linearidade do nosso sistema de detecção. O desvio é determinado da seguinte maneira: o espectro de gamas prontos do nitrogênio de energias conhecidas com precisão⁽¹¹⁾ é medido no nosso sistema de detecção. Escolhemos duas energias quaisquer supondo que a posição dos picos é a correta e traçamos uma reta por estes dois pontos ($E(x) = ax + b$). O desvio Δx (em canais) da posição dos picos no espectro em relação à reta obtida representa a não linearidade do sistema. Portanto, a posição medida do pico deve ser corrigida pelo desvio Δx . Construímos a curva de desvio da linearidade – Δx – como função da posição – x – do pico para uma faixa de energias de 1,6 a 10,8 MeV. A curva do desvio da linearidade como função do pico para o nosso sistema de medidas obtida pela medida da reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ é apresentada na Figura 16. Esta curva é usada para determinar as energias das linhas nos espectros das amostras medidas, ou seja, a posição no espectro é corrigida pelo desvio dado pela curva. A energia da linha é calculada a partir da nova posição do pico como uma função linear ou quadrática $E(x)$.

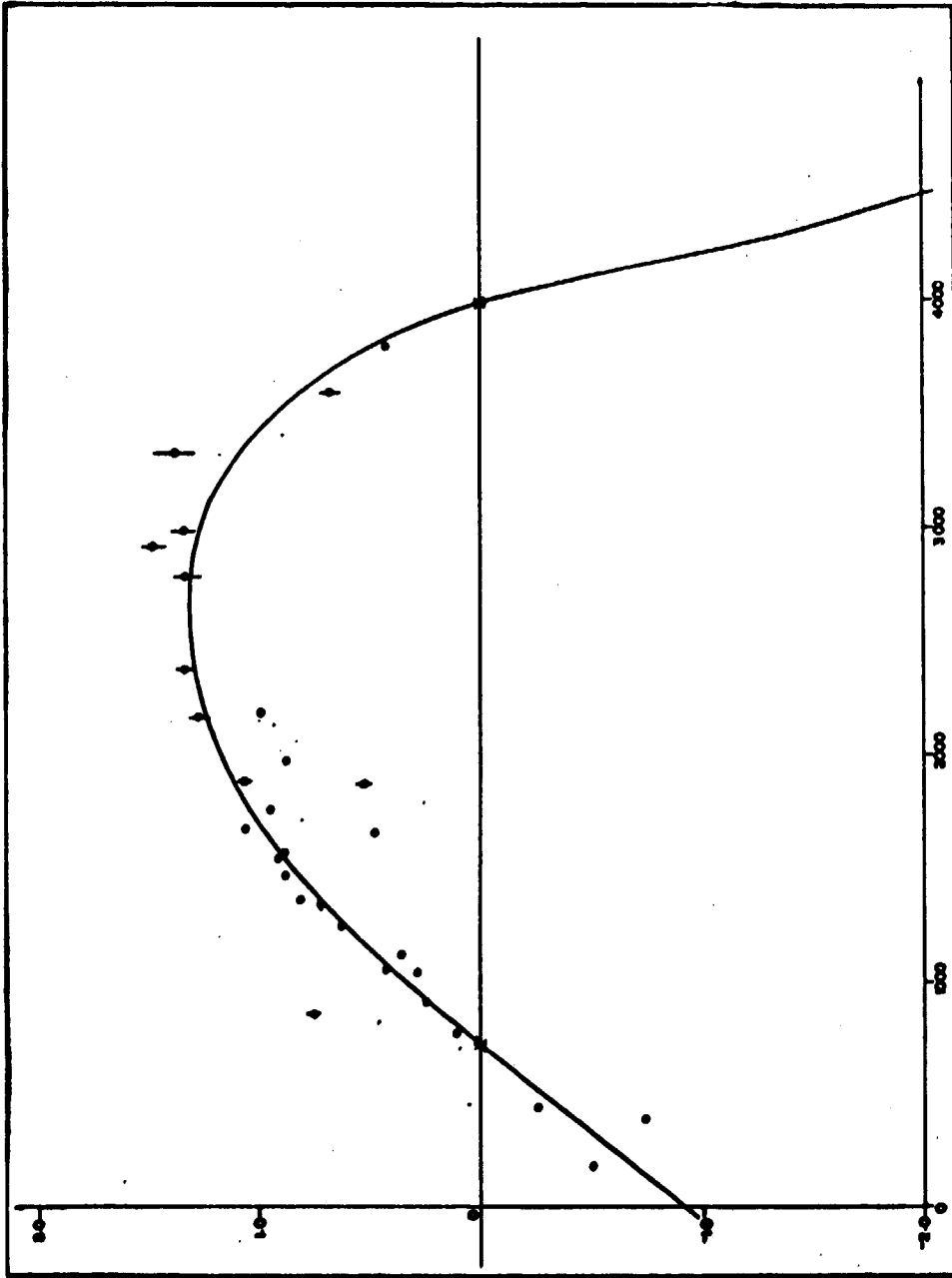


Figura 16 -- Curva de não-Linearidade do Sistema de Medidas

III.1.2 – Determinação das Intensidades dos Picos

Na análise dos resultados é muito importante a determinação precisa das intensidades dos picos pois isso nos permite calcular as quantidades das impurezas presentes.

As intensidades dos raios γ num espectro medido com um detector de Ge(Li) são caracterizadas pelas áreas dos picos correspondentes. O principal problema encontrado na determinação das áreas provém do fato de que um pico não pode ser representado exatamente por uma simples função gaussiana. Um pico característico tem a forma da Figura 17, podendo ser observada uma assimetria do lado de baixa energia. Então uma descrição exata envolveria uma gaussiana mais uma função para representar esta assimetria. Uma complicação a mais na determinação da intensidade é a estrutura da radiação de fundo onde o pico é superposto. Podemos representar um pico como a soma de uma função gaussiana e uma linha de inclinação nula, mas os desvios desta forma simples podem tornar-se bastante significativos, ou seja:

- 1) A radiação de fundo ao lado da baixa energia é mais alta do que do lado da alta energia – este efeito é causado pela presença de eventos para os quais alguns pares de fótons não são coletados no detector de Ge(Li) (os elétrons podem escapar do volume sensível).
- 2) A assimetria do lado de baixa energia pode aparecer por causa da coleção de carga no detector sendo que às vezes pode haver também assimetria do lado de alta energia. Essas assimetrias podem ser causadas também pelo mau ajuste do equipamento eletrônico (restaurador da linha de base e polo zero do amplificador).

No nosso caso temos um problema a mais, decorrente da existência no espectro dos três picos da interação dos raios gama com o detector de Ge(Li): pico de absorção total, primeiro escape (escape simples) e segundo escape (escape duplo). Num sistema de alta resolução podem existir diferenças na forma (largura) dos picos de energia total, primeiro e segundo escapes da mesma energia. Como os picos de segundo escapes resultam de eventos únicos (produção de pares seguida pelo escape de ambos os fótons de aniquilação) são os mais estreitos. Contrastando, um pico de absorção total é composto de contribuições dos processos fotoelétrico, Compton e produção de pares. A variação das energias dos elétrons primários e das suas distribuições angulares resultará em incrementos diferentes do campo elétrico do cristal e portanto num pico mais largo e com forma diferente (qualquer não linearidade na resposta do detector tende a alargar os fotopicos). Como os pares de primeiro escape resultam da detecção de um fóton de aniquilação eles serão mais largos que um pico de segundo escape.

Esta variação na largura dos picos num sistema de detecção de alta resolução requer um programa de análise por computador que possa tratar os três tipos de picos independentemente do sistema.

Como os programas de análise por computador de nosso conhecimento não conseguem solucionar esse problema de uma maneira satisfatória optamos pela determinação das formas dos picos e das suas áreas pelo método visual de comparação com linhas únicas e bem conhecidas. O primeiro passo na análise é determinar a radiação de fundo traçando uma curva suave pelos pontos experimentais embaixo do pico considerando, quando necessário, a influência das caudas das linhas gama muito próximas. Depois as contagens corrigidas (contagens medidas menos a radiação de fundo) são colocadas num gráfico para observar melhor a forma do pico. E finalmente, a forma destas linhas corrigidas é comparada com linhas intensas e de forma conhecida do mesmo espectro.

A área do pico é dada pela soma das contagens corrigidas. O erro na área do pico é calculado pela expressão⁽²⁰⁾

$$\sigma_A = \sqrt{A + 2B}$$

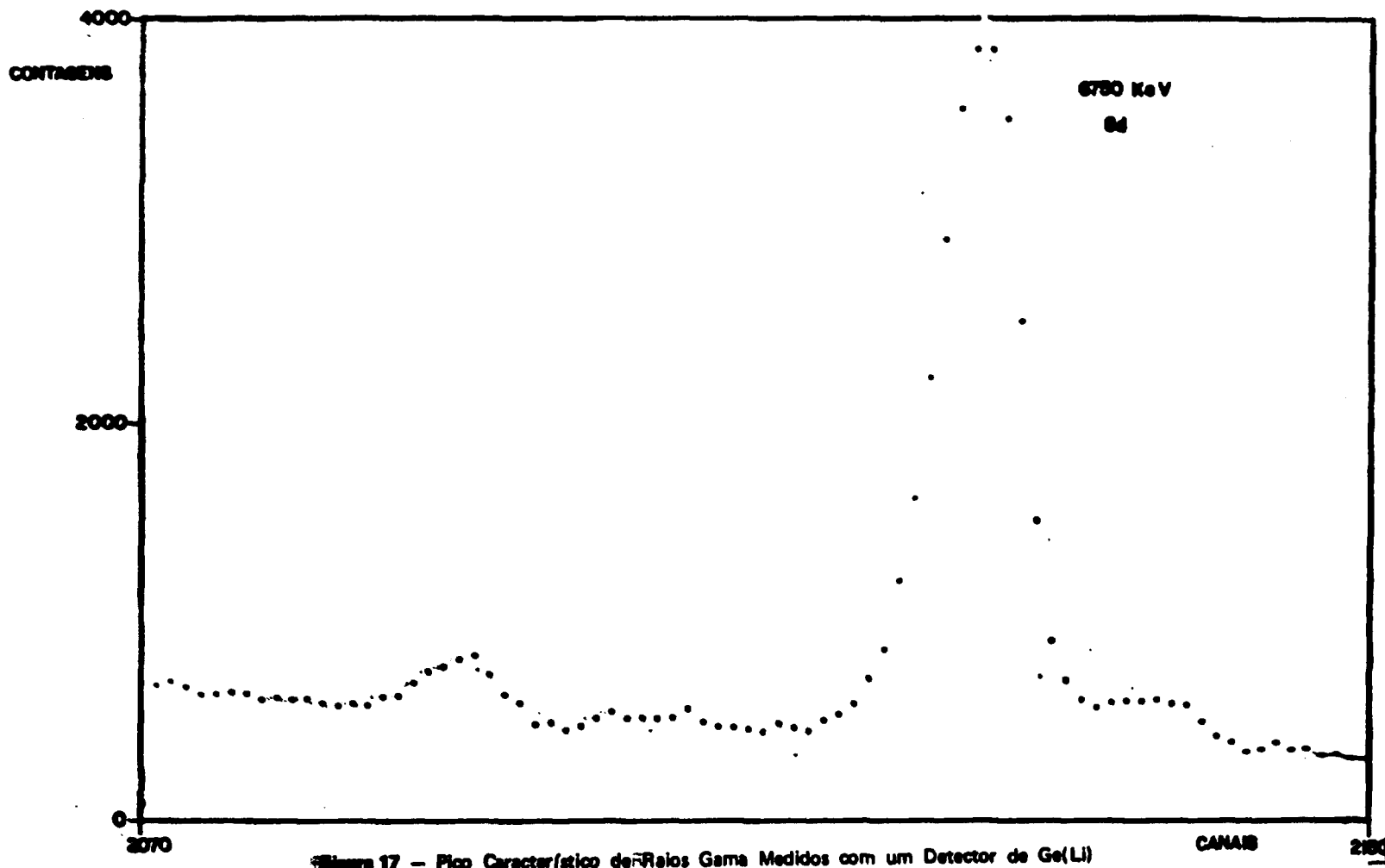


Figura 17 - Pico Característico de Raios Gama Medidos com um Detector de Ge(Li)

onde

A = área final (contagens corrigidas) do pico

B = radiação de fundo sob o pico

Quando a razão do sinal para a radiação de fundo é pequena inclui-se no erro total uma incerteza decorrente do nível da radiação de fundo. Essa incerteza é obtida considerando um extremo superior e um extremo inferior para a radiação de fundo (Figura 18).

Realmente a única diferença desse procedimento com os métodos computacionais usuais (determinação da área dos picos pelo método de ajuste não linear dos mínimos quadrados⁽²⁸⁾ num computador digital) é que a estimativa do erro no método visual é algo subjetivo. Contudo também num cálculo mais refinado por computador são cometidos alguns erros sistemáticos no cálculo da radiação de fundo ou no cálculo da forma da linha.

III.2 – Eficiência do Detector de Ge(Li)

A eficiência relativa do detector de Ge(Li) usado nas nossas medidas foi determinada experimentalmente relacionando as intensidades medidas das linhas do nitrogênio-15 da reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ com as intensidades absolutas do ^{15}N obtidas por Bellmann⁽¹⁾. O espectro do nitrogênio foi medido no nosso arranjo experimental e as áreas dos picos foram calculadas pelo método descrito na seção III.1.2. As intensidades absolutas das linhas do nitrogênio foram corrigidas para os absorvedores presentes no feixe de raios gama prontos (filtro de polipropileno para nêutrons rápidos, filtro de carbonato de lítio para nêutrons lentos e flange de lucite que veda o tubo do reator). A eficiência relativa do detector de Ge(Li) numa faixa de energia de 1,5 a 11 MeV para os picos de absorção total primeiro escape e segundo escape é dada pela razão da intensidade obtida experimentalmente (área dos picos do espectro) para a intensidade absoluta (obtida por Bellmann) corrigida para os absorvedores do feixe de raios prontos.

As curvas de eficiência relativa para as energias de pico de absorção total escape simples e escape duplo são apresentadas na Figura 19 (gráficos em escala logarítmica). A curva do logaritmo de eficiência relativa para o pico de absorção total contra o logaritmo de energia do pico foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados pois os pontos seguem uma reta. Nessa reta observa-se que à medida que a energia aumenta, a eficiência relativa do detector diminui, o que era de se esperar pois em energias altas o processo predominante na interação da radiação gama com a matéria é o da produção de pares. Contudo pela curva de eficiência de duplo escape observamos que não há um aumento substancial da eficiência para as energias altas em comparação com a curva do pico de absorção total.

Isso é facilmente explicado pelo fato do volume do detector de Ge(Li) usado nas medidas ser relativamente grande (42,5 cc), não favorecendo portanto o escape dos dois gamas de aniquilação do cristal de Ge(Li).

As curvas de eficiência relativa do detector de Ge(Li) são usadas no cálculo das intensidades das linhas gama de captura dos espectros medidos. A intensidade dessas linhas será dada pela razão entre a área do pico obtido experimentalmente e a eficiência relativa do detector.

III.3 – Programa de Computador para Análise de Espectros – GAUSS V

Para espectros de elementos medidos com detectores de Ge(Li) os melhores valores para as energias e as intensidades dos raios gama são obtidos pela análise visual dos picos. Contudo como esses espectros apresentam um número grande de linhas, realmente a escolha manual dos picos torna-se difícil

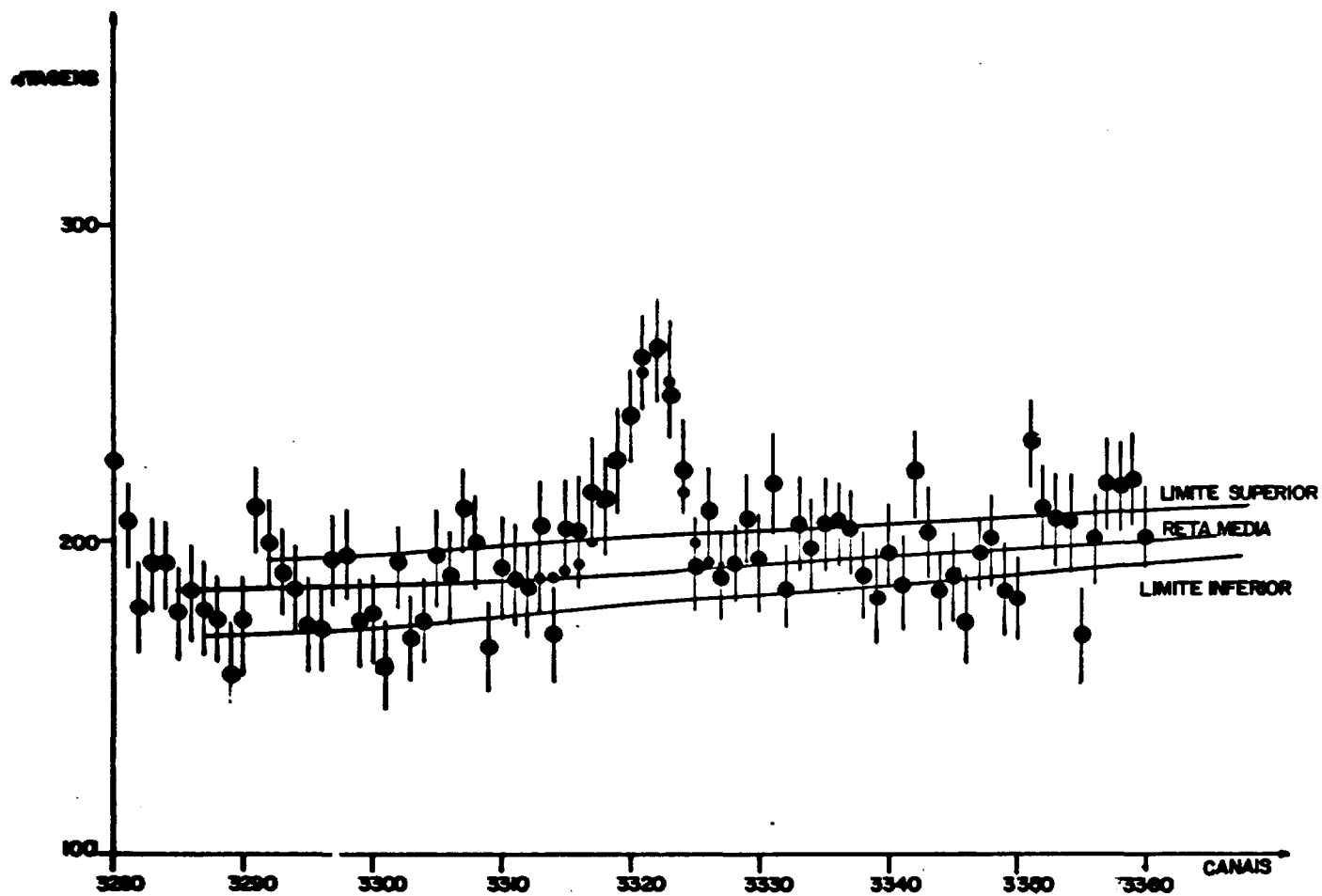


Figura 18 - Pico Fraco com Incerteza na Curva da Radiação de Fundo (Transição 9149.24 do ^{235}N)

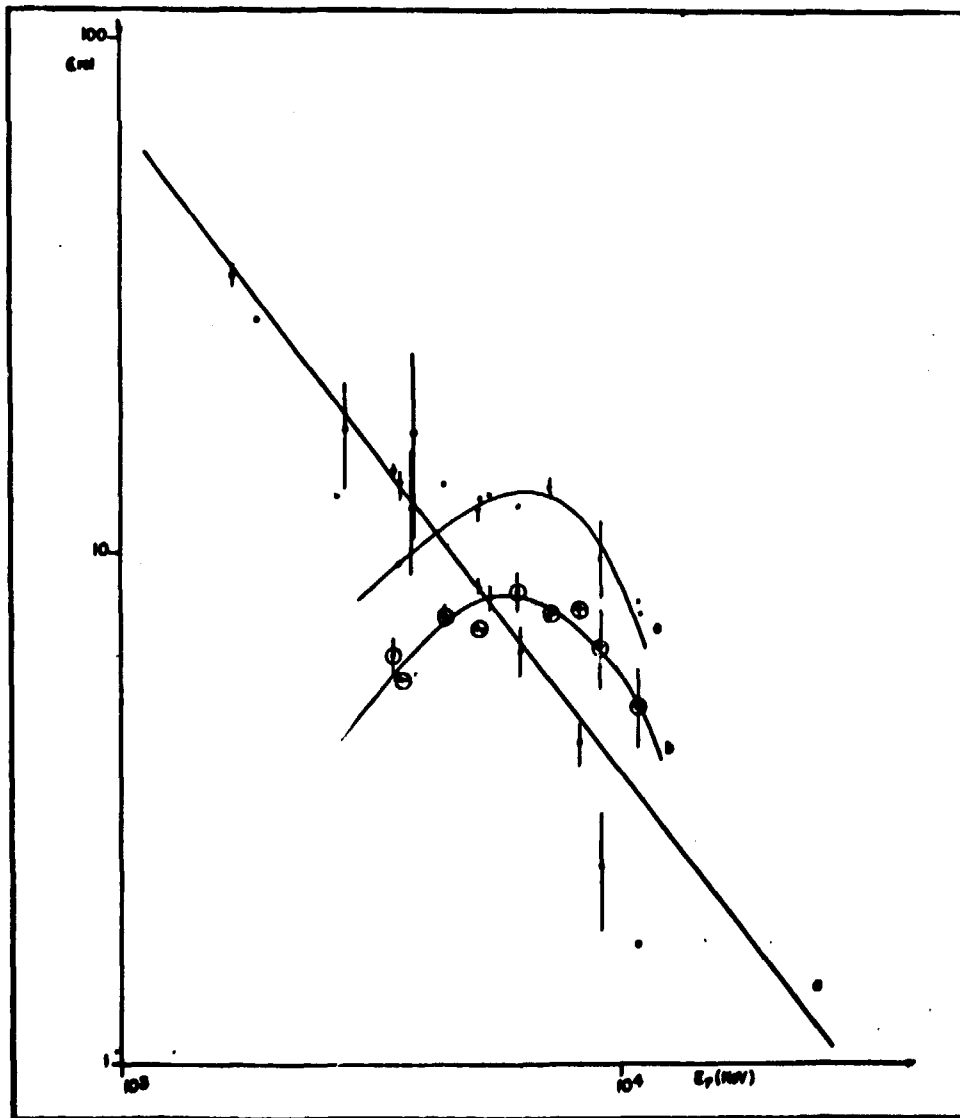


Figura 19 - Curves de Eficiência Relativa para:
a - Pico de Absorção Total
b - Pico de Primeiro Escape
c - Pico de Segundo Escape

quando são analisados vários espectros. Assim, torna-se necessário o uso de um programa de computador para a localização automática dos picos.

Na análise dos nossos espectros medidos a localização dos picos e a determinação de suas energias são feitas com o auxílio do programa de computador GAUSS V desenvolvido por Helmer e Putnam⁽¹⁹⁾. O objetivo básico do programa GAUSS V é analisar picos de um espectro resultante da interação dos raios gama com um detector de Ge(Li). O programa localiza os picos, determina as suas energias e calcula as suas áreas ajustando à forma do pico uma função gaussiana e uma reta de radiação de fundo com inclinação nula que acompanha o pico do lado de alta energia. O cálculo da área por esse método é correto sobretudo para espectros medidos com espectrômetro de pares^(21,22) pois nesse caso aparecerão somente as linhas de duplo escape e a radiação de fundo pode ser considerada, na maioria dos casos como uma reta de inclinação quase nula. Contudo as nossas amostras foram medidas com um detector de Ge(Li) e como estamos medindo energias acima de 2500 KeV a produção de pares é o processo principal de interação da radiação gama com o cristal. Assim os espectros resultantes apresentam os três picos que aparecem no processo de produção de pares – pico de absorção total, pico de primeiro escape e pico de segundo escape – e a radiação de fundo quase sempre é melhor representada por uma curva sob o pico. Por causa da alta energia existe também o problema do aparecimento no espectro do degrau Compton dificultando mais ainda a determinação da radiação de fundo.

O programa GAUSS V possui várias opções que permitem ao usuário interagir com o mesmo fornecendo informações a fim de poder determinar corretamente a área dos picos, mas são processos que acarretam uma demora muito grande à análise dos espectros.

Contudo, o programa consegue localizar com boa precisão mesmo picos de intensidade fraca com razão do sinal para a radiação de fundo (pequena) determinando tanto a sua posição no espectro medido com a sua energia. Escolhemos então esse programa para a análise dos dados já que o nosso interesse por um programa de computador refere-se à localização e identificação das linhas, sendo que o cálculo das áreas é feito manualmente.

Para a determinação das energias dos raios gama é necessário fornecer ao programa a correção para o desvio do sistema de medidas de uma relação linear ($E(x) = ax + b$) entre a energia E dos raios gama e a localização x do pico. A correção da não linearidade é incorporada ao programa sob a forma de uma tabela. É dada uma série de valores dos desvios da posição e as respectivas posições – x –. Esses valores são obtidos da curva de não linearidade determinada experimentalmente (seção III.1.1). Cada vez que o programa localiza um pico e determina a sua posição – x – é feita a correção para a não linearidade interpolando os valores da tabela de não linearidade e a energia é calculada com a nova posição.

Para calcular a energia dos raios gama dos picos observado num dado espectro o programa necessita além das posições x, dos picos e da tabela para a correção da não linearidade do sistema, informações que permitam a determinação da calibração em energia. Então, para cada espectro analisado, nós fornecemos ao programa um conjunto de energias de calibração de linhas conhecidas e as suas respectivas posições no espectro.

As energias de calibração para cada espectro são determinadas da seguinte maneira: após a medida de cada amostra é introduzido gás nitrogênio no tubo do reator e feita uma medida rápida dos gamas prontos do ^{15}N . Estas linhas servem para identificar algumas outras linhas da amostra medida – linhas do ^{239}U ou do ^{233}Th , as linhas 3684 e 4945 KeV do ^{12}C (do suporte dos alvos) e às vezes linhas das próprias impurezas. Estas energias e as suas posições aproximadas são fornecidas ao programa como o conjunto de energias de calibração a partir das quais o programa identifica os outros picos existentes no espectro. Claro está que para cada espectro é calculado um conjunto diferente de energias de calibração.

O resultado final do programa nos dá a posição nos picos no espectro, a sua energia e também a sua intensidade (mas que serve só como idéia inicial antes do cálculo manual). Na Tabela VI pode ser visto um resultado típico do programa GAUSS V para um espectro de raios gama medido com um detector de Ge(Li). Na tabela é apresentado também o conjunto de energias de calibração fornecido o programa de computador.

A eficiência do detector é considerada igual a 1 no programa porque ela é diferente para cada tipo de pico (absorção total, escape simples e escape duplo) e o programa não tem meios de identificar a origem dos picos e considera a eficiência correta. A eficiência é incorporada ao cálculo da intensidade do pico após o cálculo manual da sua área.

Pela Tabela VI observamos que no resultado final do cálculo com o programa aparece um número grande de energias entre as quais temos várias relacionadas pela diferença de 511 KeV, ou seja são as energias correspondentes aos três picos (absorção total, primeiro escape e segundo escape) mas na realidade representam uma só transição gama. Como o número de linhas é grande e são muitos espectros a analisar desenvolvemos um outro programa de computador, FESEDE (Apêndice A) que identifica as linhas separadas das outras por 511 e 1022 KeV (escape simples e duplo escape, respectivamente) facilitando-nos a determinação dos picos de absorção total que representam a energia da transição gama) permitindo assim a identificação dos elementos presentes no espectro.

