

BR4902726



**ANÁLISES ISOTÓPICAS DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA  
DE MASSA TERMOIÔNICA**

**Noemia M. P. de Moraes**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 115  
IEA - DT - 115**

**JANEIRO/1979**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

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

### **PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

### **SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ANÁLISES ISOTÓPICAS DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA  
DE MASSA TERMOIÔNICA**

**Noemia M. P. de Moraes**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre  
- Área Tecnologia Nuclear" - Orientador Dr.  
Cláudio Rodrigues. Apresentada e defendida em 28  
de Junho de 1978 no Instituto de Energia Atômica.**

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11**

**B16**

**Uranium**

**Mass spectroscopy**

**Surface ionization**

**Mass spectrometers**

**Calibration standards**

---

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

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA ..	3
II.1 – Mecanismo de Termoionização .....	3
II.2 – Impacto de Elétrons e Termoionização .....	6
II.3 – Fatores que Controlam a Precisão do Método .....	8
II.4 – Determinação dos Fatores de Correção .....	10
II.5 – Precisão das Medidas .....	15
<b>CAPÍTULO III</b>	
PARTE EXPERIMENTAL .....	18
III.1 – Espectrômetro de Massa TH-5 e Sistema de Processamento de Dados – SS 106 TH 39 ..	18
III.2 – Procedimento Químico-Analítico para Medidas Isotópicas de Urânio .....	27
III.3 – Medidas das Razões Isotópicas .....	28
III.4 – Procedimento Analítico .....	30
<b>CAPÍTULO IV</b>	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	33
IV.1 – Resultados para Razões Isotópicas $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em Amostras de Urânio Natural .....	33
IV.2 – Resultados Obtidos para a Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em Amostras-Padrão NBS-U500 .....	39
IV.3 – Resultados Obtidos para a Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em Amostras de Vários Padrões Isotópicos ..	46
IV.4 – Observação da Região de Linearidade para o Sistema de Medida de Corrente Iônica Através de Razões Isotópicas Obtidas em Várias Amostras-Padrão .....	56
<b>CAPÍTULO V</b>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES GERAIS .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 – Tipos de Arranjos para os Filamentos e Introdução na Fonte de Íons .....	7
Figura 2.2 – Varredura Manual para as Intensidades $^{235}\text{U}$ e $^{238}\text{U}$ . O Conjunto de Razões $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ é Obtido pelo Método de Interpolação Alternada .....	12
Figura 3.1 – Diagrama Representativo para a Execução do Programa .....	22
Figura 3.2 – Diagrama Representativo de Execução de Varredura Automática .....	23
Figura 3.3 – Intensidade de $^{187}\text{Re}$ em Função da Corrente de Filamento .....	32

## ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela II.1 – Comparação da Análise Isotópica de Urânio por Termoionização e por Impacto de Elétrons .....	8
Tabela II.2 – Composição Isotópica dos Padrões de Urânio da National Bureau of Standards ..	10
Tabela III.1 – Intensidade Iônica do $^{187}\text{Re}^+$ Relativa à Corrente de Filamento (i) a uma Pressão P .....	31
Tabela IV.1 – Resultados Obtidos para Amostras de $10^{-6}$ g de Urânio Natural .....	35
Tabela IV.2 – Resultados Obtidos para Amostras de $10^{-5}$ g de Urânio Natural .....	36
Tabela IV.3 – Valores de $\bar{R}_j$ e Variância Interna das Medidas Isotópicas $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em Amostras de $10^{-6}$ g de Urânio Natural .....	37
Tabela IV.4 – Valores de $\bar{R}_j$ e Variância Interna das Medidas Isotópicas $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em Amostras de $10^{-5}$ g de Urânio Natural .....	37
Tabela IV.5 – Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da Amostra A – Padrão NBS-U500 .....	40
Tabela IV.6 – Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da Amostra B – Padrão NBS-U500 .....	41
Tabela IV.7 – Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da Amostra C – Padrão NBS-U500 .....	42
Tabela IV.8 – Valores Obtidos de $\bar{R}_j$ e Variância Interna das Medidas Isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para Amostras A, B e C do Padrão NBS-U500 .....	43
Tabela IV.9 – Valores Obtidos de $\bar{R}_j$ Corrigidos para DM e Respective Valores $\Delta/R_v$ para Amostras-Padrão NBS-U500 .....	45
Tabela IV.10 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para Análise do Padrão NBS-U010 .....	47
Tabela IV.11 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U020 .....	48
Tabela IV.12 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U030 .....	49
Tabela IV.13 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U050 .....	50
Tabela IV.14 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U100 .....	51
Tabela IV.15 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U200 .....	52
Tabela IV.16 – Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos para a Análise do Padrão NBS-U750 .....	53
Tabela IV.17 – Valores Obtidos de $\bar{R}_j$ e Variância Interna das Medidas Isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para Várias Amostras-Padrão .....	55
Tabela IV.18 – Valores Verdadeiros do NBS, Valores Obtidos de $\bar{R}_j$ Corrigidos para Discriminação de Massa e Respective Valores $\Delta/R_v$ para Várias Amostras-Padrão ..	55
Tabela IV.19 – Razões Isotópicas Obtidas ( $R_M$ ) para os Padrões Analisados, Razões Verdadeiras dos Padrões NBS ( $R_M$ ) e as Respective Intensidades das Correntes Iônicas .....	57

# ANÁLISES ISOTÓPICAS DE URÂNIO POR SPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

Noemia M. P. de Moraes

## RESUMO

~~Este trabalho trata~~ medidas isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. Ênfase especial é dada à investigação dos parâmetros que afetam diretamente a precisão e exatidão dos resultados.

São estabelecidos procedimentos otimizados para o processamento químico das amostras de urânio, deposição nos filamentos, vaporização, ionização e medida das correntes iônicas.

Métodos estatísticos adequados são apresentados para o cálculo das variâncias interna e externa e do desvio médio padrão.

Os procedimentos e métodos estabelecidos são aplicados na análise isotópica de urânio natural e urânio de amostras-padrão fornecidas pela National Bureau of Standards com diferentes composições isotópicas.

Os resultados obtidos concordam com os valores certificados dentro dos limites especificados. Os resultados para a razão isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  são empregados no cálculo do fator de discriminação de massa, utilizando o padrão NBS-U500 e uma série de amostras-padrão com composições isotópicas variáveis.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Nas diferentes etapas do ciclo do combustível nuclear é essencialmente requerido, e igualmente importante, o conhecimento preciso das concentrações dos elementos e de suas composições isotópicas. Em várias das atividades desenvolvidas num ciclo de combustível nuclear – enriquecimento isotópico, fabricação do combustível, irradiação em reatores nucleares e reprocessamento – materiais tais como urânio, transurânicos, produtos de fissão têm frequentemente suas composições isotópicas sensivelmente alteradas. Dessa maneira, a caracterização desses materiais não pode estar limitada somente ao conhecimento das quantidades dos elementos, mas deve ser suplementada por uma análise isotópica.

A necessidade do conhecimento exato das quantidades isotópicas pode ser enfatizada por razões tais como: contabilidade de material físsil e fértil, controle das especificações para materiais combustíveis, considerações sobre criticalidade, medida da taxa de queima (burnup), controle de processos de enriquecimento isotópico, determinação de custos do ciclo do combustível.



O desenvolvimento comercial de espectrômetros de massa por termoionização com alta resolução tem conduzido a uma utilização quase exclusiva desses instrumentos para medidas isotópicas em materiais nucleares. Espectrômetros de massa por impacto de elétrons, embora capazes de fornecer resultados mais precisos quando se usam técnicas de calibração especialmente desenvolvidas, têm seu uso quase que exclusivamente limitado a centrais de enriquecimento isotópico.