III.4 – Resumo do Método Utilizado na Análise dos Espectros

Apresentamos agora um resumo das etapas seguidas para a análise dos nossos resultados:

- 1) Construção da curva de correção para a não linearidade do sistema de medida a partir do espectro medido do nitrogênio pela reação $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$.
- 2) Construção das curvas de eficiência relativa do detector de Ge(Li) a partir das intensidades medidas do nitrogênio e usando as intensidades absolutas obtidas por Bellmann⁽¹⁾.
- 3) Determinação do conjunto de energias de calibração (para cada espectro).
- 4) Localização dos picos e determinação das suas energias com o programa GAUSS V.
- 5) Determinação dos picos de absorção total, escape simples e escape duplo com o programa FESEDE.
- 6) Determinação das áreas dos picos de interesse (traçado da curva de radiação de fundo, traçado das contagens corrigidas, cálculo da área pela soma das contagens).
- 7) Cálculo da intensidade relativa dos picos (razão entre a área do pico e a eficiência relativa do detector).
- 8) Análise dos resultados quanto à determinação de impurezas em matrizes de compostos de urânio e de tório pela comparação das intensidades das linhas obtidas experimentalmente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A análise dos espectros de raios gama prontos obtidos na medida das amostras de óxido de

GAUSS4 AUGUST 1969 VERSION IBM 360/75

DATE COMPUTED 00/00/00

UJ2 * V * MN * UV 27-10-76 23H509MIN MINI INPUT -LINEAR-

1

UNWEIGHTED ENERGY CALCULATIONS

LINEARITY CORRECTION AT CHANNEL NUMBER PLUS 8.48340 02

***LINEARITY TABLE (1) TABELA DE LINEARIDADE

***EFFICIENCY TABLE (1) TABELA DE EFICIENCIA

ENERGY AND INTENSITY CALCULATIONS

ENERGY = 2.53463520 CO + 2.26365570 CC(X) + 1.72803460-06(X**2)
 ERRORS 2.73181990 01 2.75303390-C2 6.88927330-06

CALIBRATION LINES

CHANNEL	CORRECTED CHANNEL	ENERGY	CALCULATED ENERGY	DELTA E	ERROR IN INPUT ENERGY	TOTAL CALIB ERROR
880.537	1729.899	3923.763	3923.606	-0.187	0.0	1.000
945.436	1790.344	4060.500	4060.802	0.302	0.0	1.000
1105.314	1954.815	4434.797	4434.171	-0.626	0.0	1.000
1149.825	1999.347	4534.893	4535.281	0.388	0.0	1.000
1172.004	2021.535	4585.293	4585.660	0.367	0.0	1.000
1350.230	2179.816	4945.800	4945.104	-0.696	0.0	1.000
1374.726	2224.325	5045.897	5046.195	0.298	0.0	1.000
1390.840	2246.445	5096.297	5096.438	0.141	0.0	1.000

ALL LINES

CHANNEL	CORRECTED CHANNEL (E-3)	CALC ENERGY	SIGMA(E)	INTENSITY (E+8)	SIGMA(I)	NORMALIZED INTENSITY	SIGMA(I)	WIDTH	SIG(W)
66.035	915.1791000.0000	2075.636	7.9307	0.000416	0.000045	79.291	8.500	9.53	1.09
110.918	959.5411000.0000	2176.202	7.2860	0.000449	0.000052	85.721	9.957	8.44	1.05
110.978	959.6011000.0000	2176.338	7.2739	0.000271	0.000021	51.776	3.913	6.73	0.50
119.254	967.8871000.0000	2195.121	7.1619	0.000300	0.000032	68.615	6.022	6.49	0.60
119.663	968.2961000.0000	2196.045	7.1605	0.000304	0.000036	57.936	6.802	5.92	0.50
129.384	978.0281000.0000	2218.112	7.0295	0.000311	0.000041	70.847	7.877	7.97	0.99
150.581	999.2511000.0000	2266.225	6.8884	0.000370	0.000079	70.531	15.082	12.33	2.73
160.825	1009.5071000.0000	2289.477	7.2957	0.000524	0.000171	100.000	32.590	15.23	4.83
175.061	1023.7611000.0000	2321.794	6.9577	0.000448	0.000140	85.533	26.720	13.57	4.21
193.041	1041.7621000.0000	2362.604	6.4153	0.000249	0.000076	47.424	14.497	11.01	3.74
207.418	1056.1551000.0000	2395.238	5.9622	0.000301	0.000023	57.389	4.351	7.12	0.52

226.869 1075.6231000.0000 2439.380 0.000386 0.000051 73.723 7.680 10.91 1.47
 246.243 1093.0151000.0000 2478.813 0.000287 0.000078 56.760 14.922 12.77 3.51
 271.915 1120.7131000.0000 2541.623 0.000219 0.000052 41.750 9.899 7.02 1.46
 272.034 1121.4941000.0000 2543.300 0.000242 0.000030 46.149 5.814 9.57 1.24
 281.306 1130.1751000.0000 2583.075 0.000341 0.000051 65.152 9.686 4.85 1.32
 281.459 1134.2651000.0000 2583.287 0.000325 0.000033 62.051 6.245 8.29 0.92
 311.718 1163.5601000.0000 2631.574 0.000350 0.000048 66.701 16.355 12.48 2.90
 322.441 1173.6671000.0000 2682.105 0.000356 0.000051 28.818 2.433 6.28 2.49
 332.812 1164.661000.0000 2686.672 0.000360 0.000036 30.494 6.788 9.26 2.45
 343.303 1192.1621000.0000 2703.684 0.000369 0.000028 55.070 5.398 9.41 0.95
 369.745 1213.6671000.0000 2752.313 0.000179 0.000018 34.221 2.618 6.19 0.44
 379.698 1228.8161000.0000 2786.786 0.000363 0.000284 69.300 54.134 19.51 13.31
 415.322 1264.5751000.0000 2846.506 0.000173 0.000016 32.919 3.008 7.41 0.71
 445.771 1294.7541000.0000 2836.314 0.000219 0.000034 41.722 10.316 12.60 3.56
 453.417 1304.4101000.0000 2858.214 0.000356 0.000036 67.939 58.341 19.54 14.96

473.304 1322.3131000.0000 2898.823 0.000035 0.000055 6.635 0.907 4.33 0.78
 490.691 1339.7171000.0000 3038.300 0.000263 0.000034 52.258 2.663 4.35 0.17
 506.426 1353.4591000.0000 3165.448 0.000100 0.000009 19.037 1.764 6.39 0.65
 526.436 1373.4591000.0000 3114.527 0.000119 0.000013 22.639 2.357 7.43 0.72
 536.532 1355.6071000.0000 3142.355 0.000102 0.000024 19.481 4.625 9.46 0.51
 545.733 1378.8101000.0000 3172.344 0.000065 0.000010 12.346 1.907 7.76 1.14
 560.317 1405.431000.0000 3196.402 0.000114 0.000013 21.836 2.433 7.64 1.49
 576.189 1427.5021000.0000 3236.575 0.000272 0.000477 51.662 40.955 25.57 12.77
 580.228 1449.3581000.0000 3287.516 0.000691 0.000010 17.295 1.921 6.75 1.14
 611.477 1461.1171000.0000 3313.654 0.000065 0.000013 16.287 2.421 6.57 1.14
 629.740 1459.5081000.0000 3443.259 0.000102 0.000008 19.331 1.523 9.74 0.70
 645.013 1519.2411000.0000 3443.259 0.000112 0.000012 21.292 2.222 7.55 0.55
 645.013 1531.8141000.0000 3474.104 0.000115 0.000016 21.693 6.481 17.16 3.44
 715.772 1564.5591000.0000 3464.350 0.000116 0.000017 22.056 1.265 6.07 1.13
 729.964 1579.2021000.0000 3581.619 0.000132 0.000011 25.162 2.679 6.17 1.34
 743.246 1592.4981000.0000 3611.784 0.000382 0.000037 15.716 1.244 9.27 1.53
 755.730 1604.9971000.0000 3640.151 0.000392 0.000039 17.626 1.810 7.94 2.47
 775.170 1626.4231000.0000 3684.301 0.000050 0.000006 9.566 1.236 3.93 0.55
 799.692 1649.2981000.0000 3740.678 0.000055 0.000009 12.547 1.764 3.41 1.72
 825.419 1694.5441000.0000 3843.389 0.000071 0.000007 13.491 1.290 7.11 1.73
 860.537 1728.691000.0000 3823.604 0.000117 0.000008 22.386 1.549 5.79 2.34
 907.693 1757.0981000.0000 3853.254 0.000168 0.000011 32.124 7.813 17.49 2.75
 946.932 1760.3441000.0000 4060.302 0.000263 0.000016 50.098 3.119 4.33 0.19
 988.051 1818.1521000.0000 4123.521 0.000047 0.000004 8.993 0.726 0.67 0.47
 988.051 1832.2771000.0000 4155.585 0.000049 0.000009 9.257 1.749 3.62 1.82
 1075.515 1925.0911000.0000 4366.492 0.000024 0.000003 4.558 0.512 5.25 0.65
 1125.314 1954.8151000.0000 4434.171 0.000077 0.000004 14.648 0.640 5.88 0.22
 1134.346 1963.0511000.0000 4452.525 0.000047 0.000005 8.911 1.307 5.95 0.71
 1134.346 1981.7401000.0000 4454.258 0.000021 0.000009 4.076 1.720 9.17 6.54
 1149.645 1999.3671000.0000 4535.281 0.000029 0.000002 5.518 0.398 4.37 0.24

1172.004	2021.5351000.0000	4585.66C	0.4141	0.000044	0.000003	8.339	0.642	4.80	0.36
1181.371	2032.9081000.0000	4611.480	0.8023	0.000014	0.000002	2.670	0.413	4.95	0.93
1191.337	2042.8751000.0000	4634.118	C.5350	0.000024	0.000004	4.624	0.750	7.72	1.39
1201.179	2056.7231000.0000	4661.018	2.0414	0.000028	0.000011	5.322	2.158	9.32	4.6C
1203.253	2156.6311000.0000	4688.359	2.5347	0.000020	0.000004	3.777	1.620	9.98	5.30
1230.230	2179.6161000.0000	4743.104	C.3616	0.000067	0.000005	12.761	0.929	4.98	0.32
1276.726	2224.3251000.0000	4766.153	0.4501	0.000026	0.000002	4.930	0.186	5.57	0.45
1306.660	2266.651000.0000	4766.438	C.4944	0.000024	0.000013	6.643	0.511	6.61	0.66
1417.963	2267.5731000.0000	5144.629	0.6317	0.000021	0.000012	3.970	0.397	6.26	0.72
1431.010	2262.6231000.0000	5178.616	2.5679	0.000016	0.000007	3.139	1.253	9.82	4.11
1441.214	2310.641000.0000	5262.245	2.2405	0.000011	0.000004	2.024	0.701	9.35	3.41
1532.264	2381.6751000.0000	5454.589	4.5043	0.000028	0.000022	5.383	4.238	14.75	12.56
1571.738	2421.3781000.0000	5493.836	1.7834	0.000006	0.000002	1.138	0.295	6.07	2.05
1581.475	2431.1371000.0000	5515.564	1.8292	0.000010	0.000002	1.820	0.463	7.99	2.51
1599.691	2449.5371000.0000	5537.816	1.3481	0.000024	0.000012	4.668	0.441	5.01	0.52
1621.994	2471.661000.0000	5608.051	1.4351	0.000035	0.000002	6.625	0.441	5.09	0.29
1667.054	2534.7261000.0000	5765.465	2.0116	0.000036	0.000011	1.157	0.153	5.46	0.85
1727.949	2577.6701000.0000	5844.978	2.3317	0.000033	0.000021	0.764	0.115	3.75	0.88
1743.545	2591.2171000.0000	5884.312	2.3815	0.000005	0.000001	0.912	0.122	4.32	0.66
1747.519	2667.1931000.0000	6066.566	2.5466	0.000033	0.000031	0.636	0.128	4.24	1.24
1811.384	2661.0591000.0000	6038.497	3.002C	0.000004	0.000001	0.678	0.115	4.52	0.92
1856.198	2705.6721000.0000	6140.355	3.4865	0.000036	0.000031	1.123	0.213	5.75	1.35
1891.639	2741.3121000.0000	6220.912	6.1336	0.000038	0.000008	1.554	1.608	13.80	15.82
1913.343	2765.0171000.0000	6274.797	3.5936	C.000003	0.000001	0.616	0.104	4.35	0.87
1947.691	2797.3611000.0000	6344.325	4.5865	0.000004	0.000001	0.677	0.178	6.98	2.34
1967.646	2817.5611000.0000	6344.251	5.0858	0.000036	0.000003	1.204	0.585	9.44	5.59
2021.146	2870.7991000.0000	6344.251	6.3623	C.000005	0.000002	0.994	0.968	3.64	4.18
2036.317	2883.9681000.0000	6515.281	5.5912	0.000003	0.000001	0.654	0.214	3.82	2.43
2062.685	2912.3261000.0000	6559.699	5.8775	0.000007	0.000002	1.362	0.397	10.14	3.63
2062.095	2931.7301000.0000	6653.819	5.5284	0.000003	0.000000	0.486	0.086	4.26	0.90

2117.425	2967.0531000.0000	6734.135	6.5164	0.000003	0.000001	0.557	0.129	6.58	1.88
2139.495	2989.3111000.0000	6784.793	6.6956	0.000003	0.000001	0.620	0.098	5.37	-1.02
2171.450	3021.0531000.0000	6856.535	7.3549	0.000003	0.000001	0.501	0.155	6.56	2.56
2305.307	3154.6421000.0000	7161.215	9.152C	0.000024	0.000011	0.737	0.133	6.97	1.56
2342.183	3191.6961000.0000	7245.045	9.7458	0.000002	0.000000	0.506	0.079	5.17	1.65
2312.624	3362.021000.0000	7632.53C	12.7328	0.000002	0.000000	0.293	0.049	6.19	1.35
2556.224	3405.5791000.0000	7731.64C	13.5963	0.000000	0.000000	0.083	0.024	4.29	1.38
2796.426	3665.4981000.0000	8277.634	18.6429	0.000000	0.000000	0.075	0.023	4.53	1.65
2957.917	3406.7051000.0000	8644.650	22.4444	0.000000	0.000000	0.040	0.013	2.70	0.84
3037.723	3446.1221000.0000	8825.533	24.467C	0.000000	0.000000	0.041	0.012	2.79	0.88
3093.772	3462.2201000.0000	853.274	25.5337	0.000000	0.000000	0.027	0.010	1.36	0.48
3133.276	4001.5451000.0000	9088.318	27.5458	0.000000	0.000000	0.023	0.009	1.17	0.64
3183.365	4031.5451000.0000	9156.642	28.6651	0.000000	0.000000	0.034	0.024	4.71	3.94
3737.044	4583.2851000.0000	10413.818	45.9634	0.000000	0.000000	0.018	0.007	3.16	1.39

urânio e de óxido de tório aos quais foram adicionadas impurezas (cap. II.3.1) nos permita determinar a energia e a intensidade das linhas gama (picos) que aparecem nos espectros.

A reação de captura radioativa ocorre para um certo isótopo do elemento. Por exemplo, para o tório, a reação é



e para o urânio



ou seja, as linhas gama que aparecem no espectro são do isótopo ^{233}Th ou do isótopo ^{239}U .

As linhas gama das impurezas serão também provenientes de certos isótopos dos elementos presentes na amostra.

Uma vez conhecida a energia das linhas gama podemos identificar os elementos com o auxílio de tabelas (3,7,8,9,25,31,32,33,34) que apresentam os isótopos dos elementos e suas respectivas linhas gama provenientes da captura radioativa de nêutrons térmicos.

As massas dos elementos encontrados na amostra podem ser determinadas a partir da intensidade dos picos no espectro.

IV.1 – Cálculo Teórico da Massa de Impureza

A massa da impureza presente na amostra é calculada sempre em relação à massa da matriz, ou seja

$$\frac{\text{massa da impureza } (\mu\text{g})}{\text{massa de óxido de urânio (g)}} = \frac{m(X)}{m(\text{UO}_2)} \text{ (ppm)}$$

ou

$$\frac{\text{massa da impureza } (\mu\text{g})}{\text{massa de óxido de tório (g)}} = \frac{m(X)}{m(\text{ThO}_2)} \text{ (ppm)}$$

Vamos relacionar agora a razão $\frac{m(X)}{m(\text{matriz})}$ com as intensidades dos picos do espectro medido.

A intensidade de um pico é igual a área sob o pico dividida pela eficiência relativa do detector de Ge(Li). Então a área de um pico é proporcional ao número R de capturas radioativas por unidade de tempo que deram origem à transição gama que o pico representa (eq 1.5) como também depende da intensidade I desta transição, da eficiência e do detector de Ge(Li) para a respectiva energia gama (pico de absorção total, escape simples ou escape duplo), de transmissão T da transição gama para os vários absorvedores presentes no feixe colimado de raios gama que incide sobre o detector (parede de grafite do suporte de alvos (Figura 7), flange de lucite que veda o tubo do reator, filtro de polipropileno para nêutrons rápidos e filtro de carbonato de lítio para nêutrons lentos) e do tempo de medida da amostra.

$$\text{ÁREA} = R I e T t = \frac{m_i N_0}{A} \sigma \phi I e T t \quad (\text{IV.1})$$

onde

m_i = massa do isótopo

A = peso atômico do isótopo

σ = secção de choque para captura de nêutrons térmicos do isótopo

I = intensidade de transição γ do isótopo

ϵ = eficiência relativa do detector

T = transmissão para a transição γ do isótopo

ϕ = fluxo de nêutrons incidente sobre a amostra

N_o = número de Avogadro

t = tempo de medida da amostra

A partir desta expressão podemos relacionar a massa de um elemento presente na amostra diretamente com a área do pico que aparece no espectro:

$$\text{ÁREA} = m_i \left(\frac{\sigma}{A} I \epsilon T \right) N_o \phi t \quad (\text{IV.2})$$

Então a razão $\frac{m(X)}{m(\text{matriz})}$ poderá ser calculada a partir da razão das áreas dos picos do espectro considerando também os outros fatores de proporcionalidade σ , A , I , ϵ , T e que são característicos de cada isótopo. Para uma dada amostra o fluxo de nêutrons incidente e o tempo de medida são iguais para todos os elementos e como o número de Avogadro é uma constante, os fatores ϕ , N_o e t irão se cancelar quando calcularmos a razão das áreas dos dois picos, impureza e matriz. Iremos, portanto, considerar somente a relação

$$\text{ÁREA} = \alpha m_i \left(\frac{\sigma}{A} I \epsilon T \right) \quad (\text{IV.3})$$

A massa m_i do isótopo pode ser expressa em termos da massa m do elemento como

$$m_i = mf \quad (\text{IV.4})$$

onde f é a fração isotópica do respectivo isótopo.

Então a área da impureza será dada por

$$\text{ÁREA (X)} \propto \left(f \frac{\sigma}{A} I \epsilon T \right) m(X) \quad (\text{IV.5})$$

onde $m(X)$ é a massa do elemento - impureza.

Para a matriz é interessante relacionar a área do pico do isótopo com a massa da matriz, no caso óxido de urânio ou de tório. Assim teremos

$$m = \frac{\text{massa atômica do elemento}}{\text{massa molecular da matriz}} m(M) \quad (IV.6)$$

onde

$$m(M) = \text{massa da matriz (UO}_2 \text{ ou ThO}_2\text{)}.$$

Portanto,

$$\text{ÁREA (U/Th)} \propto \left(\frac{f \alpha I \epsilon T}{\text{massa molecular da matriz}} \right) \text{U/Th}^m m(M) \quad (IV.7)$$

Das eqs. IV.5 e IV.7 podemos obter então a expressão que relaciona a razão da massa da impureza sobre a massa da matriz com a razão das áreas dos picos da impureza e do urânio ou do tório:

$$\frac{\text{ÁREA (X)}}{\text{ÁREA (U/Th)}} = \frac{(f \frac{\alpha}{A} I \epsilon T)_X}{(f \alpha I \epsilon T / \text{massa molecular})_{\text{U/Th}}} \frac{m(X)}{m(M)} \quad (IV.8)$$

A partir desta equação, usando os dados nucleares encontrados nos Nuclear Data Sheets (3,7,8,9,26,31,32,33,34) e a eficiência do detector medida por nós (Figura 19) calculamos a razão das áreas $\frac{X}{\text{U/Th}}$ em função da quantidade de impureza presente na matriz $\frac{m(X)}{m(M)}$ para vários elementos.

As curvas de $\frac{X}{\text{U}}$ vs. $\frac{m(X)}{m(\text{UO}_2)}$ (ppm) e $\frac{X}{\text{Th}}$ vs. $\frac{m(X)}{m(\text{ThO}_2)}$ (ppm) são apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22.

Os cálculos foram feitos para uma massa de óxido de urânio ou de óxido de tório igual a 4 g.

Foi escolhida a transição mais intensa de cada um dos elementos e a razão das áreas foi calculada para o pico de absorção total da impureza sobre o pico de absorção total do urânio ou do tório.

Para o urânio⁽³⁾ a linha mais intensa é 4080,5 KeV do ²³⁵U.

Para o tório^(12,26) foram escolhidas as duas linhas mais intensas do ²³²Th - 3473 e 3946,4 KeV.

Peles curvas das Figuras 20, 21 e 22 podemos observar que a quantidade de impureza possível de ser detectada depende da sensibilidade relativa de detecção do elemento (Tabela IV), sendo que quanto mais alta a sensibilidade, menor quantidade de impureza podemos detectar.

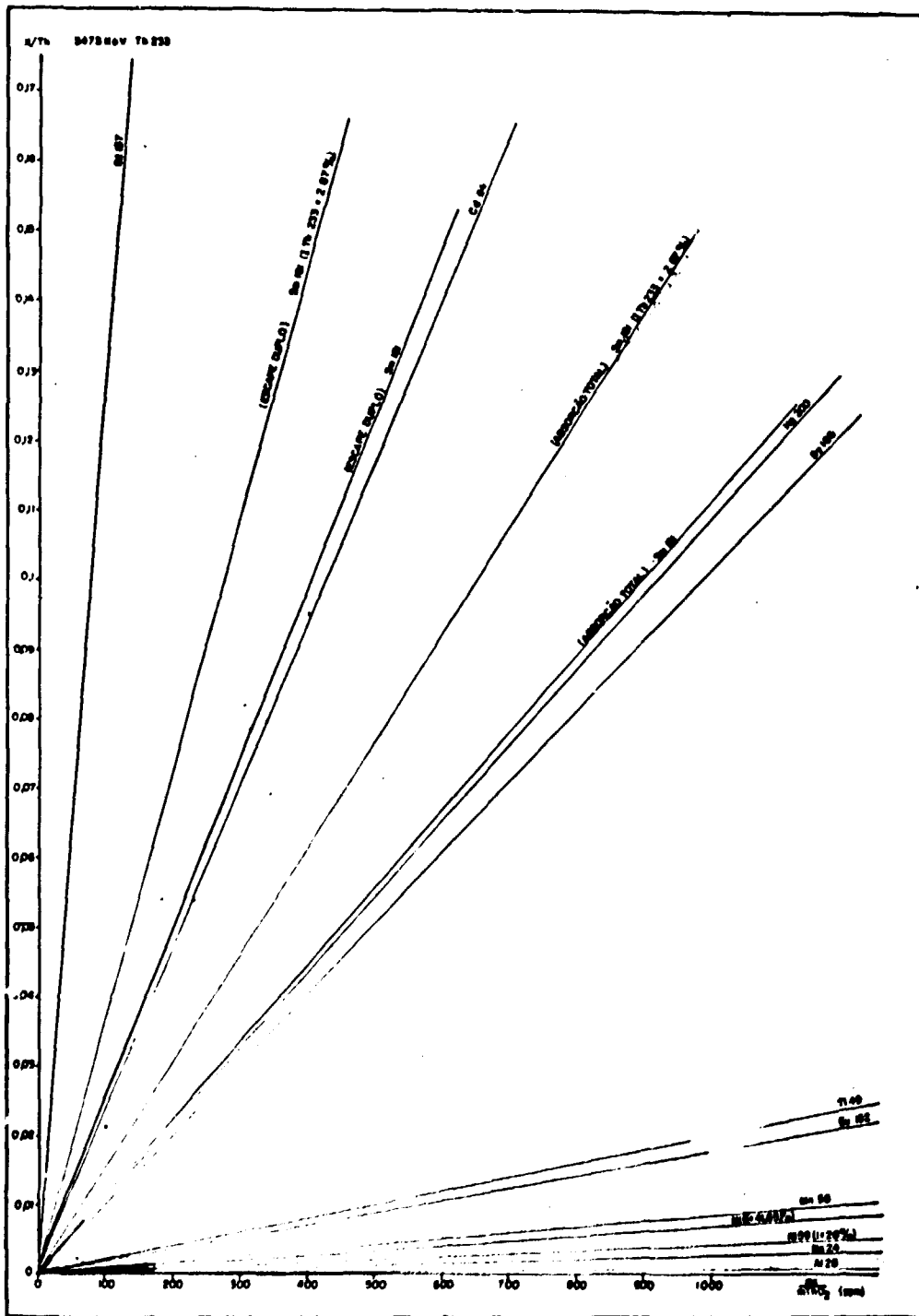


Figura 21 — Massa de Impureza em Óxido de Tório em Função da Razão das Áreas dos Picos (Transição 3473 KeV Th-233)

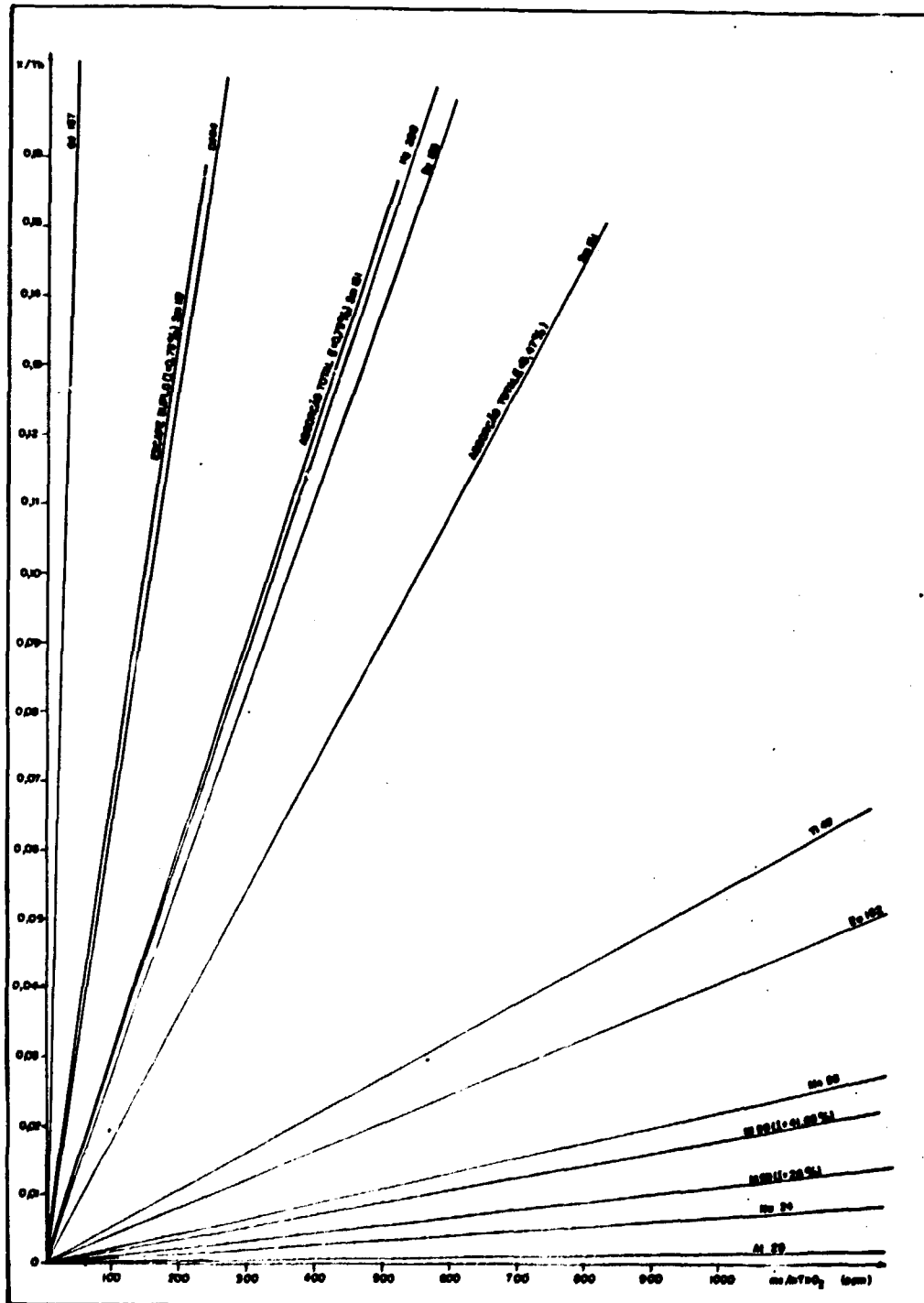


Figura 22 - Massas de Impureza em Óxido de Tório em Função da Razão das Áreas dos Picos (Transição 3046,4 KeV do Th-233)

Vemos assim por estes gráficos que as terras raras, o mercúrio e o cádmio têm maior probabilidade de detecção do que o vanádio, o ferro ou o manganês, por exemplo. Claro está que isto não significa que elementos com menor sensibilidade não possam ser detectados, pois aumentando o tempo de medida da amostra, aumenta a estatística das contagens e é possível detectar mesmo os picos fracos.

A probabilidade de detecção depende também da radiação de fundo no espectro (uma radiação de fundo baixa permite que se sobressaiam mesmo picos fracos) e do fato da matriz ser complexa ou não, pois elementos com secção de choque muito alta (como é o caso do gadolínio, por exemplo, $\sigma = 250000$ barns) podem mascarar as outras impurezas presentes na matriz.

Com o auxílio destes gráficos podemos determinar a quantidade da impureza existente nas matrizes de óxido de urânio ou de tório, a partir de cálculo das áreas dos picos que aparecem no espectro medido dos raios gama prontos de captura radioativa de nêutrons térmicos. As áreas são calculadas pelo método descrito no cap. III.1.2. A razão das áreas é introduzida nas curvas das Figuras 20, 21 e 22 e obtemos assim a razão da massa da impureza sobre a massa da matriz em microgramas por gramas (ppm).

Evidentemente, na determinação desta razão existem certas imprecisões decorrentes do fato de que o cálculo teórico das curvas foi realizado usando os dados nucleares encontrados na literatura. Estes dados, especialmente as intensidades I das transições, diferem muito de autor para autor e mesmo nas referências mais recentes^(3,25,31,32,33,34) encontram-se discrepâncias. Por exemplo, no caso do samário, Rasmussen⁽³⁴⁾ apresenta para a transição 7213 KeV a intensidade de 0,75% enquanto que no Nuclear Data Sheets⁽³³⁾ o valor para a mesma transição é de 0,47%, ou seja, um erro percentual de 37,3%.

Claro está que valores mais precisos da razão $\frac{m(X)}{m(\text{matriz})}$ obtêm-se construindo curvas experimentais de calibração, ou seja, preparam-se várias matrizes com quantidades diferentes e controladas de impurezas para cada matriz. Estes alvos são medidos, as áreas dos picos são calculadas e relacionadas com as massas conhecidas dos elementos e a partir destes valores controem-se as curvas de calibração que serão usadas posteriormente.

IV.2 – Análise dos Espectros

Os espectros das amostras medidas no nosso arranjo experimental (Tabela V – cap. II.3.1) são analisados procurando identificar os picos que aparecem nos espectros e calculando a área destes picos para determinar as massas dos elementos que compõem a amostra.

Cada espectro é primeiramente analisado com o programa de computador GAUSS V⁽¹⁹⁾. O programa localiza os picos e calcula a energia deles usando um conjunto de energias de calibração (cap. III.3). Com o auxílio dos compêndios de dados nucleares^(7,8,9,31,32,33,34) que apresentam os isótopos dos elementos e suas energias γ características, as energias dos picos são usadas para a identificação dos elementos presentes na amostra medida. O aparecimento no espectro tanto dos picos de absorção total como dos picos de escape simples e de escape duplo permite uma identificação mais precisa de um elemento, pois ele se fará presente no espectro por três linhas, cujas energias diferem uma de outra de 511 KeV.

Uma vez identificado o elemento, é calculada a área do pico e pela comparação com a área do pico característico do ^{239}U ou do ^{233}Th e com o auxílio das curvas das Figuras 20, 21 e 22 determinamos a quantidade deste elemento presente na matriz de óxido de urânio ou de óxido de tório.

Apresentaremos a seguir a análise das amostras medidas.

A faixa de energia medida para as amostras de tório foi de ~ 800 a 11500 KeV, enquanto que para as amostras de urânio foi de ~ 2900 a 10000 KeV. Nas figuras nas quais aparecem os espectros, S significa escape simples e D escape duplo. As contagens nas ordenadas são as integradas no tempo total de medida das amostras (Tabela V).

IV.2.1 – Amostra de Óxido de Tório (ThO₂)

O óxido de tório que usamos nas nossas medidas foi preparado pelos métodos de purificação de concentrados de tório⁽²³⁾ pelo Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

Este óxido é usado por nós nas outras amostras como matriz padrão a qual são adicionadas impurezas, daí a necessidade de fazermos uma análise pela técnica dos raios gama de captura radioativa e verificarmos se a matriz contém somente tório ou se há algumas impurezas inerentes a ela.

No espectro da amostra medida de ThO₂ aparecem as transições gama do ²³³Th produzido na reação ²³²Th(n,γ)⁽²⁵⁾. Entre as transições mais intensas podemos citar: 3946,4, 3473, 3448,5, 3435,4 e 3398,3 KeV que podem ser vistas na Figura 23.

Na Figura 24 aparece também uma região do espectro de linhas γ de alta energia numa faixa de 4000 a 7300 KeV. Nesta região podemos observar algumas transições γ que não pertencem ao ²³³Th (E.L.n ²³³Th = 4786,35 KeV)⁽²⁵⁾.

A energia 6749,8 KeV é característica do isótopo ¹⁵⁸Gd⁽¹⁰⁾, uma terra rara com seção de choque de captura de nêutrons igual a 250000 barns.

Esta transição γ do ¹⁵⁸Gd aparece tanto com o pico de absorção total, como com os picos de escape simples e escape duplo.

Além da transição 6749,8 KeV se fazem presentes no espectro obtido, várias outras linhas γ características do ¹⁵⁸Gd: 5902,9 e 6419,3 KeV o que nos permite afirmar que o óxido de tório que medimos contém gadolínio. As linhas 7632 e 7646 KeV do ⁵⁷Fe e a linha 7368 KeV do ²⁰⁸Pb provém do grafite do suporte de alvos.

Cálculo da Impureza de Gadolínio

A quantidade de gadolínio presente na amostra foi determinada calculando a área do pico de absorção total 6749,8 KeV do ¹⁵⁸Gd e comparando com as áreas dos picos de absorção total 3946,4 e 3473 KeV do ²³³Th. Foram escolhidas duas transições do tório para verificarmos se o cálculo da nossa área é consistente:

$$\frac{\text{ÁREA } 6749,8 \text{ KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{693 \pm 56}{3617 \pm 238} = 0,1916 \pm 0,0200$$

Pela curva da Figura 22 esta razão das áreas corresponde a (53 ± 5) ppm de gadolínio ($\mu\text{gGd/gThO}_2$)

$$\frac{\text{ÁREA } 6749,8 \text{ KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA } 3473 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{693 \pm 56}{10688 \pm 341} = 0,0650 \pm 0,0056$$

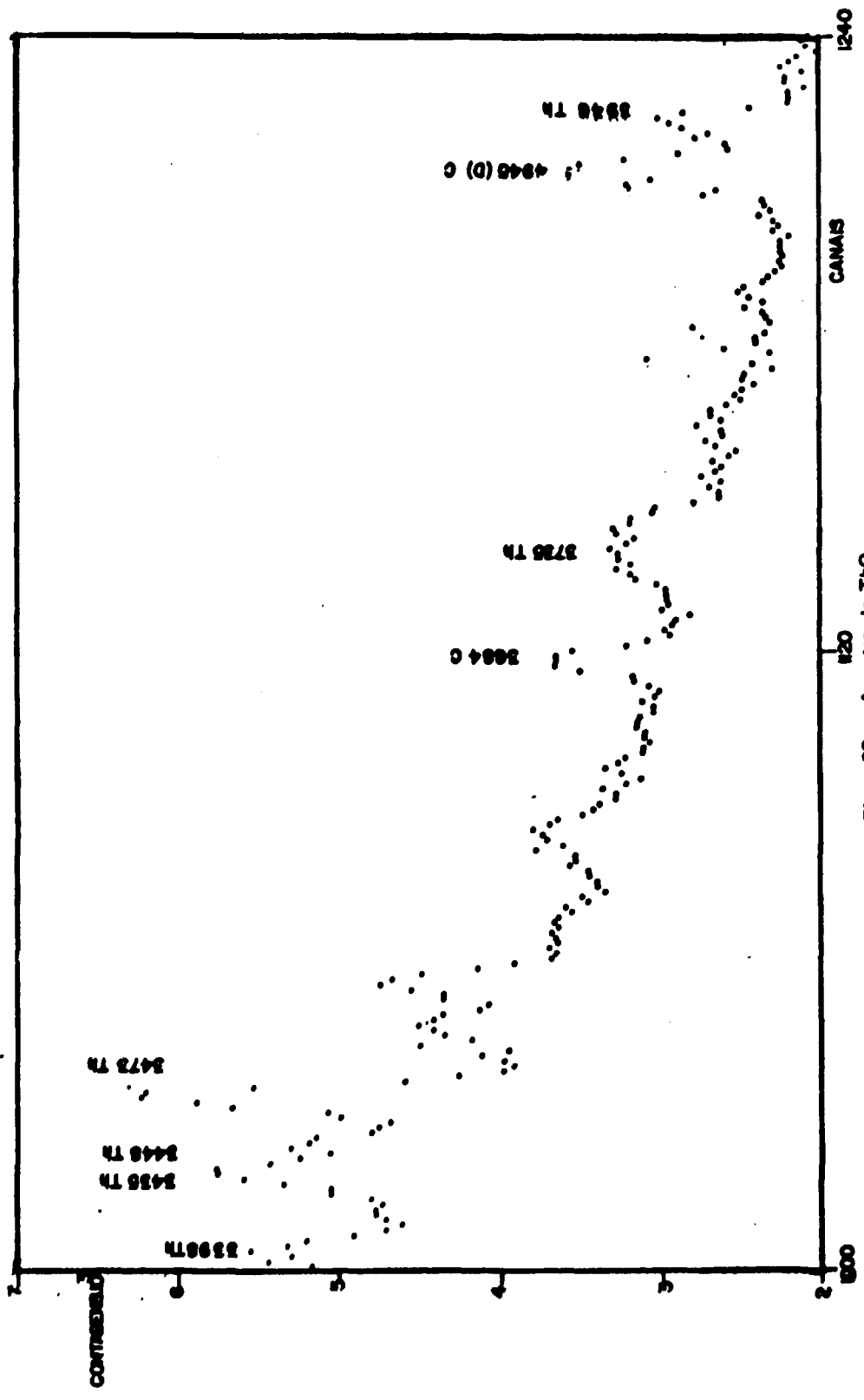


Figure 23 - Amostra de ThO₂ (Energia dada em KeV)

Pela curva da Figura 21 esta razão das áreas corresponde a (50 ± 5) ppm de gadolínio ($\mu\text{gGd/gThO}_2$).

Podemos então concluir que a amostra de óxido de tório que medimos contém, em média, $(51,5 \pm 3,5)$ μg de Gd por g de ThO_2 .

A transição 7213 KeV que também aparece no espectro da amostra de óxido de tório (Figura 24) poderia ser uma energia característica do ^{151}Sm ou do ^{156}Gd . Contudo, se fosse o isótopo ^{156}Gd , deveriam aparecer outras transições mais intensas o que não acontece ($I_\gamma 7213 = 0,03\%$, $I_\gamma 7283 = 0,4\%$)⁽¹⁰⁾ enquanto que aparecem outras linhas do ^{151}Sm (o primeiro e o segundo escapes da transição de 5532,8 KeV). Posteriormente medimos uma amostra de óxido de tório, à qual adicionamos gadolínio e a área do pico 7213 KeV não aumentou, o que reforça a hipótese de que a transição não pertence ao gadolínio.

Cálculo da Impureza de Samário

A quantidade de samário presente na amostra foi determinada calculando a área do pico de segundo escape da transição 7213 KeV do ^{151}Sm , com energia igual a 6191 KeV. Escolhemos o pico de segundo escape porque sendo a intensidade da linha 7213 do ^{151}Sm pequena (0,75%), o pico de absorção total aparece com pouca intensidade e o cálculo da área estaria sujeita a erros decorrentes de dificuldade de traçar uma curva de radiação de fundo precisa enquanto que o pico de segundo escape é mais intenso porque em altas energias o processo de produção de pares tem maior probabilidade de ocorrer.

No caso do tório as energias escolhidas para o cálculo da área foram as mesmas que para o gadolínio.

$$\frac{\text{ÁREA 6191 KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 3946,4 KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{523 \pm 73}{3617 \pm 238} = 0,1451 \pm 0,0223$$

Pela curva da Figura 22 esta razão corresponde a (212 ± 33) ppm de samário ($\mu\text{g samário/g de ThO}_2$).

$$\frac{\text{ÁREA 6191 KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 3473 KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{525 \pm 73}{10668 \pm 341} = 0,0492 \pm 0,0070$$

Pela curva da Figura 21 esta razão corresponde a (198 ± 28) ppm de samário ($\mu\text{g samário/g ThO}_2$).

Esta amostra de óxido de tório contém portanto, em média, (205 ± 22) μg de samário por g de ThO_2 .

Em resumo, a análise do espectro da amostra de óxido de tório que será usada como matriz, revelou a existência de impurezas de gadolínio e de samário, terras raras que não são permitidas num material nuclear que servirá de combustível a um reator.

IV.2.2 – Amostra de Óxido de Tório com Titânio ($\text{ThO}_2 + \text{Ti}$)

— O titânio* foi adicionado ao óxido de tório porque as duas linhas mais intensas do ^{49}Ti têm
 (*) Titânio puro, ~ 98,5% da Fluke A. G.

energia igual a 6753 e 6413 KeV, portanto muito próximas das transições do ^{158}Gd 6749,8 e 6419,3 KeV e inicialmente pensamos que a impureza existente no ThO_2 fosse titânio. Assim, o titânio introduzido propositalmente deveria aumentar a área do pico medido. Analisando porém o espectro da amostra de óxido de tório com 1,5 mg de titânio verificamos que a linha do titânio aparece ao lado da linha do gadolínio (Figura 26) comprovando que a impureza do ThO_2 não é titânio.

Cálculo das Impurezas de Gadolínio e Samário

A quantidade de gadolínio nesta amostra não pode ser determinada porque as linhas do titânio e do gadolínio se superpõem e a área do pico representa uma soma das duas linhas, não podendo ser calculada corretamente. Como a quantidade de gadolínio presente na amostra é pequena aparecem somente as transições mais intensas do ^{158}Gd – 6749,8, 6419,3 e 5902,9 KeV, todas elas coincidindo com as linhas 6753 e 6413 KeV do ^{49}Ti .

A impureza de samário se faz presente também nesta amostra (Figura 26). A quantidade de samário foi determinada pela razão da área do pico de duplo escape da transição 7213 KeV pela área das transições 3473 e 3946,4 KeV do ^{233}Th (Figura 25).

$$\frac{\text{ÁREA 6191 KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 3946,4 KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{504 \pm 78}{3538 \pm 227} = 0,1425 \pm 0,0239$$

Pela curva da Figura 22 esta razão corresponde a (208 ± 35) ppm de samário (μg samário/g ThO_2)

$$\frac{\text{ÁREA 6191 KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 3473 KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{504 \pm 78}{10348 \pm 333} = 0,0487 \pm 0,0077$$

Pela curva da Figura 21 esta razão corresponde a (196 ± 31) ppm de samário (μg /samário/g ThO_2).

A amostra de óxido de tório com 1,5 mg de Titânio contém em média (202 ± 23) microgramas de samário por grama de óxido de tório, resultado este bem consistente com a quantidade encontrada na amostra que continha somente óxido de tório (cap. IV.2.2).

IV.2.3 – Amostra de Óxido de Tório com Níquel e Mercúrio ($\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$)

Nesta amostra foram colocadas propositalmente impurezas de níquel (sob a forma de óxido de níquel) e de mercúrio (sob forma de óxido de mercúrio). Foram misturadas 805 ppm de níquel (μg níquel/g ThO_2) e 774 ppm de mercúrio (μg mercúrio/g ThO_2).

Pelas curvas das Figuras 21 e 22 observamos que a sensibilidade relativa de detecção do mercúrio é muito maior que a do níquel. Isto pode ser visto também pela Tabela IV.

$$S_{\text{Ni}} = 2,31 \times 10^{-2} \text{ para a transição } \gamma \text{ mais intensa 8999 KeV do } ^{63}\text{Ni}.$$

$$S_{\text{Hg}} = 2,64 \times 10^{-1} \text{ para a transição } \gamma \text{ mais intensa 5967,4 KeV do } ^{200}\text{Hg}.$$

Esta diferença faz-se presente também na amostra medida, pois para o níquel só são detectadas

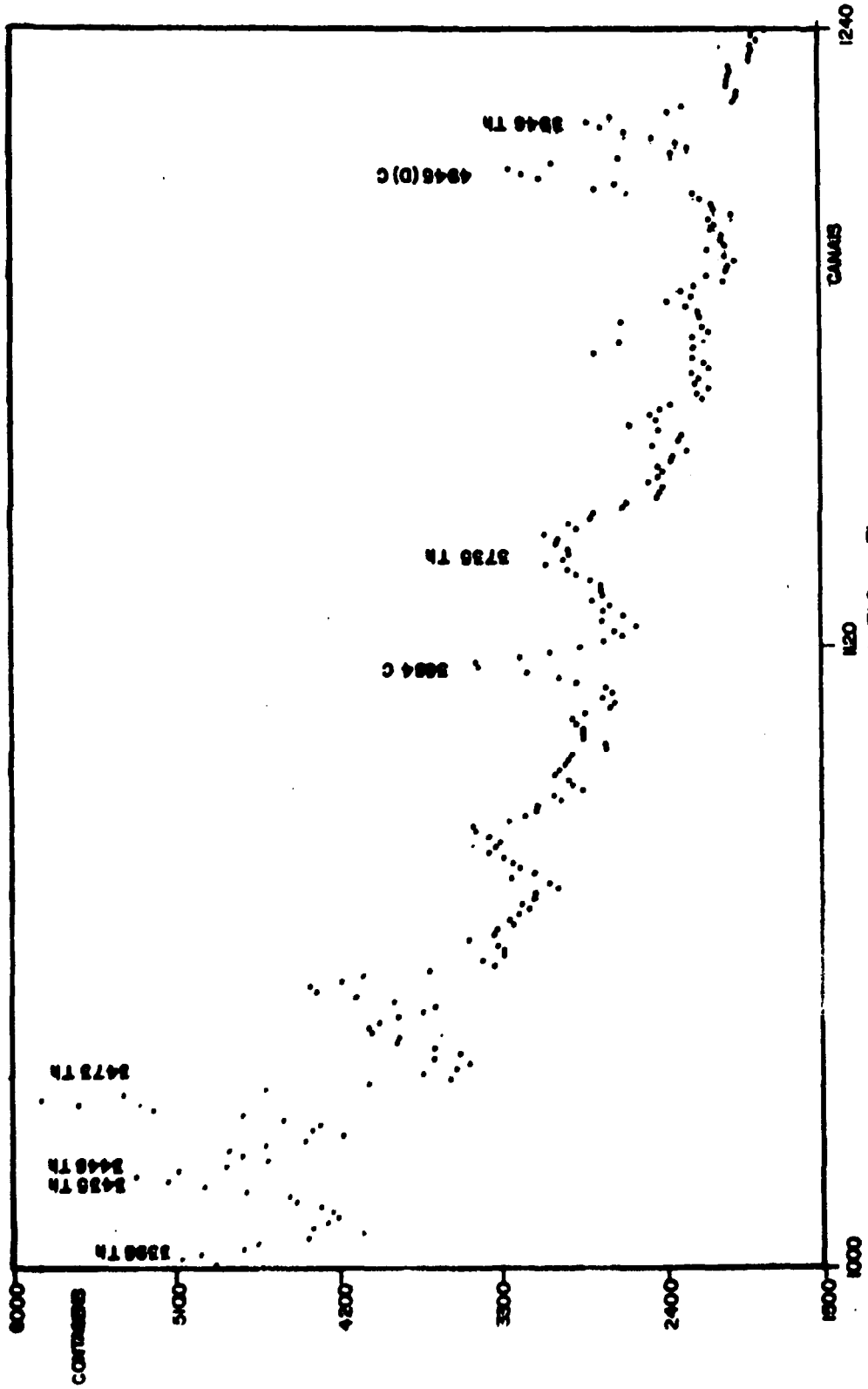


Figura 25 -- Amostra de ThO₂ + Ti
(Energia dada em KeV)

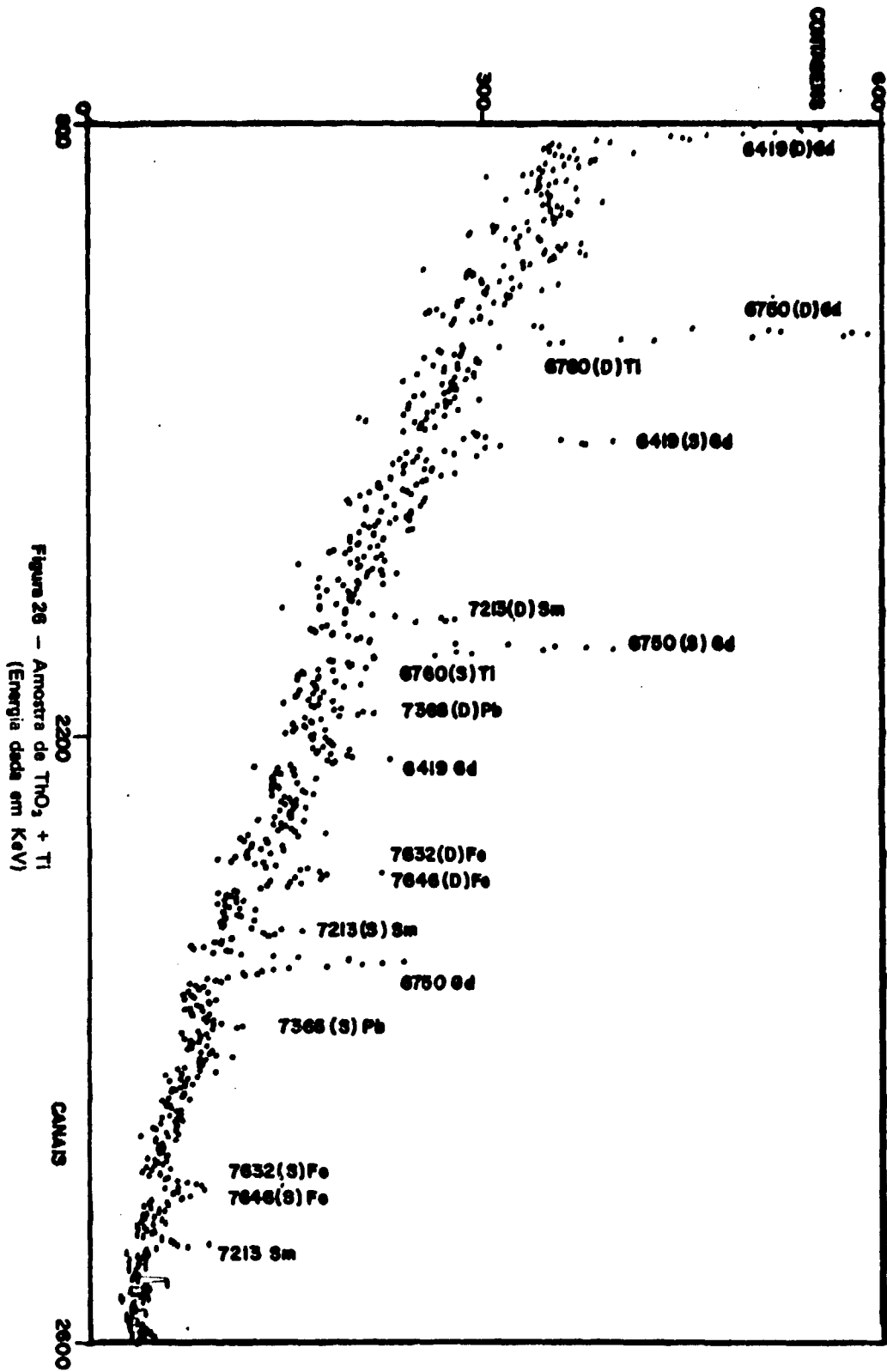


Figura 26 - Amostra de ThO₂ + Ti
 (Energia dada em KeV)

as duas linhas γ mais intensas (com pico de absorção total, primeiro e segundo escapes) 8999 e 8533 KeV (Figura 29).

Para o mercúrio a linha mais intensa é 5967,4 KeV com $I_\gamma = 13,9\%$. Contudo, como a sensibilidade dele é maior, conseguimos detectar transições mais fracas (Figuras 27, 28a e 28b).

Na Tabela VII apresentamos as transições identificadas no espectro e as suas respectivas intensidades gama e sensibilidades relativas de detecção.

As sensibilidades relativas foram calculadas com as intensidades $\gamma/100$ capturas dadas por Rasmussen⁽³⁴⁾ para podermos comparar com as dos outros elementos da Tabela IV apesar de existirem dados compilados mais recentes no Nuclear Data Sheets⁽³¹⁾.

Tabela VII

Transições do ^{200}Hg Identificadas na Amostra de $\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$
com as Suas Sensibilidades Relativas de Detecção

E_γ (KeV)	$I_\gamma (\gamma/S) 100$ capturas	$S = I \frac{\sigma}{A} f$
6458,3	5,98	$1,02 \times 10^{-1}$
6397,7	0,84	$1,43 \times 10^{-2}$
6310,3	1,08	$1,84 \times 10^{-2}$
5967,4	15,52	$2,64 \times 10^{-1}$
5658,5	6,63	$1,13 \times 10^{-1}$
5388,3	4,08	$6,94 \times 10^{-2}$
5050,2	5,35	$9,1 \times 10^{-2}$
4842,2	5,24	$8,91 \times 10^{-2}$
4759	2,64	$4,49 \times 10^{-2}$
4739,2	6,81	$1,16 \times 10^{-1}$
4675,5	3,08	$5,24 \times 10^{-2}$
4373	1,01	$5,49 \times 10^{-2}$
3289	3,23	$1,84 \times 10^{-2}$

Comparando os dados da Tabela VII com os dados da Tabela IV podemos afirmar que mesmo elementos cuja sensibilidade relativa para a transição γ mais intensa é mais baixa que a do ^{200}Hg para a energia 5967,4 KeV podem ser detectados no nosso arranjo, pois a sensibilidade relativa deles é da ordem daquela das outras transições γ do ^{200}Hg e que foram facilmente detectadas. Exemplos são o titânio (na amostra de $\text{ThO}_2 + \text{Ti}$), o vanádio, o manganês e o disprósio (detectados na amostra de $\text{UO}_2 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$), o ferro (detectado nas amostras de $\text{UO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), o níquel, o samário (detectado na amostra de ThO_2 e na amostra de $\text{UO}_2 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) e o európio (na amostra de $\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3$).