Espectrômetros de massa por termoionização têm vantagens imediatas de:

- não requererem amostras na forma de gás e, dessa maneira, possibilitam sua aplicabilidade a um maior número de elementos, incluindo todos os actínídeos;
- possibilitarem medidas precisas com quantidades de material de microgramas ou menos;
- apresentarem reduzido efeito memória quando são utilizadas fontes de íons especialmente construídas, possibilitando a realização de análises isotópicas consecutivas de amostras com distribuições isotópicas extremamente variáveis.

A desvantagem maior da espectrometria de massa termo-iônica, em relação à espectrometria de massa por impacto de elétrons, é a precisão final dos resultados.

Devido, principalmente, à preferencial evaporação e ionização dos isótopos mais leves em relação aos isótopos mais pesados, ou seja, efeito de discriminação de massa que está ligado diretamente à técnica de termoionização, a precisão final dos resultados pode ser sensivelmente afetada, em consequência das condições de reprodutibilidade no processo de produção de íons.

Assim, torna-se necessário o estabelecimento de um método analítico para as medidas isotópicas, que inclui três áreas: processamento químico das amostras, caracterização da instrumentação e o procedimento de medida de razões isotópicas no espectrômetro de massa. Um pré-requisito para medidas isotópicas precisas é uma avaliação das contribuições dos erros envolvidos em cada uma destas áreas, sendo, portanto, essencialmente necessário que seja dada igual atenção a todas as fases da medida.

Para assegurar o nível de exatidão e precisão que é requerido para medidas isotópicas em materiais nucleares, são necessárias uma contínua observação dos fatores de calibração do espectrômetro de massa e uma reprodutibilidade nos procedimentos químico-analíticos, desde o processamento das amostras até a medida das correntes iônicas.

Os parâmetros instrumentais restringem a seleção de condições para certos procedimentos analíticos, e tornam-se freqüentemente fatores limitantes e decisivos na seleção de condições ótimas para a medida de razões isotópicas por espectrometria de massa termo-iônica.

A tarefa do operador é significativamente importante, pois cabe a ele a responsabilidade de assegurar a qualidade da análise, que deve estar dentro das especificações analíticas estabelecidas.

O grau de precisão final dos resultados é diretamente dependente da habilidade de controlar, combinar e reproduzir todos os parâmetros envolvidos numa análise.

Especificamente na termoionização, é necessário investigar aqueles parâmetros que afetam mais significativamente a razão evaporação-ionização na amostra e desenvolver meios de somente iniciar uma medida exatamente nas mesmas condições. Portanto, mesmo depois do processamento químico fornecer soluções de concentração uniforme é necessário procurar condições ótimas de montagem da amostra no filamento e de análise por espectrometria de massa propriamente dita.

Este trabalho tem por finalidade estabelecer condições ótimas para a determinação precisa de composição isotópica de urânio por meio da espectrometria de massa termo-iônica.

As medidas são realizadas utilizando um espectrômetro de massa termoiônico, modelo TH-5, da Varian-Mat, acoplado a uma unidade de controle de processamento de dados, modelo Spectrosystem 106 TH de Varian.

O nível de precisão e exatidão, normalmente requeridos nessas medidas, exige o estabelecimento de esquemas otimizados de procedimentos químicos e analíticos para o processamento das amostras de urânio, desde a sua dissolução até a obtenção de intensidades iônicas estáveis e exatamente reprodutíveis.

Além da realização das medidas propriamente ditas, estes esquemas otimizados foram utilizados para a realização de medidas isotópicas em amostras-padrão de urânio, fornecidas pelo "National Bureau of Standards", através das quais os fatores de discriminação de massa inerentes às medidas de razões isotópicas por termoionização puderam ser calculados.

Uma ênfase especial foi dada à avaliação da precisão final dos resultados para as razões isotópicas obtidas.

## CAPÍTULO II

### ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

A utilização da espectrometria de massa para realização de medidas de composição e concentração isotópica em urânio, elementos transurânicos e produtos de fissão, tem sido efetuada nos últimos anos quase que exclusivamente através de espectrômetros de massa por emissão termoiônica.

A espectrometria de massa por termoionização difere sensivelmente, tanto em instrumentação como nos métodos e técnicas de análise, de espectrometria de massa por impacto de elétrons<sup>(4)</sup>, atualmente usada para análises isotópicas de urânio em centrais de enriquecimento isotópico.

Apesar da maior precisão obtida nas análises por impacto de elétrons que, com a utilização de métodos especiais (interpolativo), permitem a obtenção de resultados com um desvio-padrão de, aproximadamente, 0,01%<sup>(4)</sup>, a utilização da espectrometria de massa por termoionização apresenta outras vantagens, que a torna mais amplamente empregada para medidas isotópicas de urânio e elementos transurânicos, em combustíveis nucleares, incluindo combustíveis irradiados.

#### II.1 – Mecanismo de Termoionização

A técnica de termoionização consiste basicamente na ionização de uma amostra na forma sólida, quando aquecida na superfície de um metal com uma alta função trabalho, como por exemplo: tântalo, tungstênio, rênio, platina<sup>(9,11)</sup>.

Devido às grandes variações na eficiência de ionização entre diferentes elementos, ela não é usada normalmente para análises químicas quantitativas, somente com aplicação da técnica de espectrometria de massa – diluição isotópica<sup>(1,7,20)</sup>. A principal aplicação da espectrometria de massa termoiônica é em medidas de abundâncias isotópicas, e neste campo ela se tem tornado o método mais largamente utilizado.

Uma fonte de íons por termoionização é baseada no fato de que átomos ou moléculas numa superfície de um metal aquecido podem evaporar, havendo probabilidade de produção de íons ou de

partículas neutras. Para o caso de um sólido em equilíbrio térmico com uma superfície quente, a probabilidade relativa de evaporação como um íon positivo é dada pela expressão de Langmuir-Saha<sup>(9,21)</sup>:

$$\frac{n_+}{n_0} = \frac{1 - r_+ g_+}{1 - r_0 g_0} \exp. \left( \frac{\phi - I}{kT} \right)$$

$n_+$  = número de íons positivos;

$n_0$  = número de partículas neutras;

$r_+$ ,  $r_0$  = coeficientes de reflexão interna para íons e partículas neutras, respectivamente;

$g_+$ ,  $g_0$  = pesos estatísticos apropriados;

$\phi$  = função trabalho da superfície;

$I$  = potencial de ionização do elemento;

$T$  = temperatura absoluta da superfície;

$k$  = constante de Boltzmann.

A variação da eficiência de ionização com a temperatura, função trabalho e potencial de ionização pode ser simplificada escrevendo:

$$\frac{n_+}{n_0} \approx \exp. \left( \frac{\phi - I}{kT} \right)$$

Se um material de potencial de ionização  $I$  é aquecido à temperatura  $T$ , na superfície de um metal com uma função trabalho  $\phi$  então  $n_+$  e  $n_0$  são respectivamente o número de íons positivos e partículas neutras, que evaporam da superfície ionizante, por unidade de tempo. O fenômeno é bastante seletivo, pois depende do parâmetro  $(\phi - I)$ . Quanto maior a razão  $n_+/n_0$ , melhor será a eficiência de ionização; portanto, devemos obter para cada caso um compromisso entre  $(\phi - I)$  e  $T$ , de modo a se obter uma razão  $n_+/n_0$  máxima. A temperatura não deve ser aumentada aleatoriamente, porque, dependendo do material a ser analisado, pode haver a evaporação total do material antes de se processar a ionização.