Cálculo das Massas das Impurezas

As quantidades de níquel e de mercúrio colocadas dentro da amostra foram calculadas pela

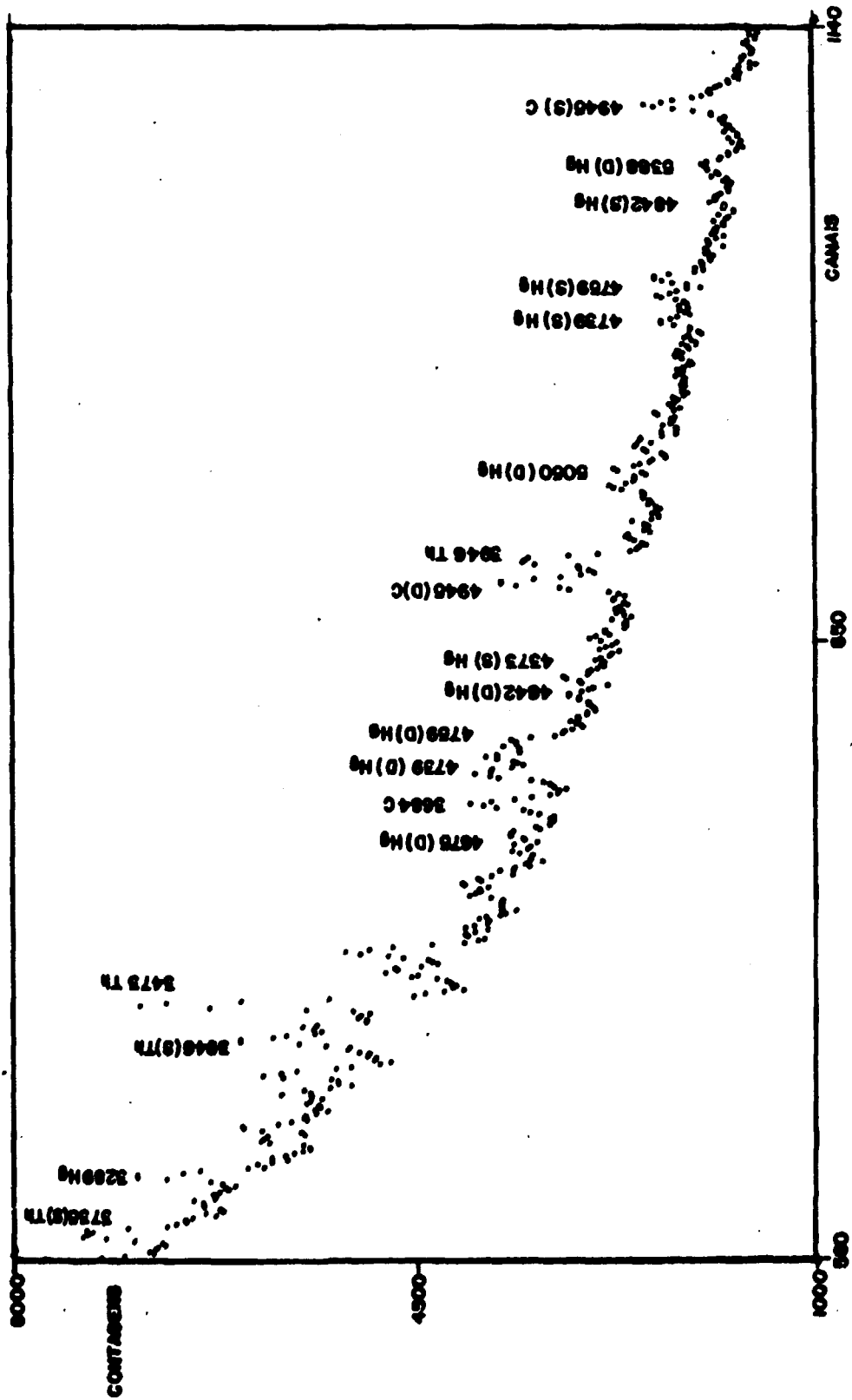


Figura 27 - Amostra de ThO_2 + NiO + HgO
(Energia dada em KeV)

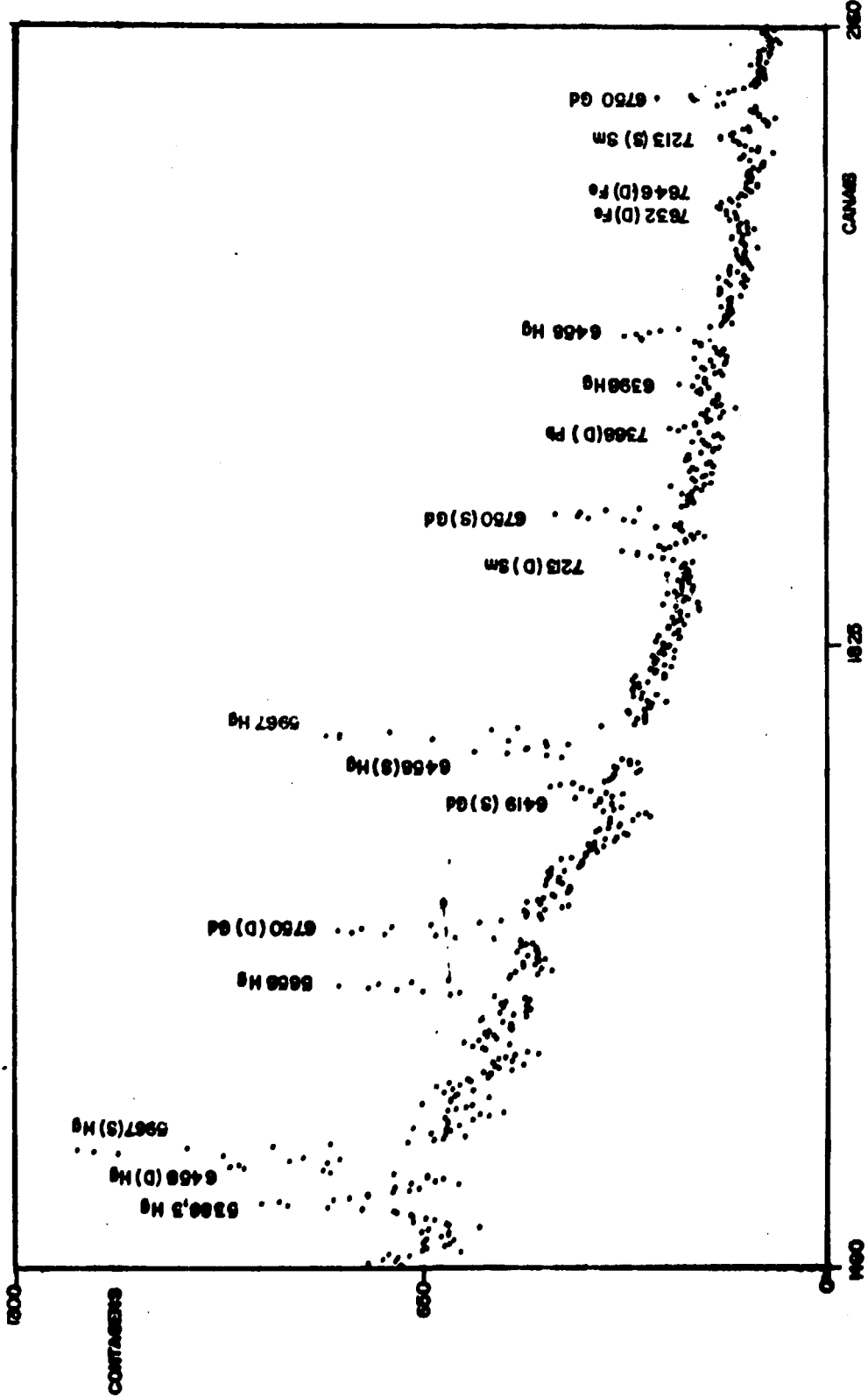


Figura 28a -- Amostra ThO₂ + NiO + H₂O
(Energias dadas em KeV)

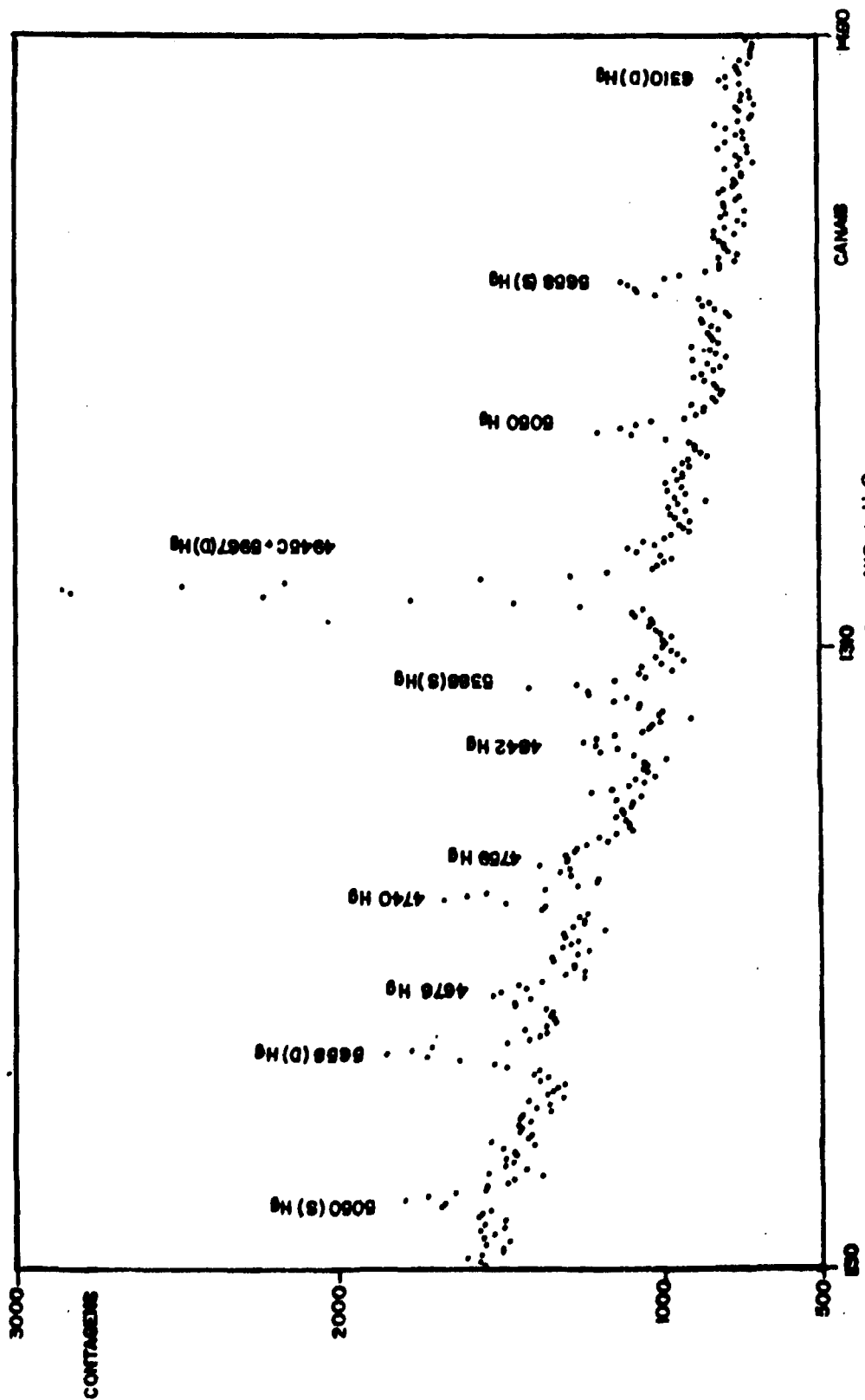


Figura 28b - Amostra de ThO₂ + NiO + HgO
(Energias dadas em KeV)

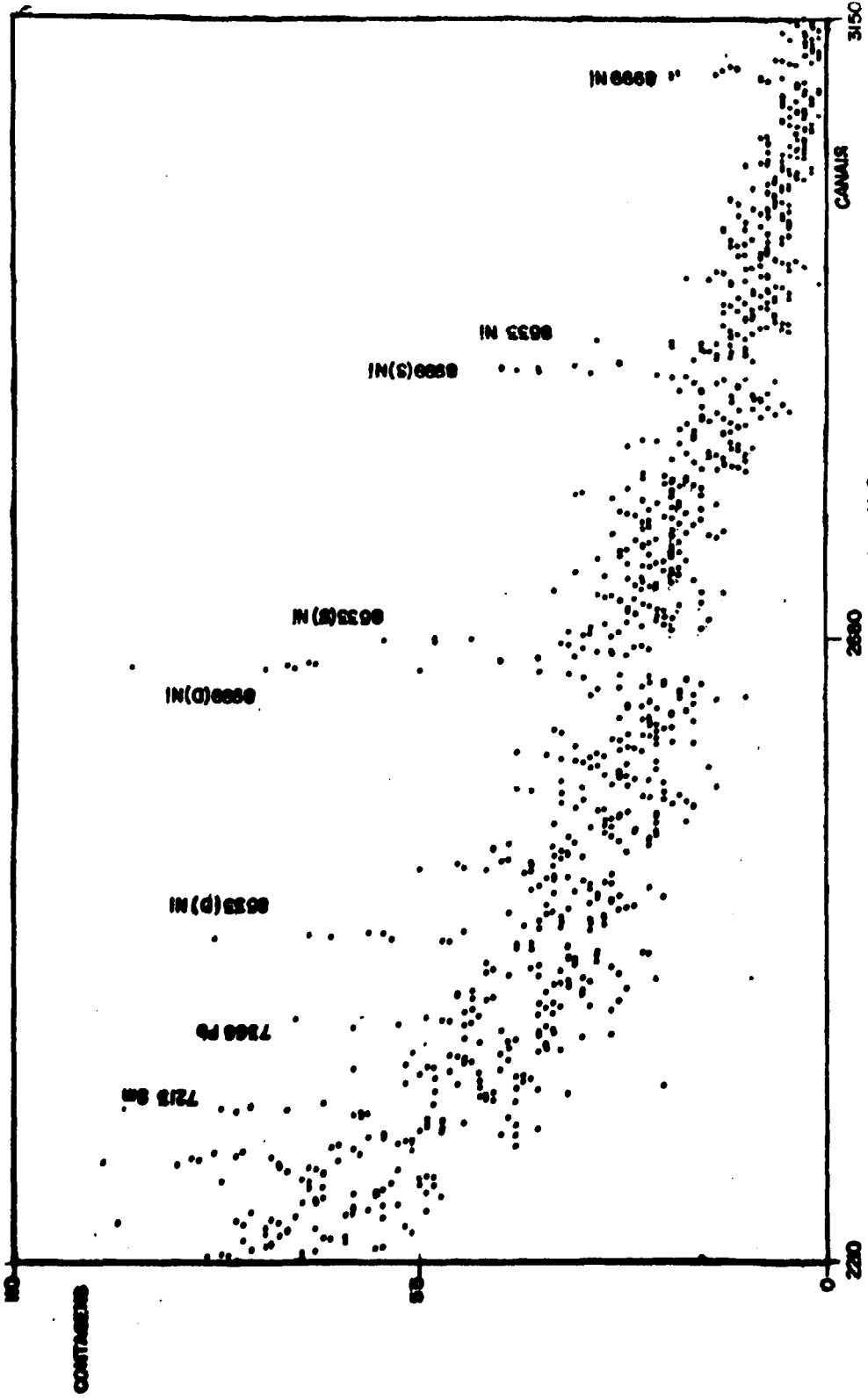


Figura 20 - Amostra de ThO₂ + NiO + HgO
(Energias dadas em KeV)

razão das áreas das transições mais intensas do ^{59}Ni e do ^{200}Hg para as áreas das transições 3473 e 3946,4 KeV do ^{233}Th .

$$\frac{\text{ÁREA } 8999 \text{ KeV } ^{59}\text{Ni}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{142 \pm 15}{7119 \pm 329} = 0,0199 \pm 0,0023$$

Pelas curvas da Figura 22 a razão corresponde a uma massa de (1105 \pm 127) ppm de níquel ($\mu\text{g Ni/g ThO}_2$) enquanto que a quantidade colocada foi de 805 ppm, o que dá um erro percentual de 37,3% em relação à massa colocada.

$$\frac{\text{ÁREA } 8999 \text{ KeV } ^{59}\text{Ni}}{\text{ÁREA } 3473 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{142 \pm 15}{12434 \pm 385} = 0,0114 \pm 0,0013$$

resultado este que pelas curvas da Figura 21 corresponde a uma massa de (1194 \pm 136) ppm de níquel ($\mu\text{g Ni/g ThO}_2$). O erro percentual neste caso, em relação à massa colocada, é de 48,3%.

$$\frac{\text{ÁREA } 5967,4 \text{ KeV}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{2834 \pm 108}{7119 \pm 329} = 0,3981 \pm 0,0238$$

Pela curva do gráfico da Figura 22 esta razão corresponde a uma massa de (137 \pm 79) ppm enquanto que a quantidade colocada foi de 774 ppm, o que significa um erro percentual de 71,4% em relação à massa colocada.

$$\frac{\text{ÁREA } 5967,4 \text{ KeV } ^{200}\text{Hg}}{\text{ÁREA } 3473 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{2834 \pm 108}{12434 \pm 385} = 0,2279 \pm 0,0112$$

que corresponde, pela Figura 21, a uma massa de (1436 \pm 70) ppm com um erro percentual de 85,5% em relação à massa colocada.

Vemos assim que para esta amostra para as duas impurezas colocadas as quantidades calculadas diferem das colocadas. Isto poderia ser explicado por vários fatores: o cálculo da área dos picos está incorreto, os dados nucleares usados (apesar de compilados recentemente) não são corretos (para o níquel, por exemplo, há autores⁽³⁴⁾ que dão a intensidade da transição 8999 KeV igual a 41,65 γ 's/100 capturas, enquanto outros⁽⁷⁾ dão o valor 26 γ 's/100 capturas) ou mesmo o erro foi cometido na pesagem das quantidades de impurezas ou de tório colocadas dentro da amostra.

Cálculo das impurezas de Gadolínio e Samário

As impurezas de gadolínio e samário aparecem também nesta amostra (Figuras 28a,b e 29). Para o cálculo das quantidades de impureza presente no óxido de tório foram obtidos os seguintes valores:

$$\frac{\text{ÁREA } 6749,8 \text{ KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = 0,1166 \pm 0,0076$$

o que corresponde (da curva da Figura 22) a (32 \pm 2) ppm de gadolínio ($\mu\text{g Gd/g ThO}_2$)

$$\frac{\text{ÁREA } 6749,8 \text{ KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA } 3473 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = 0,0662 \pm 0,0048$$

o que corresponde (Figura 21) a (51 ± 4) ppm de gadolínio ($\mu\text{g Gd/g ThO}_2$).

Em média, a quantidade de gadolínio presente na amostra de $\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$ é igual a $(41,5 \pm 2,2)$ ppm – μg de gadolínio/g de óxido de tório, resultado com mesma ordem de grandeza apresentada nas amostras analisadas anteriormente (cap. IV.2.1).

Para o pico de segundo escape da transição 7213 KeV do ^{151}Sm temos

$$\frac{\text{ÁREA } 6191 \text{ KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{607 \pm 89}{7119 \pm 329} = 0,0853 \pm 0,013$$

o que corresponde (Figura 22) a (125 ± 19) ppm de samário ($\mu\text{g Sm/g ThO}_2$).

$$\frac{\text{ÁREA } 6191 \text{ KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA } 3473 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{607 \pm 89}{12434 \pm 385} = 0,0488 \pm 0,0072$$

o que corresponde (Figura 21) a (196 ± 67) ppm de samário ($\mu\text{g Sm/g ThO}_2$).

Em média, a quantidade de samário presente na amostra de $\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$ é igual a $(160,5 \pm 34,8)$ ppm – μg de samário/g de óxido de tório, resultado este da mesma ordem de grandeza que os calculados para as outras amostras (cap. IV.2.1. e 2.2.).

IV.2.4 – Amostra de Óxido de Tório com Gadolínio, Níquel e Mercúrio ($\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{HgO}$)

Nesta amostra foram introduzidas, propositalmente, as seguintes impurezas: 635 ppm de gadolínio – $\mu\text{g Gd/g ThO}_2$ – sob forma de óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , 690 ppm de níquel – $\mu\text{g Ni/g ThO}_2$ – sob forma de óxido de níquel, NiO e 716 ppm de mercúrio – $\mu\text{g Hg/g ThO}_2$ – sob forma de óxido de mercúrio, HgO .

O espectro de linhas gama desta amostra pode ser visto nas Figuras 30, 31a, 31b e 32. Comparando esta amostra com aquela que continha somente níquel e mercúrio (Figuras 27, 28a,b e 29) observamos que a presença de um material com alta secção de choque (e portanto sensibilidade relativa de detecção grande) dificulta a detecção de outras impurezas. Na amostra anterior havíamos identificado várias linhas do mercúrio, algumas bastante fracas (Tabela VII). Na amostra que contém também o gadolínio só conseguimos detectar três transições do mercúrio: 4739,2, 5966,9 e 6457,8 KeV porque a presença do gadolínio aumenta a radiação de fundo da própria amostra dificultando o aparecimento das outras impurezas (apesar das quantidades das impurezas e da matriz) – Tabela V – serem praticamente iguais). Outras linhas do mercúrio possuem energias iguais a algumas linhas do gadolínio e sobrepõem-se a estas. Por exemplo, as transições 5660 KeV do ^{158}Gd e 5658,1 do ^{200}Hg , ou a transição 5388,3 KeV do ^{200}Hg com o pico de escape simples da transição 5902,9 KeV do ^{158}Gd .

No caso do níquel não há superposição de linhas do ^{59}Ni com linhas do ^{158}Gd porque as transições mais intensas do ^{59}Ni têm energias altas (8999 e 8533 KeV) e a transição mais alta do ^{158}Gd é 6913,2 KeV. Contudo, o alto nível da radiação de fundo (como pode ser visto na Figura 32) dificulta o aparecimento dessas linhas quando na amostra anterior (Figura 29) elas eram detectadas com maior facilidade.

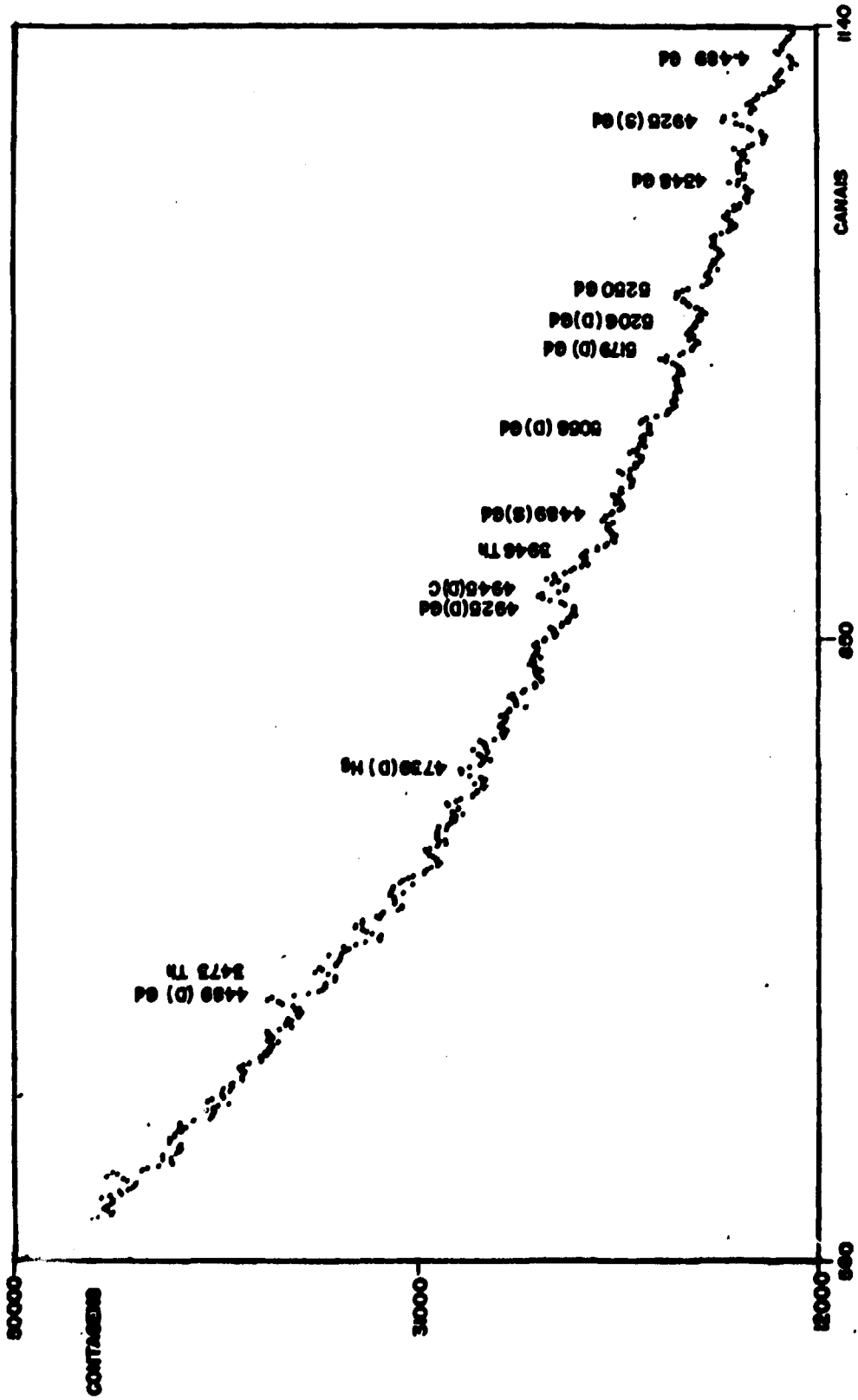


Figura 30 - Amostra de ThO₂ + Gd₂O₃ + NiO + HgO (Energias dadas em KeV)

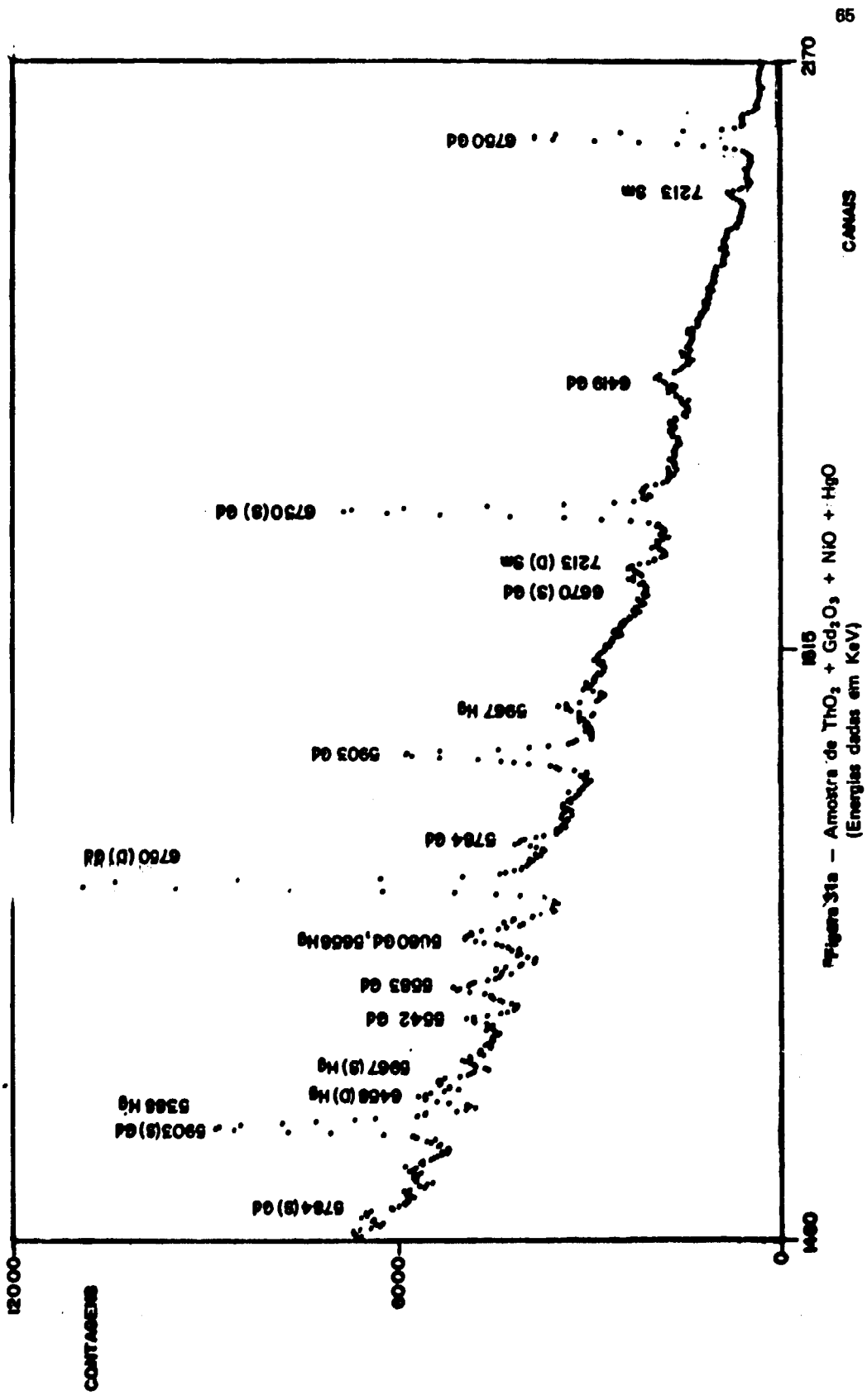


Figura 31a - Amostra de $\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{HgO}$
(Energias dadas em KeV)

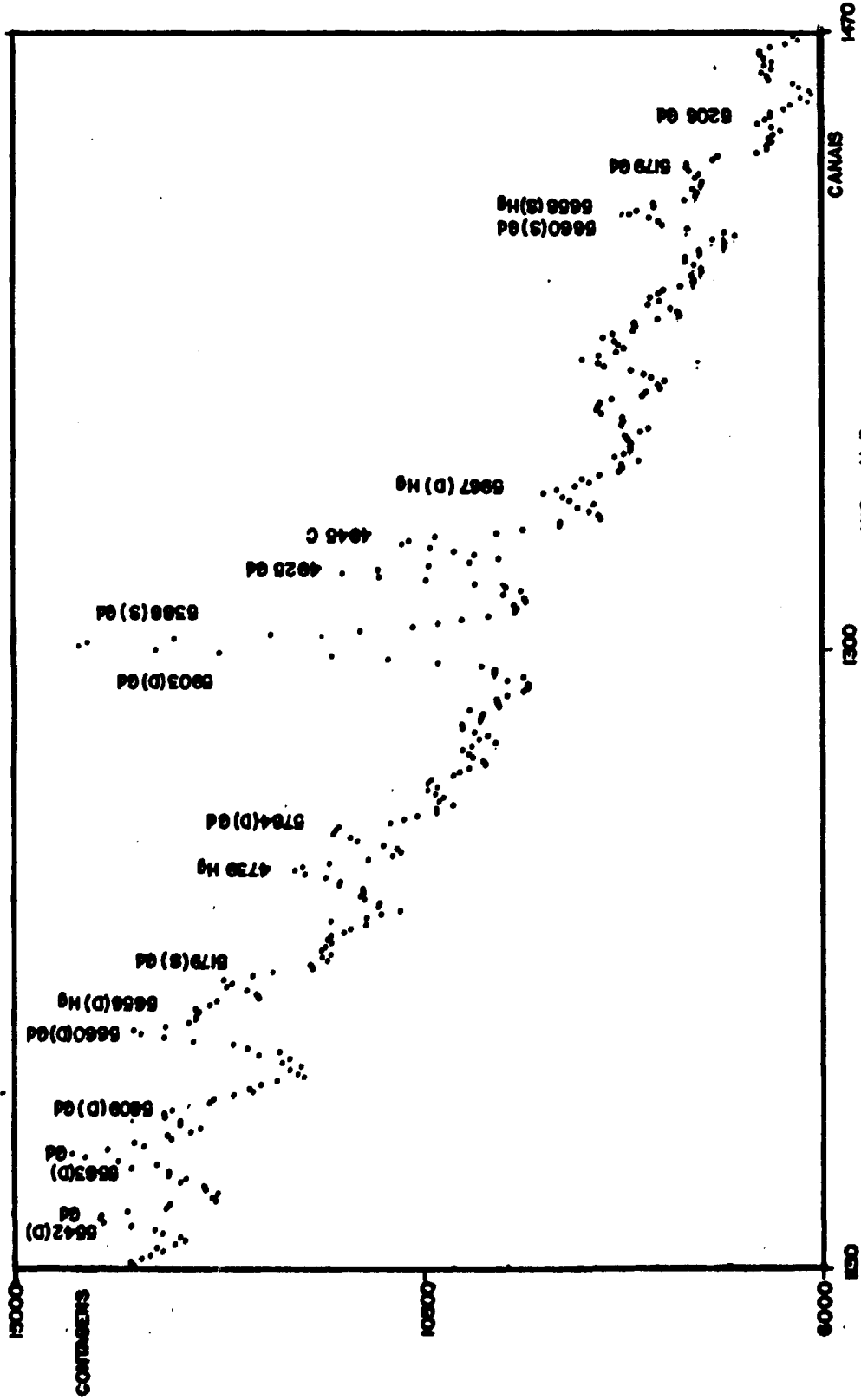


Figure 31b -- Amostra de $\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{HgO}$
(Energias dadas em KeV)

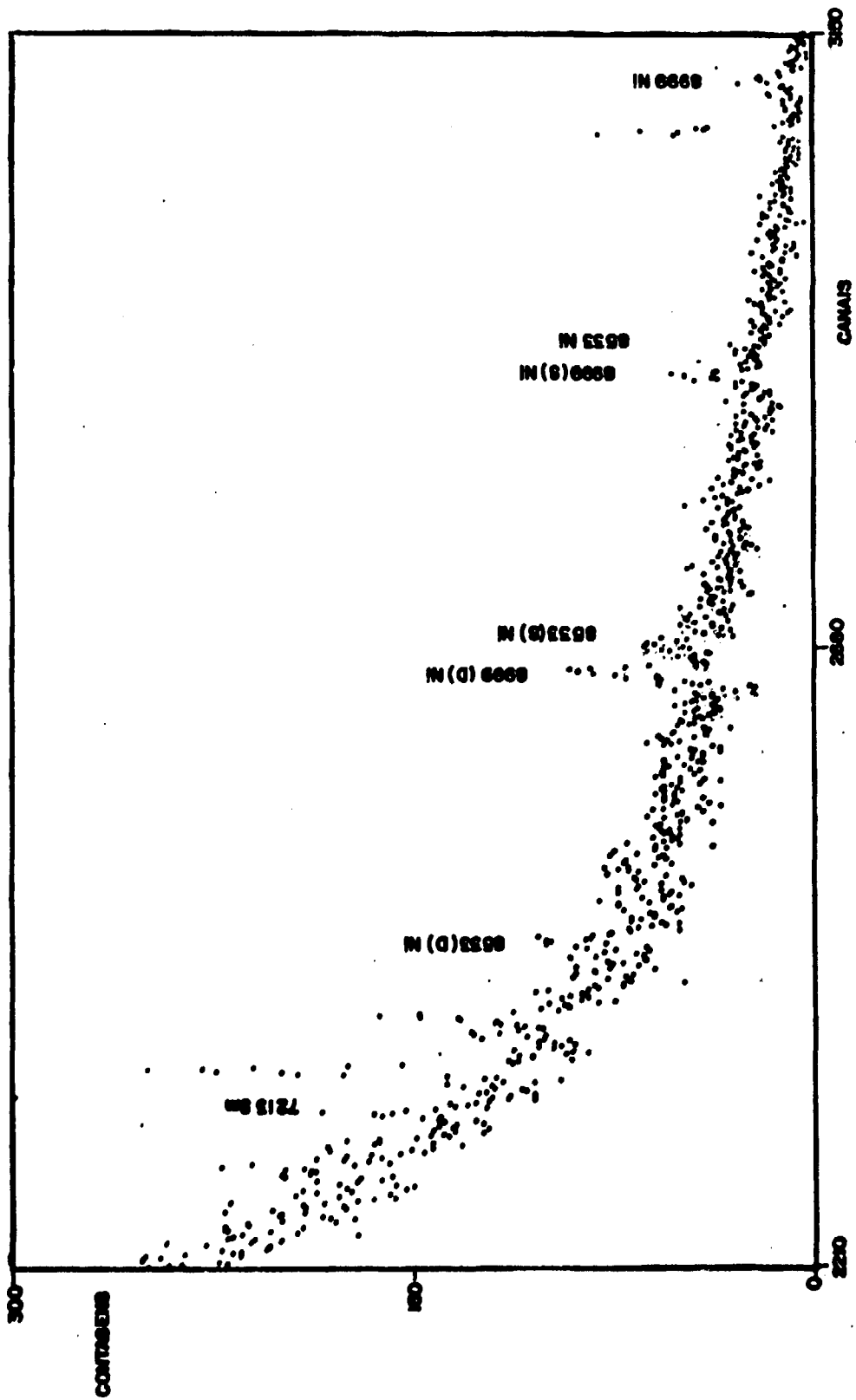


Figura 32 -- Amostra de $\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{HgO}$
(Energias dadas em KeV)

As transições do tório também são prejudicadas pelo alto nível da radiação de fundo causada pelo gadolínio (ver Figuras 27 e 30). A transição 3473 KeV do ^{233}Th coincide com o pico do primeiro escape da transição 3990,5 KeV do ^{158}Gd e com o pico do segundo escape da transição 4488,8 KeV do ^{158}Gd . Assim, a área calculada deste pico será a soma de três diferentes intensidades não podendo portanto, ser usada no cálculo da razão das massas. Para este cálculo será usada apenas a transição 3946,4 KeV do ^{233}Th (Figura 30).

As linhas do gadolínio são detectadas com facilidade, sendo observada não apenas a mais intensa (6749,8 KeV – 1,32 γ 's/100 capturas) como algumas outras, como podemos ver na Tabela VIII. As sensibilidades relativas foram calculadas com os dados nucleares de Rasmussen⁽³⁴⁾.

Tabela VIII

Transições do ^{158}Gd Identificadas na Amostra de $\text{ThO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{HgO}$ com as Suas Sensibilidades Relativas de Detecção

E_γ (KeV)	I_γ (γ 's/100 capturas)	$S = I \frac{\sigma}{A}$
6913,2	0,07	$1,74 \times 10^{-1}$
6749,8	1,32	3,29
6670,1	0,08	$1,99 \times 10^{-1}$
6419,3	0,22	$5,48 \times 10^{-1}$
5902,9	0,47	1,17
5784,2	0,13	$3,24 \times 10^{-1}$
5608,8	0,07	$1,74 \times 10^{-1}$
5582,6	0,24	$5,98 \times 10^{-1}$
5541,8	0,10	$2,49 \times 10^{-1}$
5306,3	0,09	$2,24 \times 10^{-1}$
5250,7	0,05	$1,25 \times 10^{-1}$
5179,2	0,19	$4,74 \times 10^{-1}$
5058,3	0,13	$3,24 \times 10^{-1}$
4925,0	0,19	$4,74 \times 10^{-1}$
4488,8	0,17	$4,24 \times 10^{-1}$
4344,7	0,15	$3,74 \times 10^{-1}$

Cálculo das Massas das Impurezas

As quantidades colocadas de gadolínio, níquel e mercúrio foram calculadas usando as curvas teóricas das Figuras 21 e 22 pelas áreas dos picos de absorção total 6749,7 KeV do ^{158}Gd , 8067,4 KeV do ^{200}Hg , 8999 KeV do ^{59}Ni e 3946,4 KeV do ^{233}Th .

$$\frac{\text{ÁREA } 6749 \text{ KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{2280 \pm 298}{7634 \pm 870} = 2,9872 \pm 0,3427$$

o que corresponde (Figura 22) a uma quantidade de (836 ± 95) ppm de gadolínio ($\mu\text{g Gd/g ThO}_2$). A quantidade de gadolínio colocada na amostra foi de 635 ppm. Contudo, devemos nos lembrar que o óxido de tório não é puro, ele contém já uma quantidade aproximada de ~ 51 ppm, daí a dificuldade de compararmos a quantidade colocada com a medida. Considerando que já existia uma quantidade inicial de gadolínio na matriz de óxido de tório, o erro percentual da massa medida para a massa colocada é de 21,7%.

$$\frac{\text{ÁREA } 8999 \text{ KeV } ^{59}\text{Ni}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{130 \pm 18}{7634 \pm 870} = 0,0170 \pm 0,0019$$

o que corresponde (Figura 22) a uma quantidade de (944 ± 104) ppm de níquel ($\mu\text{g Ni/g ThO}_2$) quando a massa colocada na amostra era de 690 ppm. Isto significa um erro percentual de 36,8% em relação à massa colocada.

$$\frac{\text{ÁREA } 5967,4 \text{ KeV } ^{200}\text{Hg}}{\text{ÁREA } 3946,4 \text{ KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{3165 \pm 286}{7634 \pm 870} = 0,4146 \pm 0,0603$$

o que corresponde (Figura 22) a uma quantidade de (1382 ± 210) ppm de mercúrio ($\mu\text{g Hg/g ThO}_2$) quando a massa colocada na amostra era de 716 ppm. Isto significa um erro percentual de 93% em relação à massa colocada.

Comparando as duas amostras de óxido de tório nas quais foram introduzidas as impurezas de níquel e mercúrio, verificamos que nos dois casos há grandes discrepâncias entre a massa colocada e a massa calculada, sendo que os erros são da mesma ordem. Podemos supor, portanto, que existe algum erro sistemático, seja no cálculo das áreas medidas, seja no cálculo das curvas teóricas das Figuras 21 e 22. No cálculo das áreas o erro poderia estar no traçado da curva de radiação de fundo se bem que isto significaria que nas duas amostras estamos cometendo o mesmo tipo de erro, o que é bastante improvável. O mais provável é que o erro esteja contido na construção das curvas teóricas, em vista da dificuldade em encontrar dados nucleares coerentes, especialmente para as intensidades γ 's/100 capturas das transições. Para a transição 8999 KeV do ^{59}Ni Rasmussen⁽³⁴⁾ dá o valor 41,65% enquanto que Groshev⁽⁷⁾ dá o valor 26%. Para o mercúrio encontramos o valor 15,50% dado pelo Rasmussen⁽³⁴⁾ e o valor 13,9% compilado mais recentemente no Nuclear Data Sheets⁽³²⁾.

No caso do gadolínio, para a curva teórica usamos o valor da intensidade γ 's/100 capturas de 1,32% dado por Rasmussen^(8,34). Mas se usássemos o valor de Groshev⁽⁸⁾, $I = 1,9\%$, obteríamos 581 ppm Gd (erro percentual = 15,3%) e para o valor de Knowles⁽¹⁰⁾, $I = 1,5\%$ obteríamos o valor 735 ppm Gd com erro percentual de 7% em relação à massa colocada.

É evidente que a melhor solução para a determinação precisa das impurezas (e não só para a sua identificação) é a construção de curvas de calibração experimentais.

Cálculo das Impurezas de Gadolínio e Samário

Para esta alvo não foi possível calcular a impureza de gadolínio já existente no óxido de tório pela razão óbvia de que o gadolínio colocado mascara a impureza anterior.

A impureza de samário se faz presente pelos picos de absorção total, primeiro e segundo escapes da transição 7213 KeV do ^{152}Sm . As linhas que apareciam nas outras amostras encontram-se aqui mascaradas pelo aumento da radiação de fundo causada pelo gadolínio.

Para o cálculo do samário usamos o pico de escape duplo de transição 7213 KeV (os picos do ^{151}Sm podem ser vistos nas Figuras 31b e 32).

$$\frac{\text{ÁREA 6191 KeV } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 3946,4 KeV } ^{233}\text{Th}} = \frac{968 \pm 225}{7634 \pm 870} = 0,1268 \pm 0,0328$$

o que corresponde pela Figura 2.2 a uma quantidade de (185 ± 48) ppm de samário (μg samário/g ThO_2).

Este resultado é da mesma ordem de grandeza que os resultados obtidos para as outras amostras, comprovando assim a existência do samário como impureza no óxido de tório.

IV.2.5 – Amostra de Óxido de Urânio

O óxido de urânio usado nas nossas experiências tem a procedência da usina piloto de purificação de urânio⁽¹⁵⁾ em operação no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica. Como este óxido é a nossa matriz padrão fizemos uma análise por captura radioativa de uma amostra contendo somente óxido de urânio. O espectro resultante pode ser visto nas Figuras 33, 34 e 35. Na Figura 33 a faixa de energia está entre 2800 e 4100 KeV aproximadamente e contém as linhas do ^{239}U resultante da reação $^{238}\text{U}(n,\gamma)$.

A transição mais intensa do ^{239}U é de 4060,5 KeV⁽³⁾ e aparece no espectro juntamente com os picos de primeiro e segundo escapes. Contudo, para uma análise por comparação de áreas só podemos usar o pico de absorção total 4060,5 KeV pois os outros dois picos se sobrepõem a outras transições do ^{239}U 3546,1 KeV e 3541,1 KeV) e em consequência disto a área calculada desses picos é maior do que a real.

Outras transições do ^{239}U também se fazem presentes neste espectro: 3991,4, 3982,8, 3638,9, 3611,9 e 3583,1 KeV.

Nesta região aparecem algumas outras linhas de baixa energia com as quais não nos preocupamos, pois a nossa técnica de análise envolve os raios gama prontos de alta energia. Além disso, nessa região abaixo de 4000 KeV as próprias linhas provenientes da matriz de urânio dificultam a observação das impurezas. Nas Figuras 34 e 35 vemos a região de altas energias e podemos observar que a única transição que aparece é a de 4945 KeV do ^{13}C proveniente do suporte de grafite. A transição 3684 KeV do ^{13}C também aparece no espectro (Figura 33) e é útil como mais uma linha de calibração.

Na região de alta energia detectamos também as linhas de primeiro e segundo escapes da transição 7368 KeV do ^{208}Pb ⁽⁹⁾ e a linha de duplo escape da transição 7632 KeV do ^{57}Fe ⁽³⁴⁾ mas estas impurezas provêm do suporte de grafite usado (a medida do espectro de um suporte de alvos em grafite revelou a presença das impurezas do chumbo e do ferro).

Pela análise da amostra de óxido de urânio concluímos que podemos usá-lo como matriz padrão para detectar raios gama altamente energéticos de várias impurezas, inclusive terras raras, pois a amostra revelou-se satisfatoriamente pura.

IV.2.6 – Amostras de Óxido de Urânio com Ferro ($\text{UO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Foram preparadas duas amostras de óxido de urânio com ferro – uma contendo 150 ppm de ferro (μg Fe/g UO_2) e outra contendo 9065 ppm (μg Fe/g UO_2).

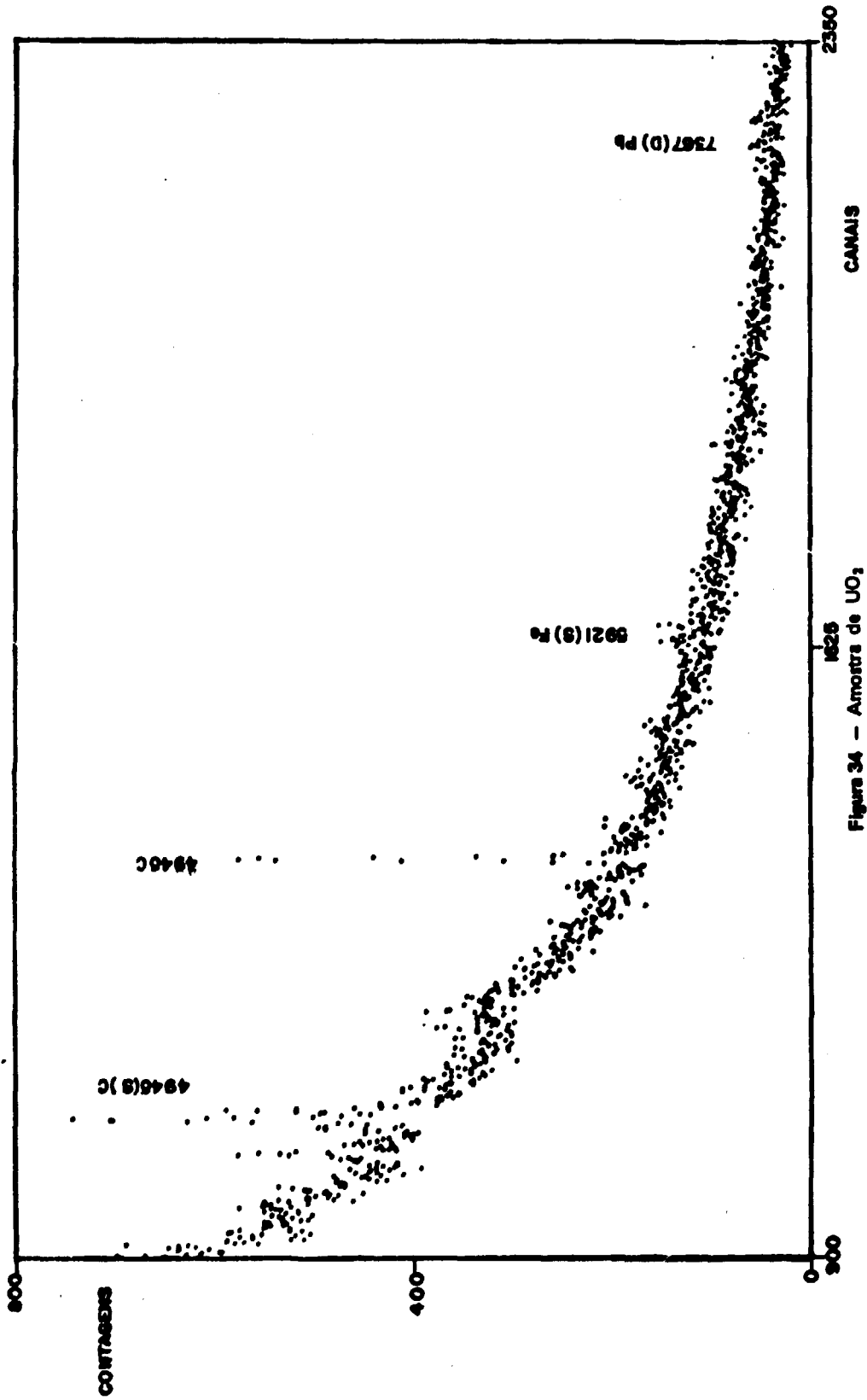


Figura 34 - Amostra de UO_2
(Energias dadas em KeV)

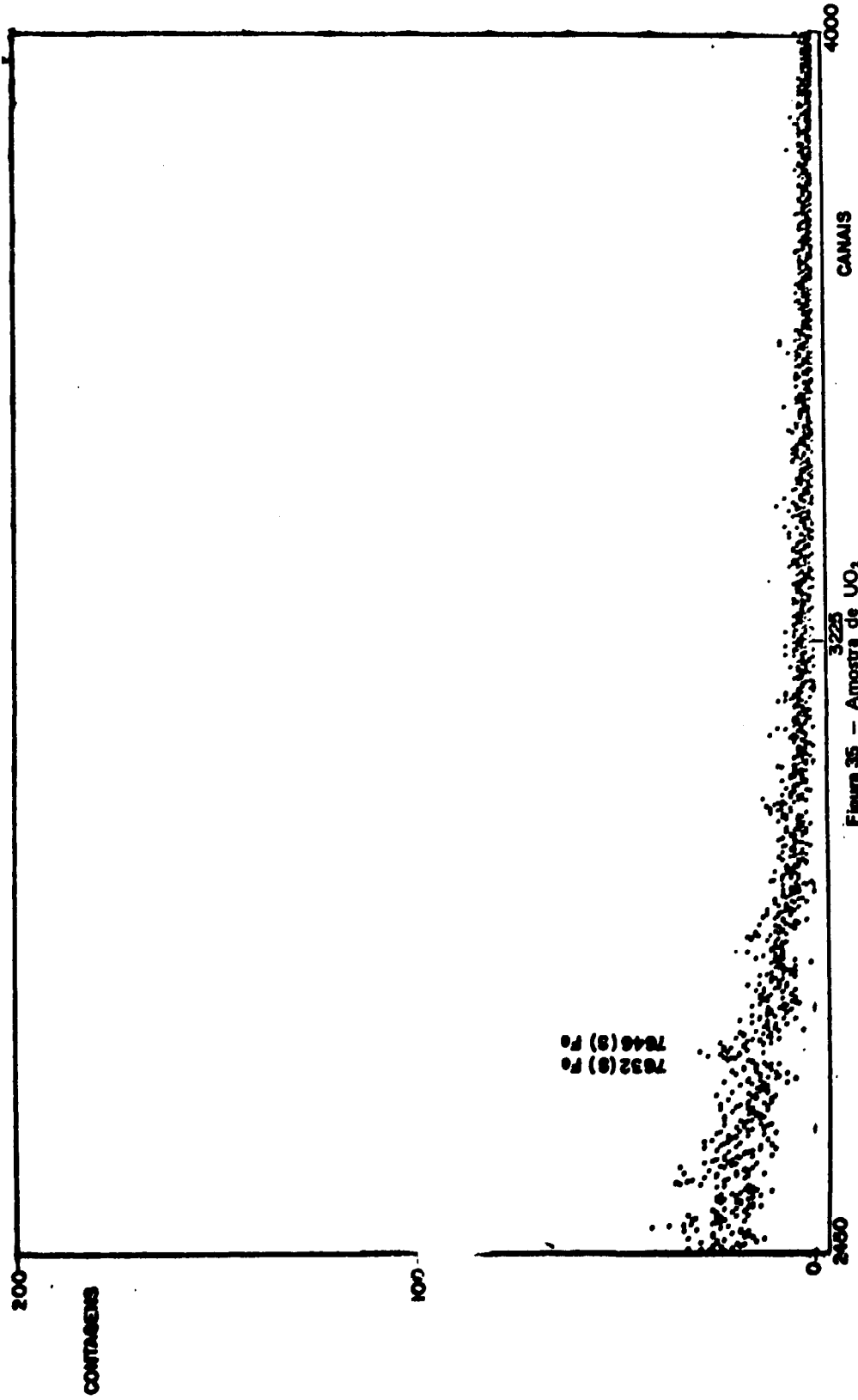


Figura 35 - Amostra de UO₂
(Energias dadas em KeV)

A primeira amostra com 150 ppm de ferro foi preparada tendo em vista a Tabela IV das sensibilidades relativas de detecção, pois para a transição mais intensa do ferro – 7632 KeV do ^{57}Fe – a sensibilidade de $1,16 \times 10^{-2}$ representa o limite de detecção do nosso arranjo experimental. Contudo, devemos lembrar que estes limites de detecção são calculados sempre para as melhores condições, o que não acontece na prática.

Amostra de UO_2 com 150 ppm Fe

O espectro medido dos gamas prontos desta amostra pode ser visto nas Figuras 36 (a faixa de energia de 2800 a 4100 KeV) e 37-38 (faixa de energia de 4100 até 10000 KeV). Podemos observar as transições do ^{239}U (4060,5 KeV) do ^{13}C (3684 e 4945 KeV) e do ^{208}Pb (7638 KeV) do suporte de grafite. A transição 7632 KeV do ^{57}Fe é muito fraca. Isto deve-se, além da pouca quantidade de ferro e da baixa sensibilidade de detecção, ao fato de que esta transição faz parte de um "doublet", ou seja, são duas transições intensas e separadas somente por 14 KeV de diferença – 7632 e 7646 KeV⁽³⁴⁾ e que no espectro aparecem como uma só linha, larga em demasia.