Pela equação, temos que, se o potencial de ionização da molécula é menor do que a função trabalho da superfície metálica, isto é,  $\phi - I \gg kT$ , então  $n_+/n_0$  é grande, resultando uma maior probabilidade de ionização para as partículas evaporadas. Exemplos deste tipo com até 100% de ionização já foram observados para vapores de metais alcalinos em contato com superfícies aquecidas de tungstênio e níquel<sup>(8)</sup>.

Em contraste, se o potencial de ionização da molécula é mais alto do que a função trabalho, a razão  $n_+/n_0$  pode ser extremamente pequena.

Assim, a eficiência de ionização pode variar de várias ordens de grandeza, para diferentes elementos, conforme os valores de  $\phi$ ,  $I$  e  $kT$ .

Portanto, se  $I < \phi$ , não se requerem altas temperaturas para obtenção de uma boa eficiência de ionização. Por outro lado, se  $I > \phi$ , a temperatura de ionização do filamento deve ser significativamente alta, para se obter uma ionização adequada, havendo nesse caso possibilidade de evaporação rápida de todo o material.

Assim, é importante ter um valor positivo para  $(\phi - I)$ , pois temos maior eficiência de ionização a uma temperatura menor, enquanto que para  $(\phi - I)$  negativo é necessária uma temperatura bem alta para obter alta eficiência de ionização.

Dentre os filamentos que apresentam alta função trabalho, e que podem ser utilizados para análise por termoionização, temos: tântalo, tungstênio, platina e rênio.

A seguir estão tabelados os valores de função trabalho e respectivos pontos de fusão para esses materiais utilizados como filamentos:<sup>(11)</sup>

FILAMENTO	$\phi$ (eV)	P.F. (°K)
Ta	4,19	3.100
W	4,52	3.600
Pt	5,32	2.000
Re	4,80	3.440

Pela Tabela acima podemos observar que a platina apresenta maior função trabalho; entretanto, seu ponto de fusão é relativamente baixo, e na escolha do filamento deve haver também um compromisso entre a função trabalho e ponto de fusão. Entre os filamentos acima, o mais adequado é o filamento de rênio, que apresenta alta função trabalho e alto ponto de fusão. O potencial de ionização para o urânio é 6,08 eV<sup>(9)</sup>; portanto, é necessária alta temperatura para obtenção de boa eficiência de ionização.

Os arranjos usados para a produção de íons positivos de uma amostra sólida podem ser divididos em: filamentos simples, filamentos duplos, filamentos triplos e superfícies especialmente preparadas, que são apenas variações dos filamentos citados.

Para filamentos simples, a evaporação e a ionização da amostra ocorrem simultaneamente. As moléculas da amostra são ionizadas na evaporação a partir do filamento evaporador. Esse arranjo é adequado para amostras nas quais se alcança uma ionização suficientemente alta no nível da temperatura de evaporação, isto é, amostras cuja razão entre a energia de ionização e calor de evaporação é baixa.

Para o tipo de arranjo de filamento duplo, a evaporação e ionização ocorrem em filamentos independentemente aquecidos. As moléculas da amostra são evaporadas no filamento evaporador e são ionizadas ao colidirem com o segundo filamento ionizador, aquecido a uma temperatura muito mais alta do que o filamento evaporador. Isto permite a realização de análises em amostras para as quais a temperatura de ionização é muito mais alta do que a temperatura de evaporação. Para essas amostras haveria evaporação muito rápida na temperatura necessária para a ionização.

Para filamento triplo, a evaporação e ionização ocorrem em filamentos independentemente aquecidos, como para o caso de filamentos duplos. Para se obter um arranjo simétrico que seja mais

favorável no que diz respeito à resolução e à sensibilidade, dois filamentos ionizantes são colocados simetricamente em relação ao eixo da fonte iônica. Na Figura 2.1 são mostrados os tipos de arranjos para filamentos simples, duplo e triplo e o esquema de introdução na fonte iônica.