As linhas se sobressaem com pouca intensidade também por causa da radiação de fundo causada pela própria matriz de óxido de urânio. Neste espectro conseguimos detectar os picos de 1º e 2º escapes da transição 5921 KeV do ^{57}Fe .

Numa amostra deste tipo, portanto, conseguimos detectar a impureza de ferro sem contudo podermos calcular a quantidade de ferro presente.

Amostra de UO_2 com 9065 ppm de Ferro

Nesta amostra foi colocada propositalmente uma quantidade grande de ferro (50,50 mg – ver Tabela V) para verificarmos a viabilidade da determinação da quantidade de ferro.

Pelos espectros das Figuras 39, 40 e 41 observamos as transições do ^{239}U (4060 KeV) e do ^{13}C (4945 KeV), bem como várias transições do ferro tanto do ^{57}Fe como do ^{55}Fe .

Para o ^{57}Fe temos: 5921, 6018, 7279, 7632 e 7646 KeV.

A transição do ^{55}Fe é 9298 KeV, mas é um pico fraco pois a percentagem isotópica do ^{55}Fe é de somente 5,82% enquanto que para o ^{57}Fe temos 91,86%.

O cálculo da quantidade colocada de impureza foi feito pela área do pico de duplo escape da transição 7632 KeV porque era um pico mais intenso (pela sua alta energia a sensibilidade para a detecção é maior) permitindo portanto achar uma área mais precisa.

Para o urânio foi considerada a transição 4060,5 KeV.

$$\frac{\text{ÁREA } 6610 \text{ KeV } ^{57}\text{Fe}}{\text{ÁREA } 4060,5 \text{ KeV } ^{239}\text{U}} = \frac{1874 \pm 91}{8937 \pm 144} = 0,2097 \pm 0,0107$$

o que corresponde pela curva teórica da Figura 21 a uma quantidade de (9540 ± 486) ppm de ferro ($\mu\text{g Fe/g UO}_2$) resultado este com um erro de 5,2% em relação à massa colocada de 9065 ppm. Isto demonstra uma boa concordância entre a quantidade colocada e a medida, devendo-se sempre lembrar que existem os vários valores dos dados nucleares e também a dificuldade em se calcular uma área com precisão tratando-se de um pico duplo.

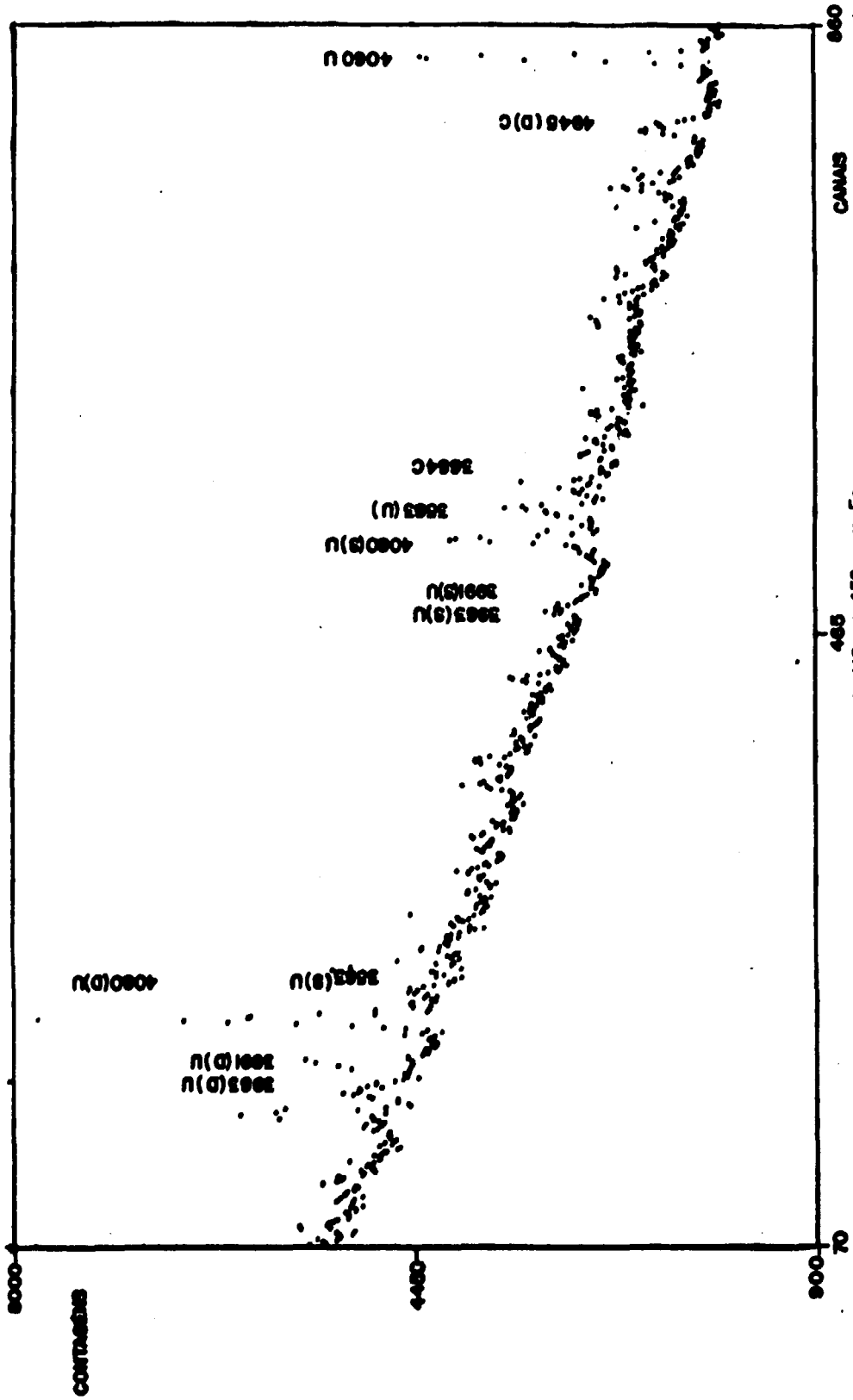


Figure 36 - Amostra de UO_2 + 150 ppm Fe
(Energias dadas em KeV)

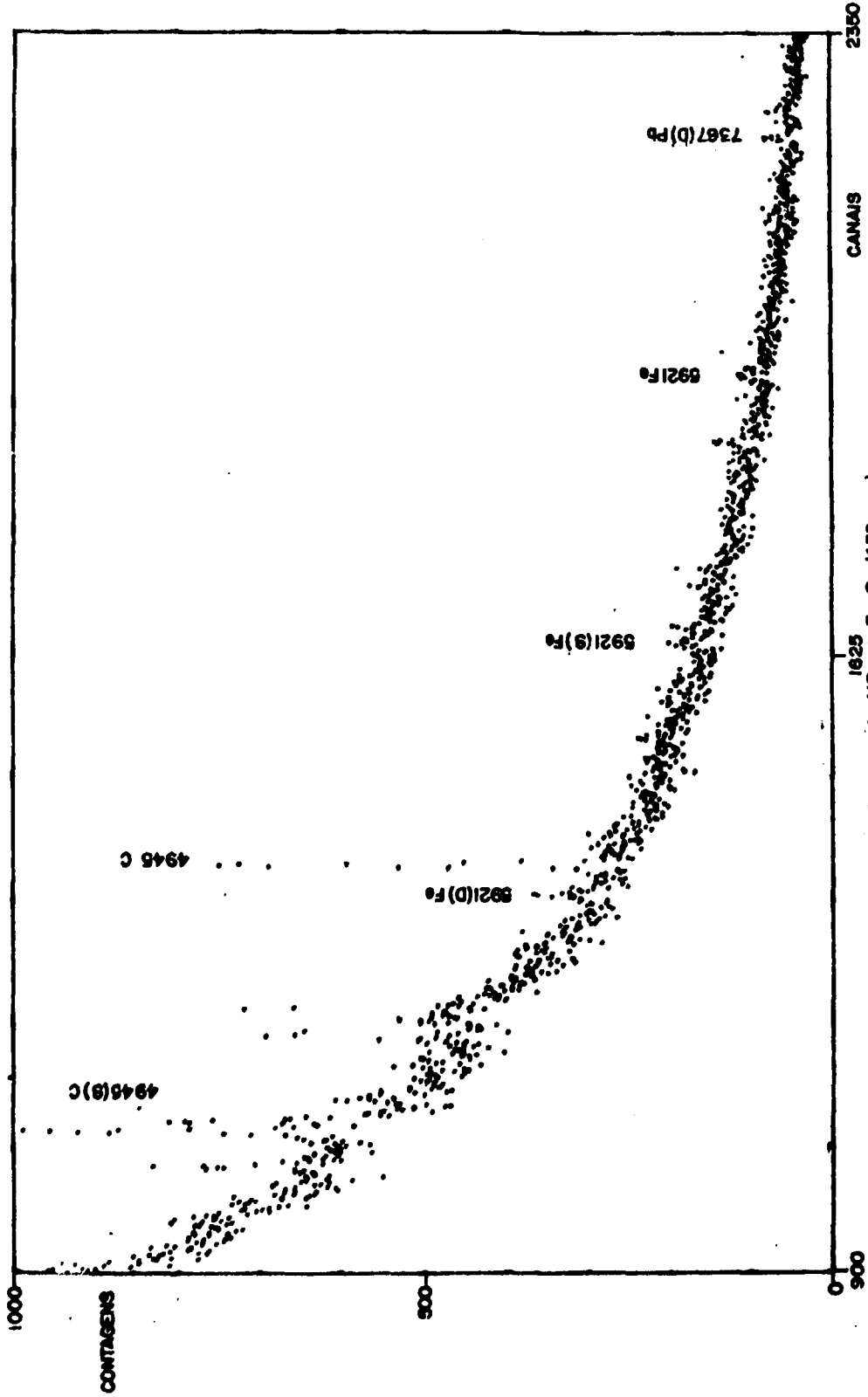


Figura 37 - Amostra de $UO_2 + Fe_2O_3$ (150 ppm)
(Energia dada em KeV)

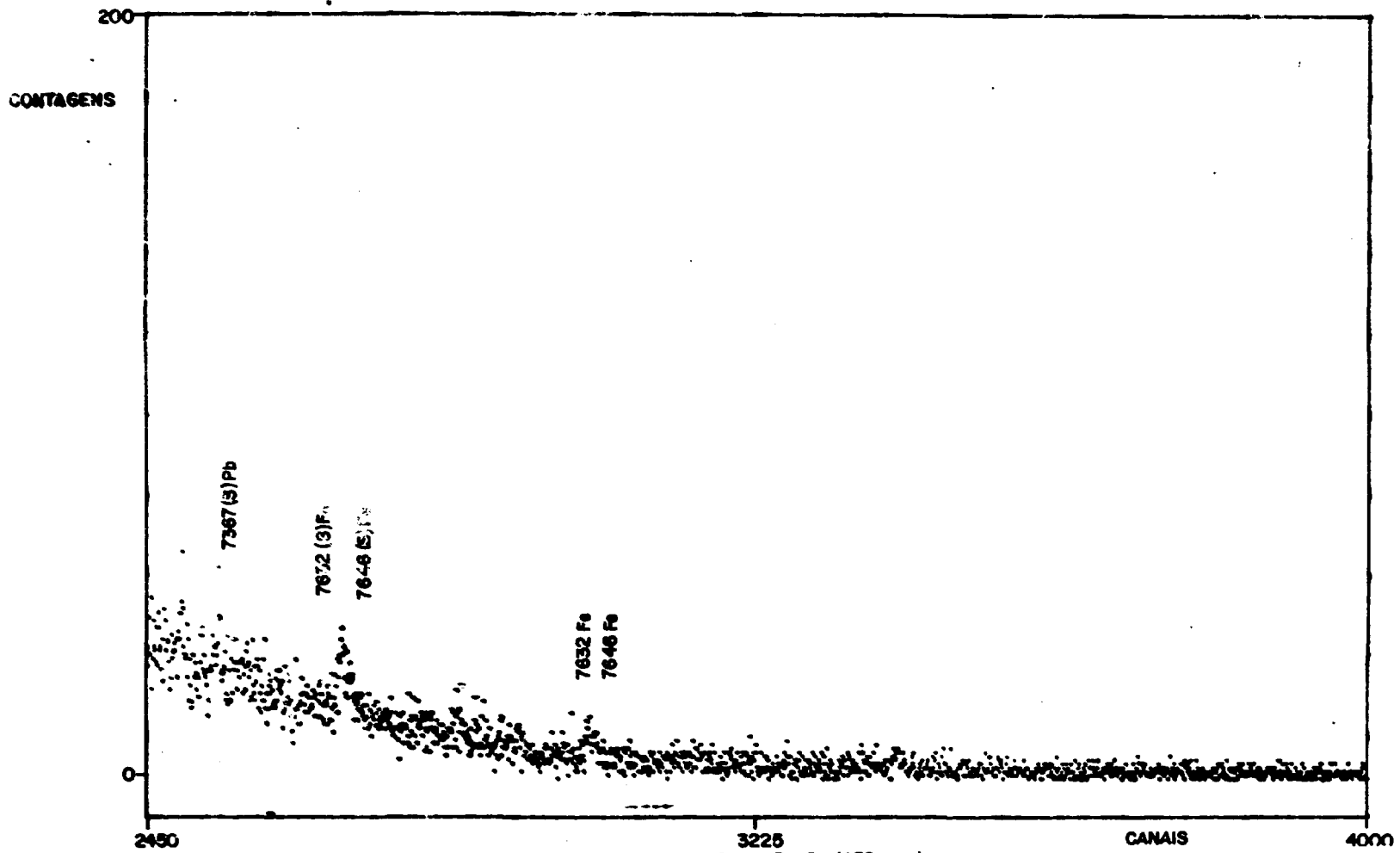


Figura 38 - Amostra de $UO_2 + Fe_2O_3$ (150 ppm)
(Energia dada em KeV)

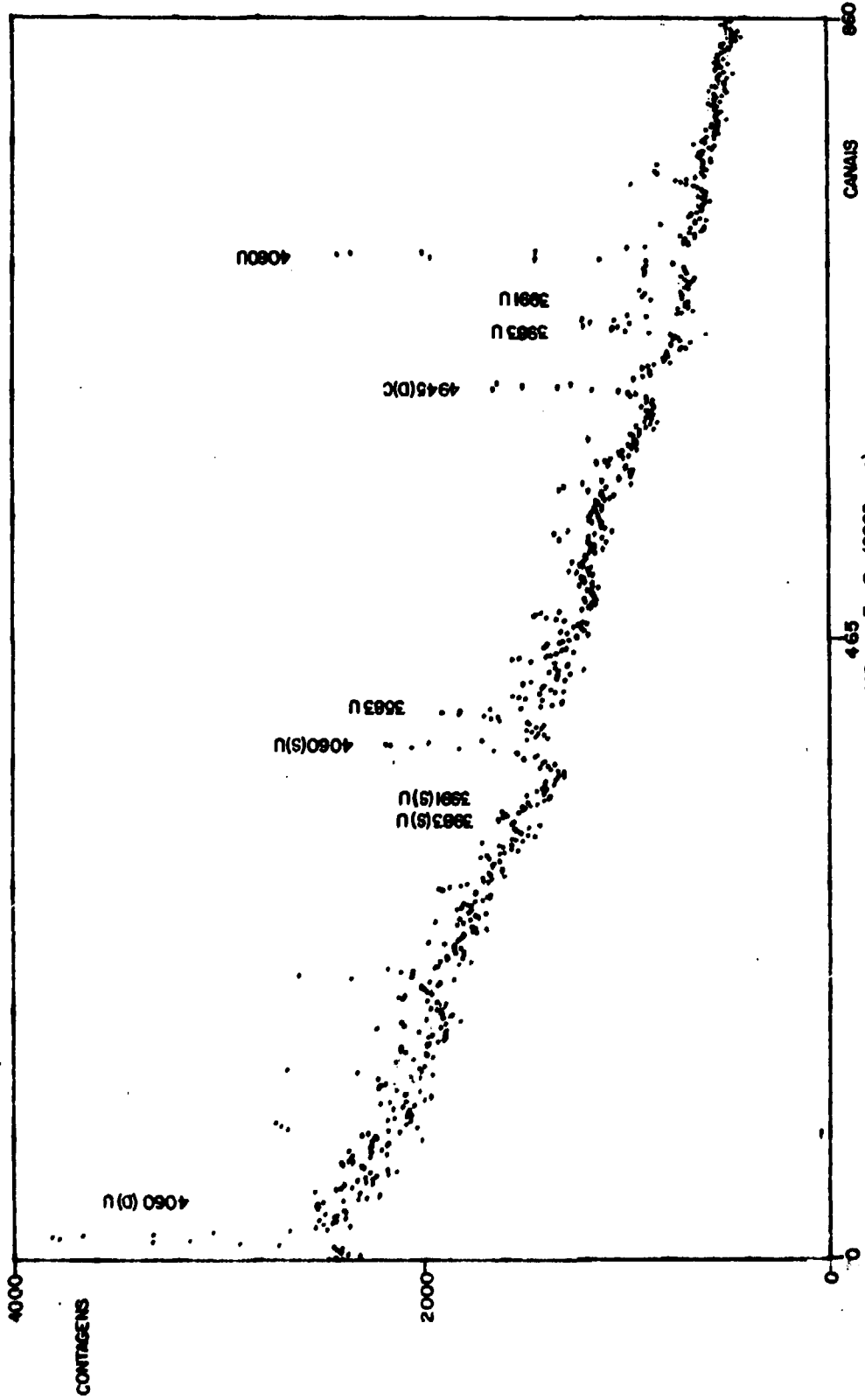


Figura 39 - Amostra de $UO_2 + Fe_2O_3$ (9060 ppm)
(Energia dada em KeV).

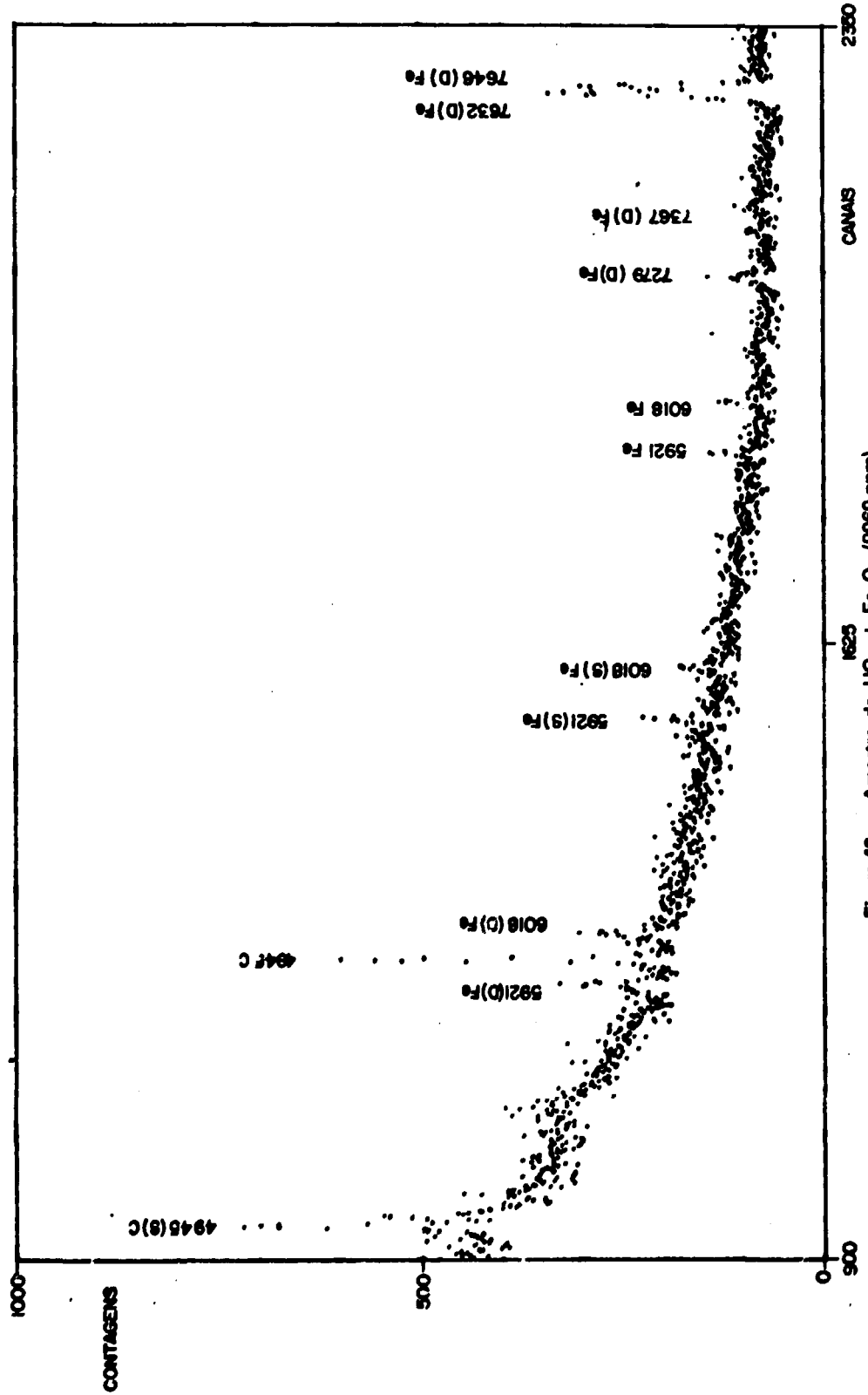


Figura 40 - Amostra de UO₂ + Fe₂O₃ (9060 ppm)
(Energia dada em KeV)

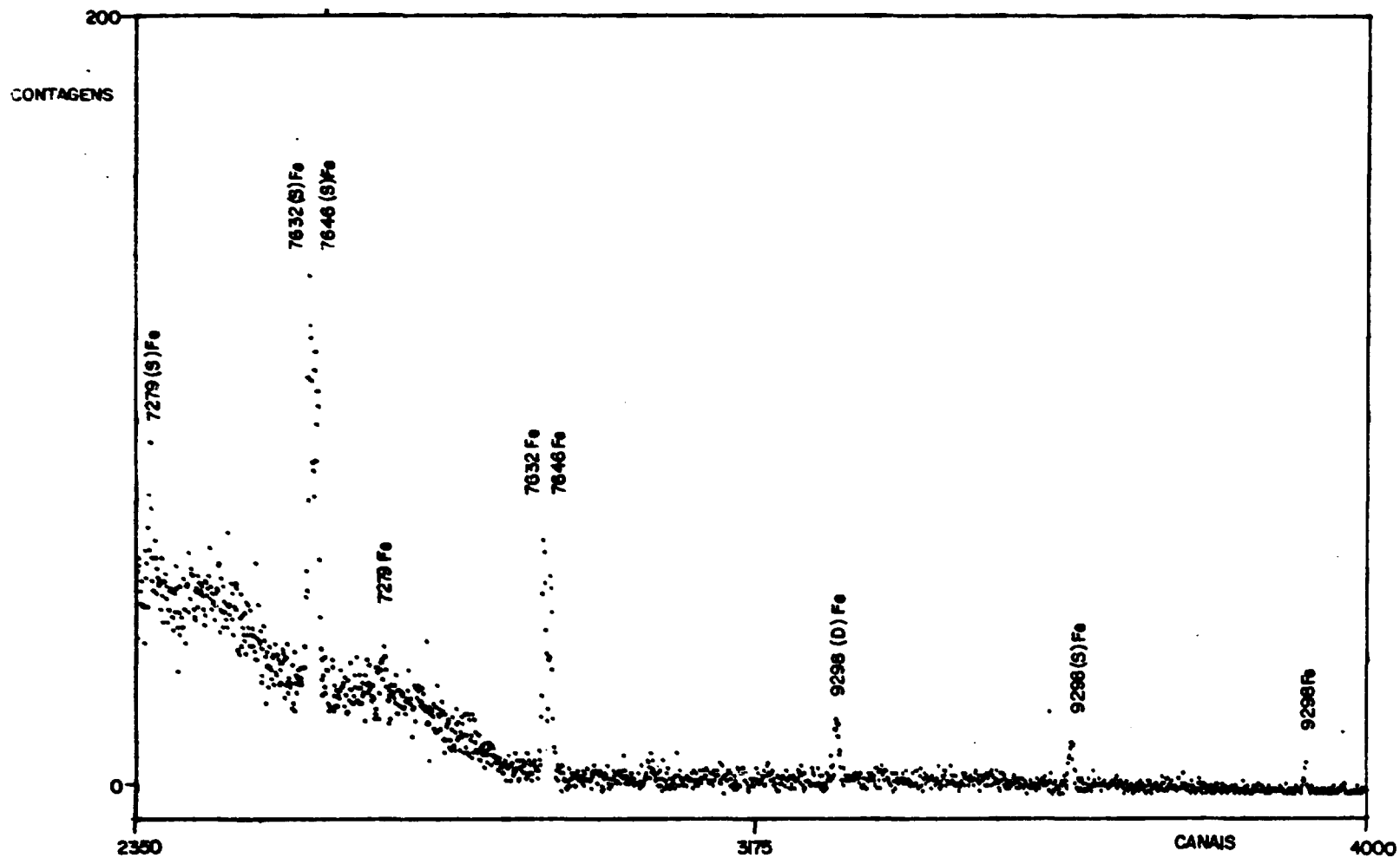


Figura 41 - Amostra de $\text{LiIO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (9060 ppm)
(Energia dada em KeV)

IV.2.7 – Amostra de Óxido de Urânio com Disprósio, Vanádio e Manganês ($\text{UO}_2 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mn}_2\text{O}_4$)

Nesta amostra foram introduzidas propositalmente impurezas de disprósio (787 $\mu\text{g Dy/g UO}_2$), vanádio (817 $\mu\text{g V/g UO}_2$) e manganês (445 $\mu\text{g Mn/g UO}_2$) pois são elementos cuja presença não é permitida no material de um combustível nuclear.

Nas Figuras 42 e 43 apresentamos o espectro medido desta amostra. Na Figura 42 podemos observar as linhas do ^{239}U (4060,5 KeV) e ^{13}C (4945 KeV), enquanto que na Figura 43 são visíveis as linhas das impurezas.

Aqui também podemos observar, como no caso da amostra de ThO_2 com gadolínio, que a presença de uma terra rara com secção de choque alta ($\sigma_{\text{Dy}} = 2600 \text{ b}$) dificulta a detecção das outras impurezas como pode ser visto também nas Figuras 10a e 10b.

As transições detectadas do ^{52}V são: 7156, 6875, 6519, 5520 KeV e as do ^{56}Mn são: 7248, 7160, 7061, 5530, 5181 e 5019 KeV. Contudo, vários destes picos de absorção total e seus respectivos escapes duplos e simples se sobrepõem entre si e também às linhas do disprósio, dificultando a identificação e a determinação das massas das impurezas. Por exemplo, 7156 e 7160 KeV do ^{52}V e do ^{56}Mn , 5181 e 5177,3 KeV do ^{56}Mn e ^{165}Dy , 6875 (escape duplo) e 5848,4 KeV do ^{52}V e ^{165}Dy .

Então, para o cálculo da massa das impurezas devemos escolher um pico que não esteja influenciado por outras energias bem próximas.

No caso do disprósio a transição mais intensa é a 5607,3 KeV. Contudo, como é um elemento de alta secção de choque de captura de nêutrons outras transições são detectadas como podemos ver pela Tabela IX. Os dados nucleares usados são os de Rasmussen⁽³⁴⁾.

Tabela IX

Transições do ^{165}Dy Identificadas na Amostra de $\text{UO}_2 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mn}_2\text{O}_4$ e suas Sensibilidades Relativas de Detecção

E(KeV)	I($\gamma/100$ capturas)	$I \frac{\sigma}{A} f$
5879,9	0,07	$3,15 \times 10^{-3}$
5848,4	0,04	$1,8 \times 10^{-3}$
5607,3	2,78	$1,25 \times 10^{-1}$
5556,9	2,23	$1,0 \times 10^{-1}$
5177,3	0,54	$2,43 \times 10^{-2}$
5143,8	1,38	$6,12 \times 10^{-2}$
4612,4	0,81	$2,74 \times 10^{-2}$
4124,2	1,06	$4,77 \times 10^{-2}$
3841,4	0,33	$1,48 \times 10^{-2}$

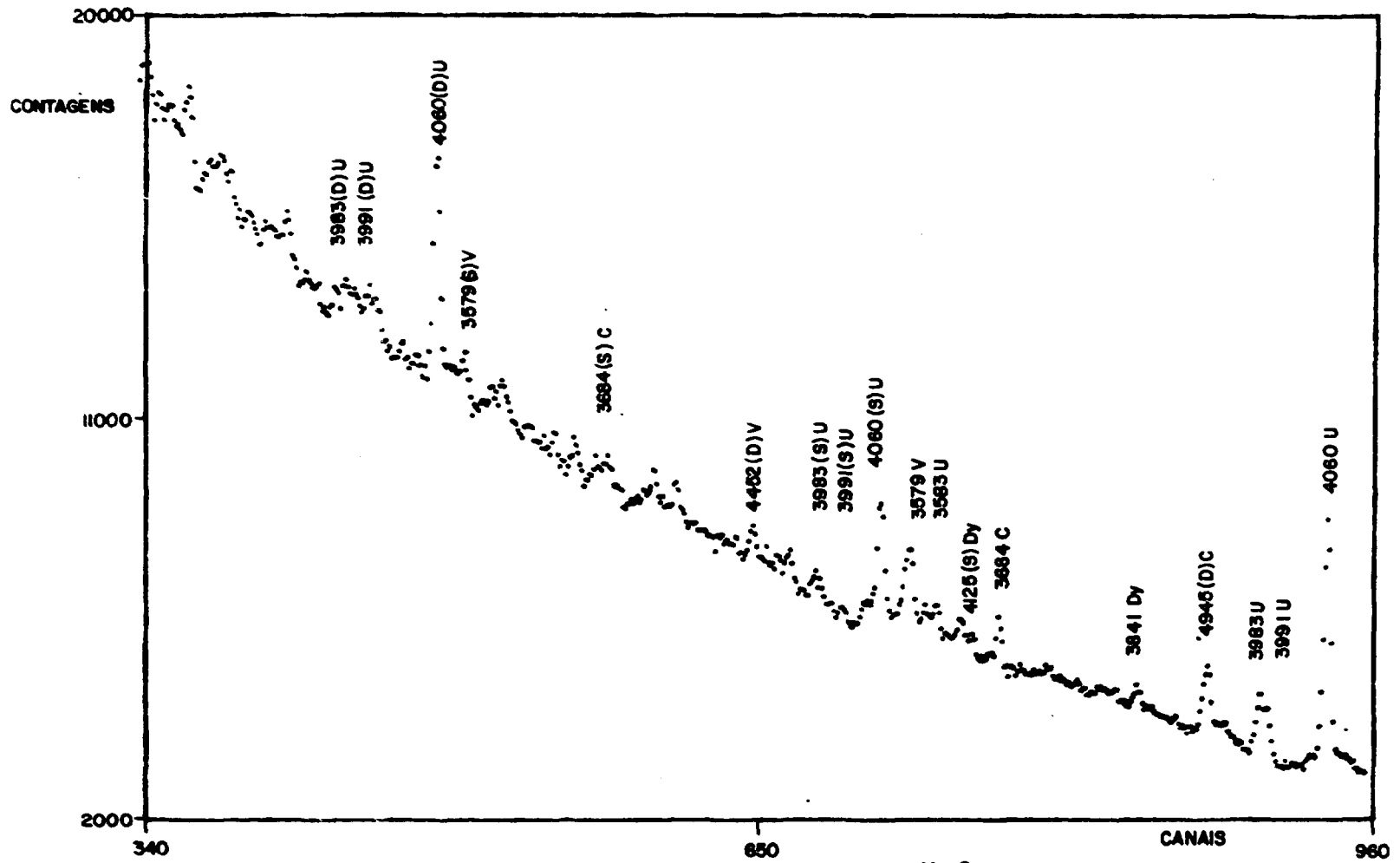


Figura 42 - Amostra de $UO_2 + Dy_2O_3 + V_2O_5 + Mn_3O_4$
(Energia dada em KeV)

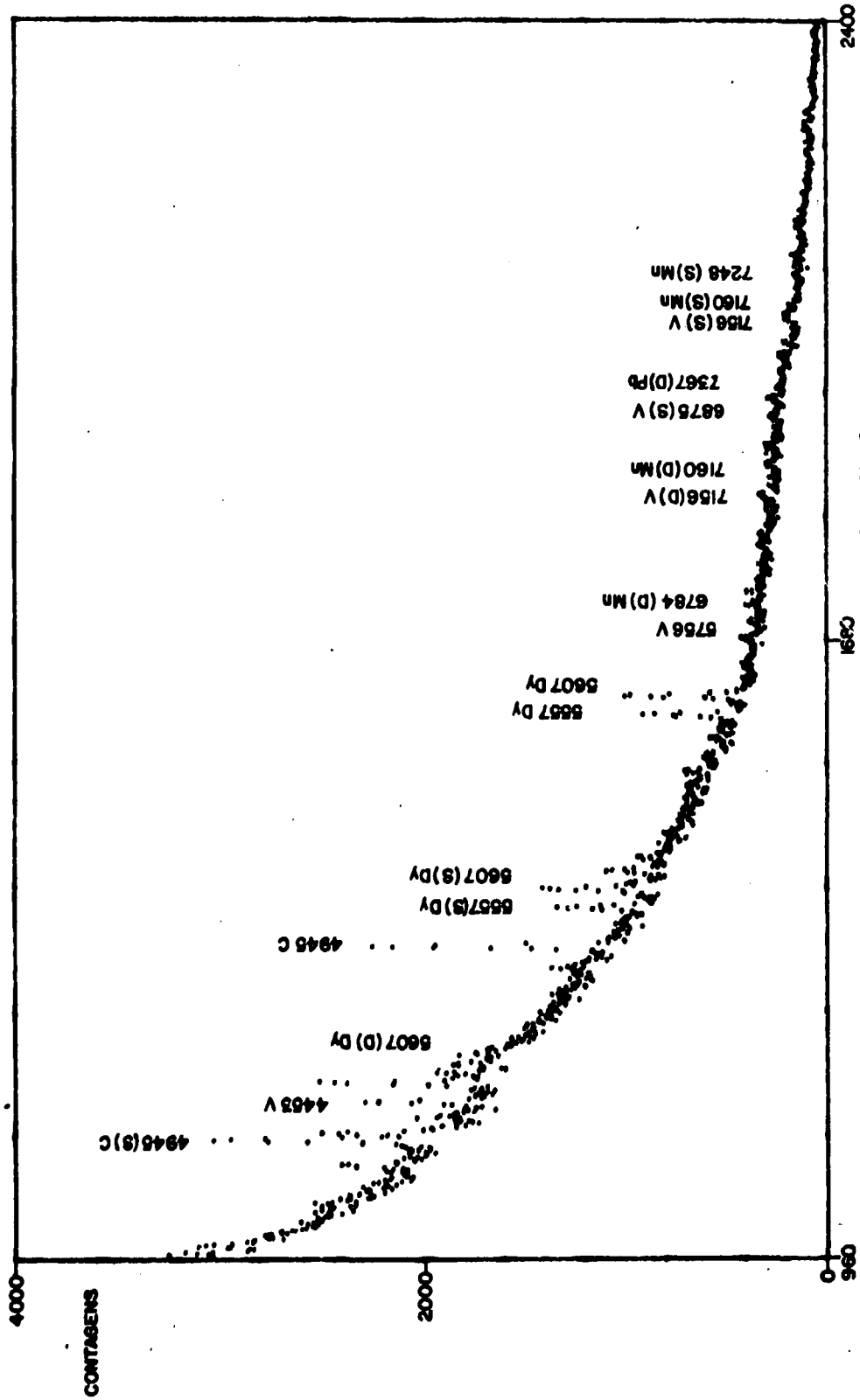


Figure 43 - Amostra de $UO_2 + Dy_2O_3 + V_2O_5 + Mn_2O_4$
(Energia dada em KeV)

Comparando esta Tabela com a Tabela IV, da sensibilidade relativa dos elementos, podemos ter uma idéia de outros elementos que conseguiríamos detectar, como por exemplo: Fe, Eu, Ti, V e Mn (realmente detectados), Au, Na e Al.

Cálculo das Massas das Impurezas

As massas colocadas foram determinadas pelo cálculo da razão da área do pico da impureza e do pico 4060,5 KeV do ^{239}U .

Para o vanádio não utilizamos a área do pico de absorção total da transição mais intensa 6519 KeV porque a estatística das contagens era pobre e levava a grandes erros. O cálculo foi feito para o pico de duplo escape desta transição.

$$\frac{\text{ÁREA } 5497 \text{ KeV } ^{52}\text{V}}{\text{ÁREA } 4060,5 \text{ KeV } ^{239}\text{U}} = \frac{468 \pm 113}{23734 \pm 346} = 0,0197 \pm 0,0048$$

que, pela curva da Figura 20, corresponde a uma contaminação de (638 ± 157) ppm de vanádio ($\mu\text{g V/g UO}_2$). A quantidade de vanádio é de 617ppm, o que nos dá um erro percentual em relação a ela de 3,4%.

Para o Manganês foi escolhido para o cálculo da área o pico que apresentava melhor estatística de contagem, ou seja, o pico de duplo escape da transição 7061 KeV do ^{56}Mn .

$$\frac{\text{ÁREA } 6039 \text{ KeV } ^{56}\text{Mn}}{\text{ÁREA } 4060,5 \text{ KeV } ^{239}\text{U}} = \frac{187 \pm 15}{23734 \pm 346} = 0,0079 \pm 0,0006$$

Pela curva da Figura 30 temos (442 ± 34) ppm de manganês ($\mu\text{g Mn/g UO}_2$). A quantidade colocada de manganês é igual a 445 ppm. Então o erro percentual da massa calculada em relação à massa colocada é de 0,7%.

Para o disprósio foi possível usar o pico de absorção total da transição mais intensa 5607,3 KeV. A curva teórica (Figura 20) foi construída com os dados nucleares mais recentes do ^{165}Dy (32).

$$\frac{\text{ÁREA } 5607,3 \text{ KeV } ^{165}\text{Dy}}{\text{ÁREA } 4060,5 \text{ KeV } ^{239}\text{U}} = \frac{3543 \pm 104}{23734 \pm 346} = 0,1493 \pm 0,0049$$

Com este resultado encontramos na curva teórica da Figura 20 o valor (762 ± 25) ppm de disprósio ($\mu\text{g Dy/g UO}_2$). Comparando com a massa colocada de 787 ppm, temos um erro percentual de 3,3% em relação à massa colocada.

IV.2.8 – Amostra de Óxido de Urânio com Gadolínio, Samário e Európio ($\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$)

As impurezas de gadolínio, samário e európio foram colocadas propositalmente no óxido de urânio por serem terras raras, cujas altas secções de choque tornam proibitiva a sua presença num material usado como combustível nuclear.

$$\sigma_{Gd} = 250000 \text{ barn}$$

$$\sigma_{Sm} = 41800 \text{ barn}$$

$$\sigma_{Eu} = 8304 \text{ barn}$$

Foram colocadas 96 μg Gd/g UO_2 e 1010 μg Eu/g UO_2 . No espectro medido desta amostra (Figuras 44, 45 e 46) observamos, além das transições do ^{239}U , as transições do ^{151}Sm e ^{158}Gd .

Apesar de termos colocado uma massa razoavelmente grande de európio, as suas transições praticamente não aparecem por causa do aumento da radiação de fundo causado pela presença do gadolínio e do samário na amostra. Além disso, a transição mais intensa do ^{152}Eu é 5918,3 KeV que praticamente se sobrepõe à transição 5902,9 do ^{158}Gd , não podendo portanto ser detectada.

A presença do európio só é detectada pela transição 6228,5 KeV e assim mesmo só o pico de duplo escape aparece sozinho, pois os picos de absorção total e de primeiro escape coincidem com os picos de primeiro e segundo escape da transição 6749,8 KeV do ^{158}Gd (Figura 11).

O gadolínio, apesar de presente em pequena quantidade, é facilmente detectado por causa da sua secção de choque de captura muito alta. As transições detectadas são: 6748,8, 6419,3, 5902,9, 5784,2 e 5179,2 KeV.

O samário também é facilmente detectado por causa da sua secção de choque alta, apesar das suas transições não serem muito intensas. Na Tabela X apresentamos as transições detectadas e as respectivas sensibilidades relativas de detecção. Os dados nucleares são os de Rasmussen⁽³⁴⁾.

Tabela X

Transições do ^{151}Sm Identificadas na Amostra de $\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ e suas Sensibilidades Relativas de Detecção

E (KeV)	I ($\gamma/100$ capturas)	$\frac{\sigma}{A} t$
7213	0,75	$2,88 \times 10^{-1}$
6537,9	0,20	$7,68 \times 10^{-2}$
6129,6	0,15	$5,76 \times 10^{-2}$
5962,8	0,14	$5,38 \times 10^{-2}$
5816,0	0,12	$4,81 \times 10^{-2}$
5532,8	0,48	$1,84 \times 10^{-1}$
5283,1	0,11	$4,22 \times 10^{-2}$
4809,1	0,39	$1,5 \times 10^{-1}$

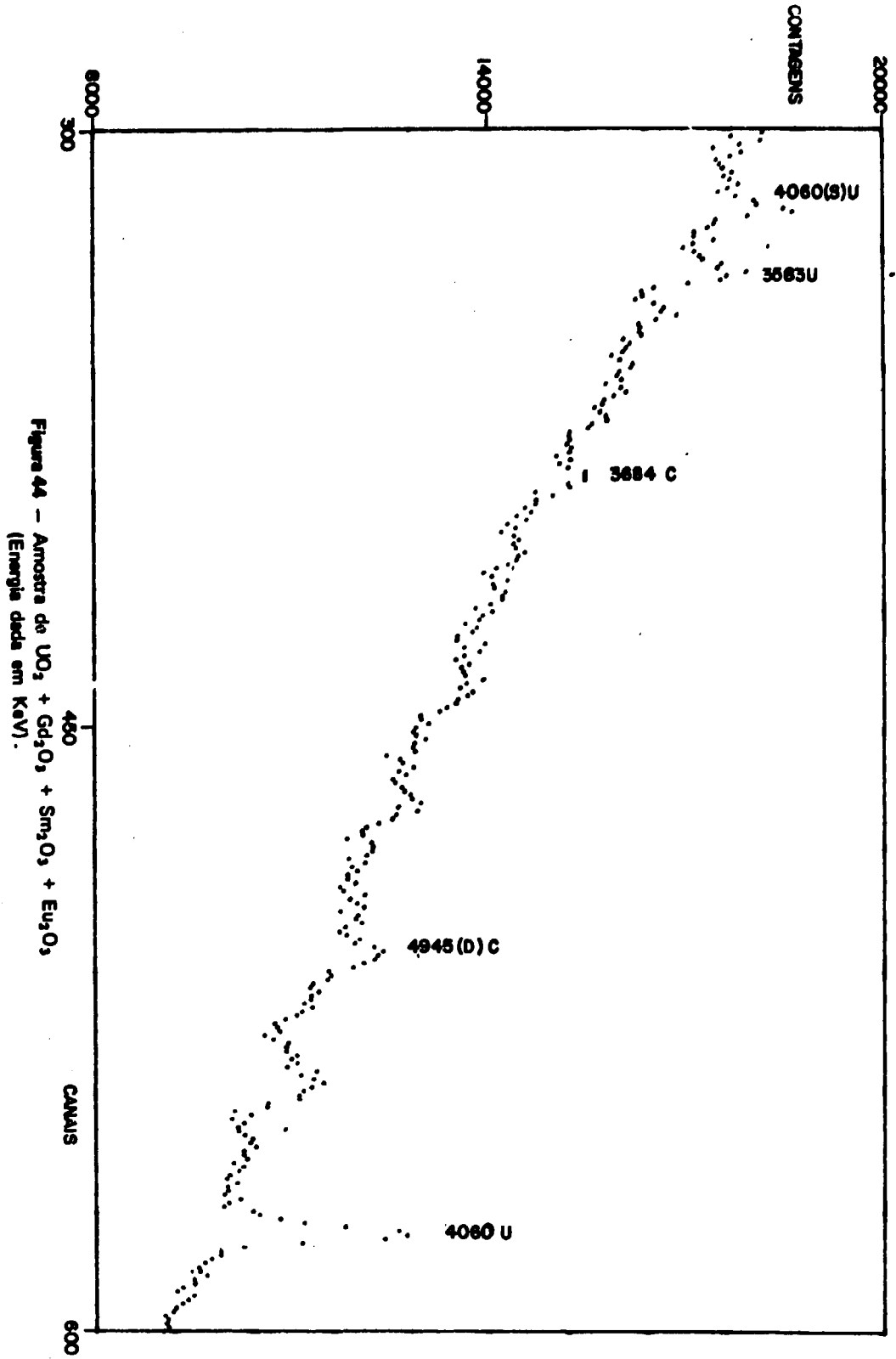


Figura 44 - Amostras de UO_2 + Gd_2O_3 + Sm_2O_3 + Eu_2O_3
(Energia dada em KeV).

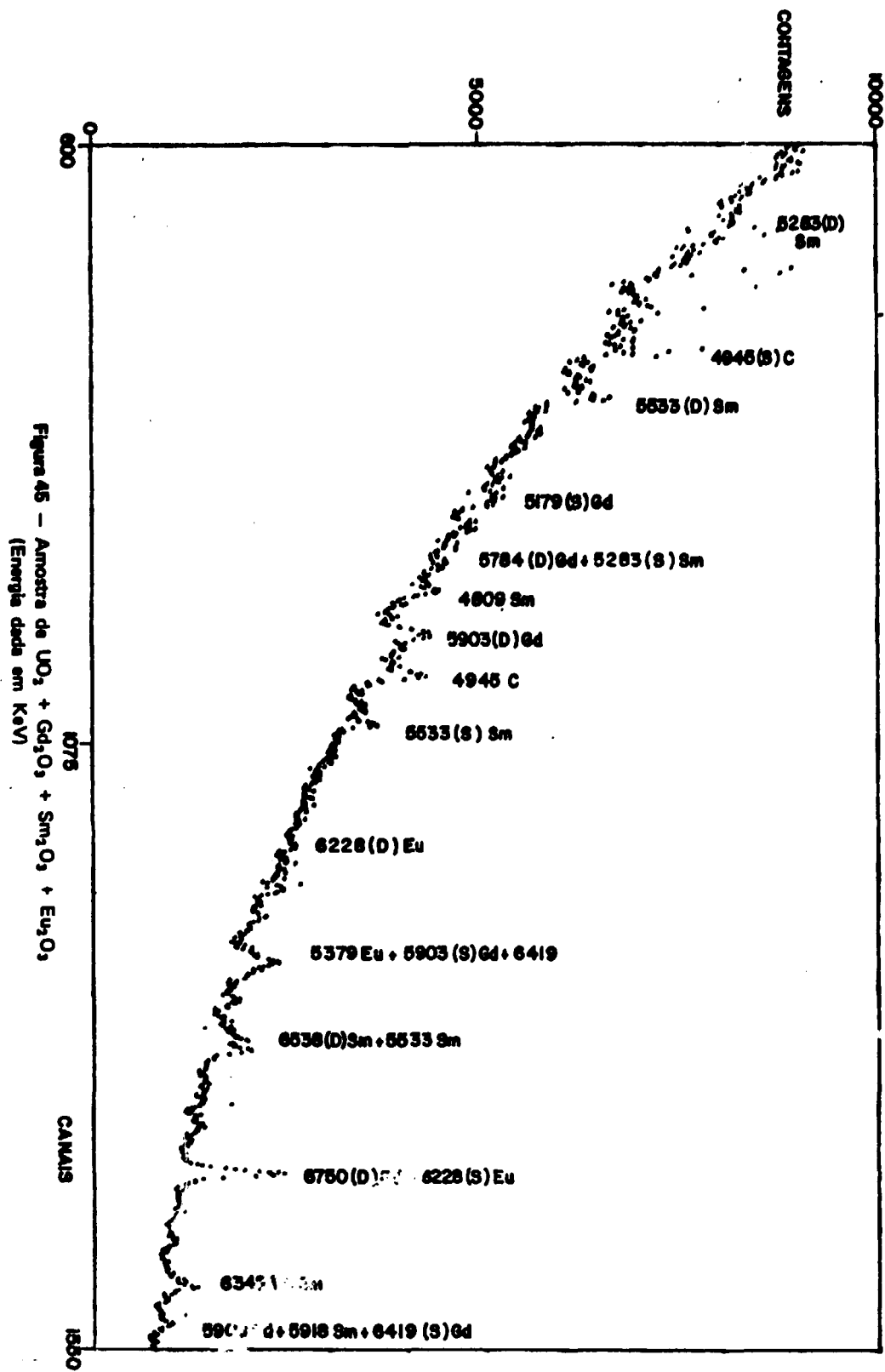


Figura 45 - Amostras de UO_2 + Gd_2O_3 + Sm_2O_3 + Eu_2O_3
 (Energia dada em KeV)

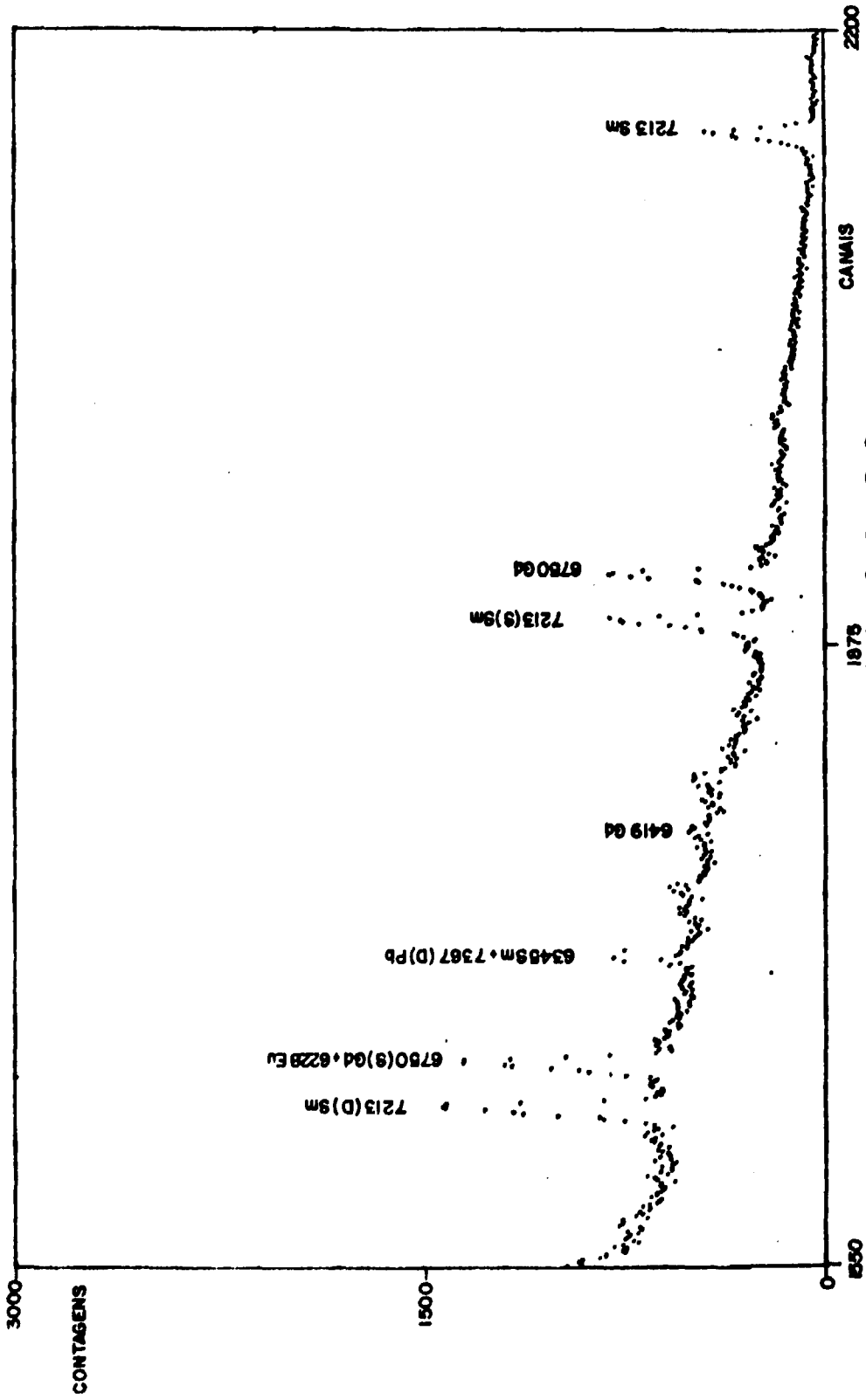


Figura 46 - Amostra de $UO_2 + Gd_2O_3 + Sm_2O_3 + Eu_2O_3$
(Energia dada em KeV)

Cálculo das Massas das Impurezas

As massas das impurezas desta amostra foram determinadas pela razão das áreas do pico da impureza pelo pico da matriz.

Para o európio, em vista da dificuldade de detecção e da pouca estatística de contagem nos picos, não foi possível determinar a massa da impureza e comparar com a quantidade colocada.

Para o samário o cálculo foi feito usando a área do pico de absorção total da transição 7213 do ^{151}Sm e do pico de absorção total da transição 4060,5 KeV do ^{239}U .

$$\frac{\text{ÁREA 7213 } ^{151}\text{Sm}}{\text{ÁREA 4060,5 } ^{239}\text{U}} = \frac{2386 \pm 87}{16286 \pm 607} = 0,1373 \pm 0,0074$$

Pela curva da Figura 20 este valor corresponde a uma massa de (641 ± 35) ppm de samário ($\mu\text{g Sm/g UO}_2$). Comparando com a massa colocada de samário (666 ppm) temos um erro percentual de 3,75% em relação à massa colocada.

Para o gadolínio usamos as áreas dos picos de absorção das transições 6749,8 KeV do ^{158}Gd e 4060,5 KeV do ^{239}U .

$$\frac{\text{ÁREA 6749,8 KeV } ^{158}\text{Gd}}{\text{ÁREA 4060,5 KeV } ^{239}\text{U}} = \frac{4036 \pm 115}{16286 \pm 607} = 0,2478 \pm 0,0116$$

Pela curva da Figura 20 obtemos a massa de (95 ± 4) ppm o que corresponde a um erro percentual de 1,04% em relação à massa colocada de gadolínio, 96 ppm ($\mu\text{g Gd/g UO}_2$).

IV.3 – Reprodutibilidade do Método

Em virtude de problemas causados pela reforma do reator de pesquisa IEAR-1 não foi possível medir mais do que uma vez todas as amostras.

Somente a amostra contendo óxido de urânio com disprósio, vanádio e manganês foi medida duas vezes, com um intervalo de tempo de 4 meses entre uma medida e a outra.

Na primeira medida conseguimos acumular dados somente durante 200 minutos e na segunda medida durante 1389 minutos. Obviamente a análise feita no cap. IV.2.7 refere-se à amostra medida durante o tempo mais longo por causa da estatística das contagens.

Contudo, é possível uma comparação entre as duas medidas que permita verificar se a nossa técnica de análise é reprodutível.

Como a primeira medida foi realizada em 200 minutos a única transição que é detectada com precisão, além da de 4060 KeV do ^{239}U , é a de 5807,3 KeV do ^{165}Dy .

A comparação foi feita calculando-se a razão da área da transição do ^{165}Dy pela área da transição do ^{239}U .

Para maior precisão de cálculo foi considerada a soma dos três picos (absorção total, primeiro e segundo escapes) de cada transição. Os absorvedores no feixe colimado de raios γ foram os mesmos para

As duas medidas, com excesso do filtro de polipropileno para nêutrons rápidos. Assim, foi necessário corrigir as áreas dos picos somente para a transmissão do polipropileno.