Uma variedade dos mais complicados métodos de preparação das superfícies emissoras vem sendo utilizadas. Na maioria dos casos, o propósito é obter um feixe de ions mais intenso e mais estável, e em outros casos para reduzir ou eliminar o fracionamento dos isótopos durante a evaporação.

Geralmente, o elemento  $p$  se analisar deve estar na forma de óxido. A amostra é colocada no filamento na forma de um sal solúvel, tais como: nitrato, sulfato, que proporciona maior contato entre a amostra e o filamento, e é em seguida aquecida, de modo a se obter uma amostra na forma de óxido.

Os fatores tais como: espécie química da amostra, a natureza e função trabalho da superfície do filamento, a aderência da amostra ao filamento, podem afetar a intensidade do feixe iônico.

Entretanto, cada elemento apresenta suas características próprias<sup>(19,23)</sup>, e, para melhorar a sensibilidade, algumas investigações preliminares do melhor método e forma química da amostra serão necessárias na maioria dos casos.

## 11.2 – Impacto de Elétrons e Termoionização

A técnica de termoionização apresenta vantagens em relação à técnica de espectrometria de massa por impacto de elétrons<sup>(21)</sup>, entre as quais podemos citar:

### a) Seletividade

Por termoionização é possível a realização de análises isotópicas nos vários elementos de interesse na tecnologia nuclear (tório, urânio, plutônio, transplutônicos e produtos de fissão). Por impacto de elétrons, somente análise isotópica de urânio na forma de  $UF_6$  é possível.

### b) Quantidade de amostra:

As quantidades de amostra requeridas para uma análise por termoionização são da ordem de microgramas, enquanto que em análises por impacto de elétrons se requerem quantidades da ordem de miligramas.

### c) Efeito memória:

Devido a utilização de um novo filamento para cada análise, em espectrometria de massa por termoionização, o máximo efeito memória é em torno de 0,01%, enquanto por impacto de elétrons chega-se a 10%<sup>(4)</sup>.

### d) Determinação de concentração isotópica:

Por termoionização é possível a determinação simultânea da concentração e composição isotópica do elemento analisado, quando se utiliza a técnica de diluição isotópica<sup>(15,17,20)</sup>.

### e) Preparação das amostras:

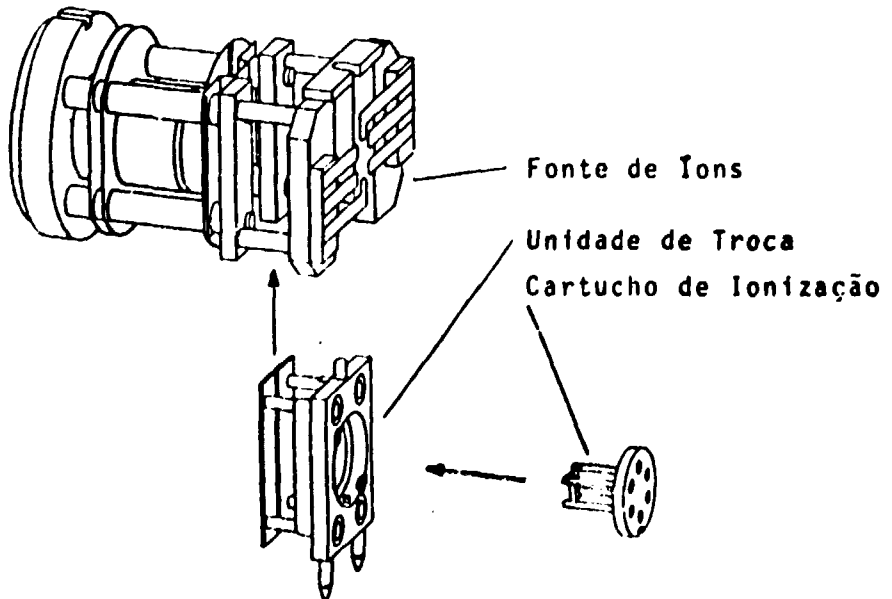
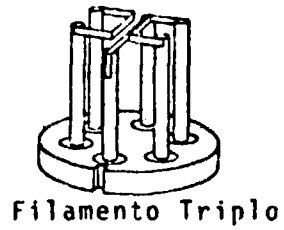
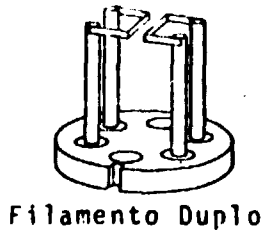
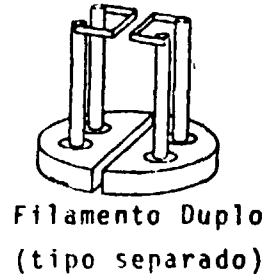
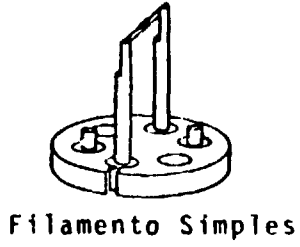