$t = 200$ min. – filtro de polipropileno = 25,4 cm

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{239}\text{U} = 5565 \pm 270$$

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{165}\text{Dy} = 1111 \pm 69$$

Áreas corrigidas:

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{239}\text{U} = 13349 \pm 1553$$

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{165}\text{Dy} = 2278 \pm 290$$

Razão das áreas: $R_{200} = 0,1706 \pm 0,0294$

$t = 1389,07$ min. – filtro de polipropileno = cm

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{239}\text{U} = 64170 \pm 1129$$

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{165}\text{Dy} = 11219 \pm 363$$

Áreas corrigidas:

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{239}\text{U} = 81808 \pm 1835$$

$$\Sigma \text{ÁREA } ^{165}\text{Dy} = 13756 \pm 546$$

Razão das áreas: $R_{1389} = 0,1681 \pm 0,0077$

O erro percentual entre as duas razões é:

– 1,47% em relação a R_{200}

– 1,49% em relação a R_{1389}

fato este que comprova a reprodutibilidade do método usado, seja na medida da amostra, seja na análise dos dados experimentais.

Outro fator que depõe a favor das nossas técnicas usadas para medida e análise das amostras é a determinação das impurezas de gadolínio e samário no óxido de tório (cap. IV.2.1.4), pois para as quatro amostras analisadas obtivemos as mesmas quantidades de gadolínio ou de samário (Tabela XI).

Tabela XI

Comparação da Massa das Impurezas de Ge e Sm
Encontradas em Várias Amostras de ThO₂

Amostra	$\mu\text{gGd/gThO}_2$	$\mu\text{gSm/gThO}_2$
ThO ₂	51,5 ± 3,5	205 ± 22
ThO ₂ + Ti	—	196 ± 31
ThO ₂ + NiO + HgO	41,5 ± 2,2	160,5 ± 34,8
ThO ₂ + NiO + HgO + Gd ₂ O ₃	—	185 ± 48

Esta concordância de resultados mostra numa boa aproximação, que a técnica de análise dos dados que usamos é coerente.

IV.4 – Curvas Experimentais de Calibração para Determinação da Massa da Impureza

No capítulo IV.1 apresentamos as curvas teóricas que permitem determinar a massa de uma impureza presente numa matriz a partir da área do pico correspondente à impureza que aparece no espectro medido dos gamas prontos. Contudo, por causa da grande discrepância entre os dados nucleares encontrados na literatura para um mesmo elemento temos não uma, mas várias curvas teóricas, o que dificulta a determinação precisa da massa da impureza (na Figura 20 para o samário temos uma curva para a intensidade gama igual a 0,47% e outra para a intensidade igual a 0,75%). Vimos então ser necessária a construção de curvas experimentais de calibração, medindo-se amostras com quantidades controladas de impurezas numa matriz pura de óxido de urânio ou de óxido de tório.

Para o óxido de tório não foi possível a determinação das curvas de calibração, pois o óxido de que dispúnhamos não era puro (cap. IV.2.1.4).

A análise do óxido de urânio (cap. IV.2.5) não mostrou nenhuma impureza na região de altas energias, portanto pudemos usar matrizes de UO₂ na preparação de amostras para a construção das curvas experimentais de calibração.

IV.4.1 – Amostras de Óxido de Urânio com Impurezas para Curvas de Calibração

Foram preparadas e medidas três amostras de óxido de urânio com impurezas de samário e níquel sob forma de óxidos de mesma procedência que os óxidos das amostras anteriores (cap. II.3.1). Tanto a matriz como as impurezas foram pesadas cuidadosamente com uma balança analítica Merck (precisão de balança: 0,06 mg). Na Tabela XII apresentamos as massas colocadas em cada amostra.

Tabela XII

Amostras para Calibração

Amostra	Matriz UO_2 (g)	Sm_2O_3 (mg)	NiO (mg)
A1	4,5057	4,0	3,8
A2	4,5357	8,0	7,4
A3	4,6171	12,849	11,8

As três amostras foram medidas no arranjo experimental descrito no cap. II.1, mas com um colimador final de chumbo com diâmetro igual a 0,4 cm e distante 20 cm do detector de Ge(Li) que está num ângulo de 57° com o feixe colimado dos raios γ .

IV.4.2 – Construção das Curvas de Calibração

As áreas dos picos que aparecem no espectro medido de cada amostra foram calculadas pelo método descrito no cap. 1.1.2.

Para o urânio escolhemos o pico de absorção total da transição 4060,5 KeV do ^{239}U e para o samário o pico de absorção total da transição 7213 KeV do ^{151}Sm . Para o níquel escolhemos o pico de duplo escape da transição 8999 KeV do ^{59}Ni por apresentar melhor estatística de contagem. Calculamos a razão das áreas dos picos da impureza e da matriz e construímos as curvas experimentais de calibração da razão das áreas em função da massa colocada da impureza (em microgramas por grama de UO_2). Na Tabela XIII apresentamos as massas das impurezas e as respectivas razões (área impureza/área urânio).

Tabela XIII

Massa das Impurezas (ppm) e Razão das Áreas dos Picos
Para as Amostras de Calibração

Amostras	$\mu gSm/gUO_2$	$\frac{\text{ÁREA } ^{151}Sm}{\text{ÁREA } ^{239}U}$	$\mu gNi/gUO_2$	$\frac{\text{ÁREA } ^{59}Ni}{\text{ÁREA } ^{239}U}$
A 1	766	$0,1974 \pm 0,0101$	663	$0,0260 \pm 0,0027$
A 2	1521	$0,3813 \pm 0,0185$	1282	$0,0429 \pm 0,0037$
A 3	2783	$0,7142 \pm 0,0585$	2008	$0,0773 \pm 0,0082$

Na Figura 47 apresentamos as curvas de calibração experimentais da razão área impureza/área urânio como função da massa da impureza colocada na matriz. O ajuste das retas foi feito pelo método dos mínimos quadrados levando em consideração o erro na razão das áreas.

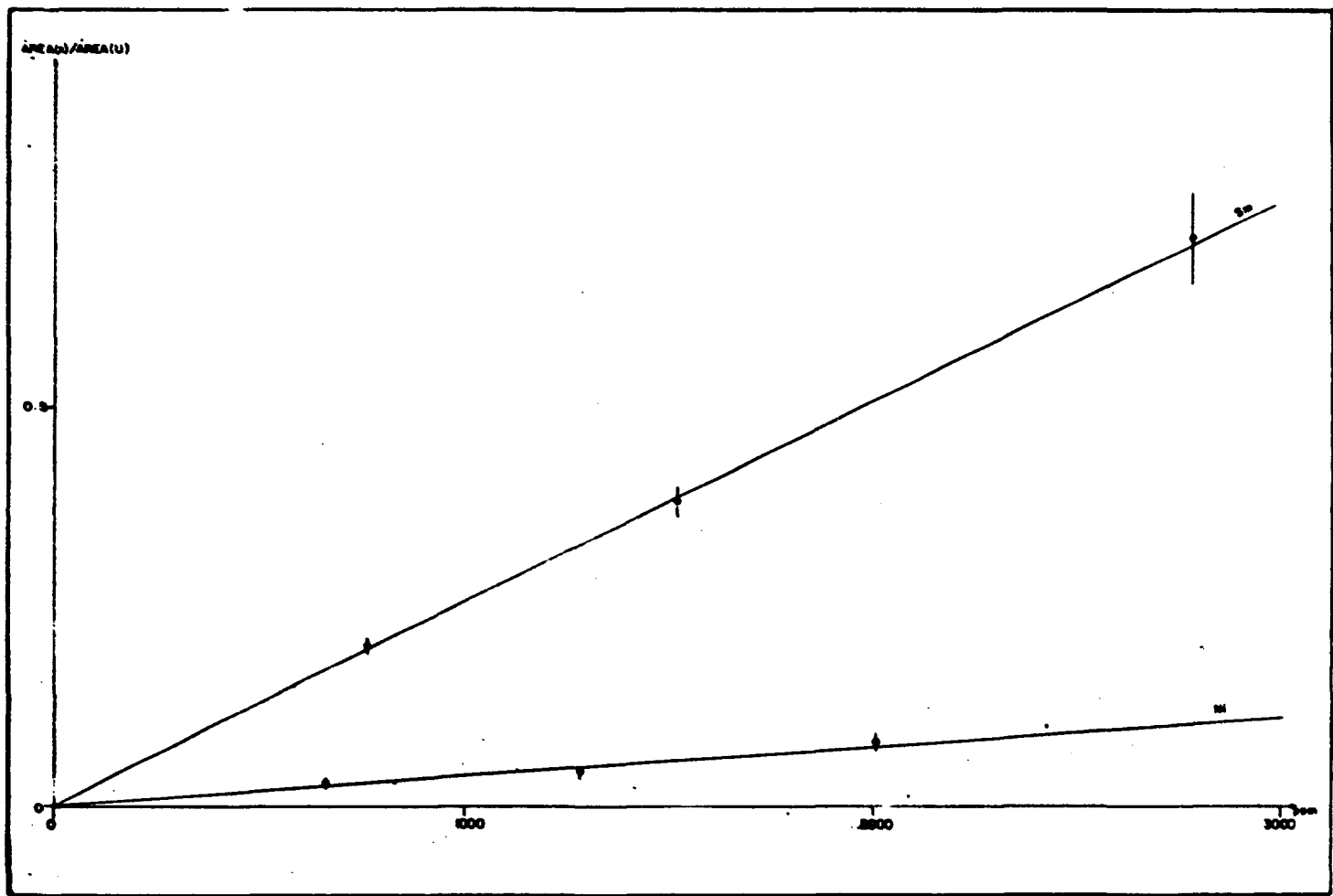


Figura 47 - Curvas Experimentais de Calibração para Impurezas em Matriz de UO_2

Pelas curvas experimentais observamos que os três pontos medidos se ajustam a uma reta, mostrando que estas curvas podem ser usadas para obter com precisão a quantidade de uma impureza presente numa matriz de óxido de urânio, uma vez medido o seu espectro e calculada a área dos picos. Vemos assim que para uma análise quantitativa de uma amostra é interessante construirmos curvas de calibração do sistema experimental para as impurezas, relacionando-as com a matriz de UO_2 ou de ThO_2 .

Numa comparação das curvas experimentais do samário e do níquel com as curvas teóricas apresentadas na Figura 20 (cap. IV.1), obtivemos os resultados abaixo para as massas das impurezas em ppm.

Samário

	A1	A2	A3
C.T.	966	1868	3498
C.E.	766	1521	2783
ERRO	26 %	23 %	26 %

Níquel

	A1	A2	A3
C.T.	805	1330	2397
C.E.	663	1282	2008
ERRO	21%	4%	19%

C.T. = curva teórica

C.E. = curva experimental

ERRO = erro percentual em relação à curva experimental

As discrepâncias entre os resultados obtidos das curvas experimentais e os obtidos pelas curvas teóricas podem ser explicadas tentativamente pelo fato de que as medidas das amostras para a calibração foram realizadas com um colimador final com abertura diferente do colimador utilizado na medida das amostras anteriores e com o detector estando num ângulo de 57° com o feixe colimado dos raios gama (nas amostras anteriores o ângulo era igual a 42°), o que altera a eficiência de detecção do cristal de Ge(Li).

Existe ainda uma outra implicação proveniente do fato de que as medidas foram realizadas numa época de reformas do reator de pesquisa IEAR-1 quando houve a necessidade de mudanças contínuas na configuração do núcleo do reator. Estas mudanças ocasionam uma alteração no espectro dos nêutrons térmicos que incidem sobre a amostra^o, influenciando portanto, a intensidade das linhas γ que aparecem no espectro.

Vemos assim, que as curvas de calibração dependem do sistema experimental utilizado para a

^o A observação de que a mudança do espectro de nêutrons incidente sobre a amostra altera as intensidades relativas das transições gama dos elementos componentes da amostra foi confirmada pelo Dr. N.S. Rasmussen. Ele verificou o mesmo tipo de comportamento durante a preparação do atlas de gamas de captura dos elementos naturais⁽³⁴⁾.

medida das amostras, daí a necessidade de se construir curvas de calibração específicas para as condições experimentais.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS

Vimos neste trabalho uma nova técnica para a determinação de impurezas em compostos de urânio e de tório pela análise dos raios gama prontos da captura radioativa de nêutrons térmicos.

A análise das amostras mostrou que vários elementos podem ser medidos ao mesmo tempo numa amostra complexa diretamente, sem necessidade de qualquer separação química anterior a análise.

A sensibilidade do método é maior para os elementos com secção de choque grande e isto inclui as terras raras tornando assim possível a aplicação deste método de análise para o controle de venenos colocados propositalmente no material combustível nuclear de um reator e também para a determinação de impurezas de terras raras nestes mesmos materiais. Um exemplo disto é a detecção das impurezas de gadolínio e samário em óxido de tório previamente purificado (cap. IV.2.1.4).

O limite de detecção do método é calculado supondo que um elemento pode ser detectado se o produto da sensibilidade relativa S do elemento ($S = I \frac{\sigma}{A} f$) pela sua massa e pelo fluxo de nêutrons excede duas vezes a radiação de fundo na região de altas energias. Contudo (como acontece com outras tabelas de sensibilidade para outros métodos encontrados na literatura) estes limites são válidos somente para condições experimentais ideais que na prática são dificilmente atingidas. Na realidade, o limite deve levar em consideração o fato de que, além das transições gama de interesse, são produzidas também transições de outros isótopos, tanto de impurezas como da própria matriz e que aumentam o nível da radiação de fundo. Um exemplo é a impureza de 150 ppm de ferro em óxido de urânio (ca. IV.2.6) que dificilmente é observada no espectro por causa da radiação de fundo proveniente da própria matriz e que pelos limites de detecção calculados deveria se destacar da radiação de fundo.

Nas amostras complexas as impurezas com secção de choque baixa são mascaradas por aquelas de secção de choque alta e novamente os limites teóricos de detecção não são verificados. De fato, podemos observar isto numa comparação entre a amostra de $\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO}$ e a amostra de $\text{ThO}_2 + \text{NiO} + \text{HgO} + \text{Gd}_2\text{O}_3$. Enquanto que na primeira amostra (cap. IV.2.3) apareceram várias transições do mercúrio e do níquel acima da radiação de fundo, na outra amostra (cap. IV.2.4) o gadolínio mascarou quase todas as transições do mercúrio e o aumento na radiação de fundo dificultou a detecção das transições do níquel.

A discrepância observada entre alguns valores das massas colocadas das impurezas (níquel e mercúrio) e as calculadas pelas curvas teóricas pode ser explicada em termos das alterações na intensidade das linhas gama causadas pela mudança do espectro de nêutrons térmicos que incidem sobre a amostra. Esta mesma mudança é responsável em parte também pela diferença entre as curvas teóricas e experimentais das áreas dos picos em função das massas dos elementos.

O fato dos pontos das curvas de calibração se ajustarem numa reta depõe a favor da nova técnica de análise mostrando contudo que é sempre aconselhável a construção de curvas de calibração experimentais. A dependência destas curvas com o sistema e as condições experimentais sugere a possibilidade da construção de curvas de calibração não com amostras às quais adicionamos quantidades controladas de impurezas mas sim com amostras de composição reconhecidamente comprovada por outros métodos e laboratórios.

Para melhorar a nova técnica de análise aqui descrita estamos mudando o detector de Ge(Li) para um sistema de detecção que pode funcionar como espectrômetro de pares como supressor do efeito Compton. Isto irá implicar numa diminuição na radiação de fundo do espectro de gamas prontas, o que acarreta uma diminuição dos limites de detecção dos elementos, permitindo detectar quantidades menores de impurezas.

Além disso, estamos procurando melhorar o programa de computador para o cálculo de áreas dos picos, o que permitirá a análise rápida de vários espectros de amostras medidas.

Finalmente queremos lembrar que, apesar de termos desenvolvido esta técnica de análise dos gamas prontas para os compostos de urânio e de tório que são os materiais de interesse na tecnologia nuclear dos dias atuais, ela pode ser utilizada na determinação de impurezas em qualquer outra matriz de interesse (amostras biológicas ou geológicas, por exemplo).

APÊNDICE A

```

C *****
C *
C * FESEDE *** PROGRAMA PARA IDENTIFICAR LINHAS DE DUPLO *
C *
C * ESCAPE , ESCAPE SIMPLES E ABSORCAO TOTAL *
C *
C *****
C
C EN E ENR SAO AS ENERGIAS E ERROS DESTAS LINHAS. ESTES VALORES
C DEVEM ENTRAR EM ORDEM CRESCENTE DE ENERGIA
C
C C2M          ENERGIA DE REPOUSO DO ELETRON
C DC2M        DUAS VEZES A ENERGIA DE REPOUSO DO ELETRON
C C2MR2       ERRO EM C2M AO QUADRADO
C ERRO        MAXIMA DISTANCIA DE EN(I) E EN(J) + C2M E DE EN(K) E
C              EN(I) + DC2M
C NUM         NUMERO DE LINHAS A ANALISAR
C FATOR       FATOR DE SEGURANCA NA IDENTIFICACAO DAS LINHAS
C
C DIMENSION EN(300),ENR(300)
C DATA C2M,DC2M,C2MR2,ERRO/511.0034,1022.0060,1.96E-06,30./
C PRINT1600
C
C LE OS DADOS DE ENTRADA
C
C READ 200,NUM,FATOR
C READ 300 ,(EN(K),ENR(K),K=1,NUM)
C NUM1=NUM-1
C DO 130 I=1,NUM1
C   I1=I+1
C   N=0
C   NN=0
C   DO 30 J=I1,NUM
C     DIF1=EN(J)-EN(I1)-C2M
C     IF(DIF1-ERRO)10,40,40
C 10 DELTA1= ABS(DIF1)-SQRT(ENR(I1)*ENR(I1)+ENR(J)*ENR(J)+C2MR2)*FATOR
C     IF(DELTA1)20,20,30
C 20 JJ=J
C     N=N+1
C 30 CONTINUE
C 40 DO 70 K=I1,NUM
C     DIF2=EN(K)-EN(I1)-DC2M
C     IF(DIF2-ERRO)50,80,80
C 50 DELTA2 = ABS(DIF2)-SQRT(ENR(I1)*ENR(I1)+ENR(K)*ENR(K)+4*C2MR2)*FATOR
C     IF(DELTA2)60,60,70
C 60 KK = K
C     NN = 2

```

```

70 CONTINUE
80 NNN =N+NN+1
   GO TO (90,100,110,120),NNN
90 ET1=EN(I)+C2M
   ET2=EN(I)+DC2M
   A=SQRT(ENR(I)*ENR(I)+C2MR2)
   B=SQRT(ENR(I)*ENR(I)+4*C2MR2)
   PRINT 400,EN(I),ENR(I),EN(I),ENR(I)
   PRINT 500,EN(I),ENR(I),ET1,A
   PRINT 600,EN(I),ENR(I),ET2,B
   GO TO 130
100 ET1=EN(I)+C2M
   ETS=EN(JJ)+C2M
   ETD=EN(I)+DC2M
   A=SQRT(ENR(I)*ENR(I)+C2MR2)
   B=SQRT(ENR(I)*ENR(I)+4*C2MR2)
   C=SQRT(ENR(JJ)*ENR(JJ)+C2MR2)
   PRINT 700,EN(I),ENR(I),ET1,A
   PRINT 800,EN(JJ),ENR(JJ),EN(JJ),ENR(JJ)
   PRINT 900,EN(I),ENR(I),ETD,B
   PRINT1000,EN(JJ),ENR(JJ),ETS,C
   GO TO 130
110 ET2=EN(I)+DC2M
   A=SQRT(ENR(I)*ENR(I)+4*C2MR2)
   PRINT1100,EN(I),ENR(I),ET2,A
   PRINT1200,EN(KK),ENR(KK),EN(KK),ENR(KK)
   GO TO 130
120 ET1=EN(JJ)+C2M
   ET2=EN(I)+DC2M
   A=SQRT(ENR(I)+ENR(I)+4*C2MR2)
   B=SQRT(ENR(JJ)*ENR(JJ)+C2MR2)
   PRINT1300,EN(I),ENR(I),ET2,A
   PRINT1400,EN(JJ),ENR(JJ),ET1,B
   PRINT1500,EN(KK),ENR(KK),EN(KK),ENR(KK)
130 CONTINUE
200 FORMAT(15,F6.2)
300 FORMAT(4(F10.3,F9.4))
400 FORMAT(1H-,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,18HANSORCAO TOTAL
1 UU)
500 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,18HESCAPE SIMPLES
2 UU)
600 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,12HESCAPE DUPLO)
700 FORMAT(1H-,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,17HESCAPE SIMPLES
3 E)
800 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HABSORCAO TOTAL/
412X,2H*****UU*****))
900 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HESCAPE' DUPLO E)
1000 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HESCAPE' SIMPLES)
1100 FORMAT(1H-,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HESCAPE DUPLU E)
1200 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HABSURCAO TOTAL)
1300 FORMAT(1H-,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,12HESCAPE DUPLU)
1400 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HESCAPE SIMPLES)
1500 FORMAT(1H ,1X,F10.3,2X,F9.4,4X,F10.3,2X,F9.4,5X,14HABSORCAO TOTAL)
1600 FORMAT(1H1,4X,5H1NHA,7X,4HERR0,7X,9HTRANSICAO,5X,4HERR0,5X,22HTIP
SU DE LINHA POSSIVEL)
   STOP
   END

```


REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AJZENBERG-SELOVE, F. Energy levels of light nuclei $A = 13-15$. *Nucl. Phys. A*, Amsterdam, 268:138, 1976.
2. BOGAARDT, M. & MUYSKEN, M. The Nero reactor for ship propulsion. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August - 9 September, 1964*, v.10: *Nuclear reactors-II. Fast reactors and advanced concepts*. New York, 1965.
3. BOLLINGER, L. M. & THOMAS, G. E. $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$ and states of ^{239}U . *Phys. Rev. C*, New York, 6:1322-38, 1972.
4. BRITO, J. et alii. *Determinação espectrográfica de terras raras em compostos de tório: préconcentração por cromatografia no sistema celulose-ácido nítrico-éter*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1976. (IEA-415).
5. CAZOTTI, R. I. & ABRÃO, A. *Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides into an alumina colum.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1973. (IEA-295).
6. CLINE, J. E. Studies of detector efficiencies and operating characteristics of Ge(Li) detector. *IEEE Trans. nucl. Sci.*, New York, NS15:198-213, 1978.
7. COMPENDIUM of thermal neutron capture gamma ray measurements, part I, $Z \leq 46$. *Nucl. Data A*, 3:367-650, 1967.
8. _____, part II, $Z = 47$ to $Z = 67$ (Ag to HO). *Nucl. Data Tables A*, 5:21-242, 1968.
9. _____, part III, $Z = 68$ to $Z = 94$ (Er to Pu). *Nucl. Data Tables A*, 5:243-431, 1969.
10. CZAKOW, J. Evaluation of spectrographic techniques for the determination of impurities in uranium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: 2nd panel report... in Vienna, 23-26 March 1964*. Vienna, 1966. (Technical reports series, 62). p.6-16.
11. DEPPE, A. L. & LORDELLO, A. R. *Análise espectrográfica semiquantitativa de impurezas correntes em compostos de urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, set. 1971. (IEA-246).
12. EBERLE, A. R. & LERNER, M. N. Determination of boron in berillium, zirconium, thorium and uranium: dissolution in bromin-methanol. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 32:146, 1960 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel on... held in Vienna, 17-21 September 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18). p.40.
13. EGIDY, T. et alii. Nuclear levels in ^{233}Th excited by neutron capture and (d, p) reactions. *Phys. Rev. C*, New York, 6:226-84, 1972.
14. FELCHMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:418, 1958 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel on... held in Vienna, 17-21 September 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18). p.40.

15. FRANÇA JR, J. M. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (IEA-277).
16. GOMES, R. P. *Eficiência de algumas substâncias como carreadores espectroquímicos: aplicação na análise quantitativa de dezoito elementos traços em urânio e seus compostos*. São Paulo, 1977. [Dissertação de mestrado].
17. GREENWOOD, R. C. *Evaluation of thermal neutron capture gamma ray techniques for nondestructive analysis of reactor burnable poisons*. Chicago, Ill., MIT, Research Institute, Technology Center, Oct. 1965. (IITRI-578P11-54).
18. _____ & SPALEK, J. Use of neutron-capture gamma rays for non-destructive analysis of burnable poisons in fully enriched uranium fuel. *Trans. Am. nucl. Soc.*, Hinsdale, Ill., 7:343-4, 1964.
19. HELMER, R. G. & PUTNAM, M. H. GAUSS V, a computer program for the analysis of gamma-ray spectra from Ge(Li) spectrometers. Idaho Falls, Aerojet Nuclear Company, Jan. 1972. (ANCR-1043).
20. _____ et alii. Gamma-ray energy and intensity measurements with Ge(Li) spectrometers. In: HAMILTON, W. D., ed. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p.775-837.
21. _____ et alii. Precise comparison and measurement of gamma ray energies with a Ge(Li) detector. 1. 50-420 KeV. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 77:141-58, 1970.
22. _____, _____. 2. 400-1300 KeV. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 96:173-96, 1971.
23. IKUTA, A. *Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear: estudo do sistema $Th(NO_3)_4-HNO_3-NaNO_3-TBP$ -varsol*. São Paulo. [Dissertação de mestrado].
24. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel . . . , held in Vienna, 17-21 September 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18). p.36.
25. KERN, J. & DUC, D. Levels in ^{233}Th using the $^{233}Th(n,r)$ reaction. *Phys. Rev. C*, New York, 10:1554-9, 1974.
26. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compactos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972. [Dissertação de mestrado].
27. MERTEN, U. et alii. Uranium-zirconium hydride fuel elements. In: HAUSNER, H. H. & SCHUMAR, J. F., eds. *Nuclear fuel elements*. New York, Reinhold, 1959. p.79-93.
28. MOORE, R. H. & ZIEGLER, R. K. The use of high speed computers in determining the parameters of non-linear functions by iterative least square methods. *Trans. Am. nucl. Soc.*, Hinsdale, Ill., 1:128-9, 1958.
29. NAKAI, T. et alii. Determination of rare elements in thorium and thorium oxide by activation analysis. *Nippon Kagaku Zasshi*, 82:197-200, 1961 e por INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel on . . . , held in Vienna, 17-21 September 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18) p.40.

30. NAKAZIMA, T. & FUKUSHIMA, H. Spectrographic determination of trace elements in thorium oxide. *Bunseki Kagaku*, 9:330-6, 1960 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the pannel on . . . , held in Vienna, 17-21 September, 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18). p.40.
31. *NUCLEAR data sheets*, New York, v.86, n.4, p.398-400, 1971.
32. *NUCLEAR data sheets*, New York, v.11, n.2, p.222-4, 1974.
33. *NUCLEAR data sheets*, New York, v.18, n.3, p.291-3, 1976.
34. RASMUSSEN, N. C. et alii. *Thermal neutron capture gamma ray spectra of the elements*. (AFCRL-69-0071) apud DUFFEY, D. et alii. Analytical sensitivities and energies of thermal neutron-capture gamma rays. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 80:149-71, 1970.
35. SAUTERON, J. *Les combustibles nucléaires*. Paris, Hermann, 1965. p.67-8.
36. SIMNAD, M. T. *Fuel element experience in nuclear power reactors*. New York, Gordon and Breach, 1971. p.188, 191 e 368.
37. YOSHIMORU, T. & TAKEUSCHI, T. Colorimetric determination of boron with curcumin: determination of boron in metallic uranium. *Bunseki Kagaku*, 9:354-9, 1960 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel on . . . , held in Vienna, 17-21 September 1962*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 18). p.40.
38. ZUMWALT, L. R. *Fission product element yields and characteristics*. San Diego, Calif., General Dynamics Corporation, General Atomic Division [s.d.]. (GAMD-891).



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