Figure 2.1 - Tipos de Arranjos para os Filamentos e Introdução na Fonte de Íons

Na técnica por termoionização, o processamento químico das amostras é bastante simplificado, comparando-se com o complexo processamento químico necessário para a obtenção de  $UF_6$ .

Observando-se a Tabela II.1, vemos que a maior desvantagem apresentada pela técnica de termoionização, quando comparada com a técnica por impacto de elétrons, é a precisão final dos resultados.

Tabela II.1

Comparação da Análise Isotópica de Urânio por Termoionização e por Impacto de Elétrons

	Termoionização	Impacto de Elétrons
Quantidade de Amostra	$10^{-8}$ — $10^{-4}$ (g)	$10^{-2}$ — $10^{-1}$ (g)
Forma da Amostra	Nitrato, Óxido, metal.	$UF_6$
Memória	< 0.01%	1 — 10%
Pureza	Exceto para alguns alcalinos, pode ser analisada na presença de outros metais.	$UF_6$ — altamente puro
Precisão	$\pm 0.25$ — 1%	$\pm 0.01$ — 0.1%

Este fato se deve principalmente a um efeito de discriminação de massa, fenômeno inerente ao processo de termoionização, e à não obtenção de condições exatamente reprodutíveis no complexo processo de produção de íons.

As grandezas dos fatores que contribuem para o efeito de discriminação de massa podem variar de amostra para amostra, e variar durante uma análise. Dessa maneira, medidas de razão isotópica numa amostra desconhecida não podem ser diretamente comparadas com uma amostra-padrão, com a mesma precisão que se obtém numa análise isotópica por impacto de elétrons.

### II.3 — Fatores que Controlam a Precisão do Método

A utilização da espectrometria de massa por termoionização como uma técnica analítica exige uma determinação precisa dos fatores que contribuem para o efeito de discriminação de massa, e um controle rigoroso de todos os parâmetros que afetam o processo de produção, análise e detecção de íons, tais como: mudanças de geometria na fonte de íons, variações na temperatura de vaporização e ionização dos filamentos, variações na focalização dos íons, instabilidade do ganho do amplificador, diferença nos procedimentos químicos das amostras.

Um bom procedimento analítico deve estar baseado no conhecimento das fontes de desvio, no estabelecimento de normas de controle dos vários parâmetros que contribuem para esses desvios, e na

seleção de uma combinação otimizada dos parâmetros, que deverão ser uniformes e reprodutíveis para cada análise.

Não é essencialmente necessário que a diferença entre a razão isotópica medida e o valor verdadeiro seja mínima, e nenhum esforço é feito nesse sentido; o que se deve procurar é determinar o grau de constância da razão isotópica sob várias condições, escolher o melhor conjunto de condições e verificar o desvio total sob condições experimentais idênticas.

Considerando-se uma medida da razão entre dois isótopos quaisquer de um elemento, o que se obtém na realidade são as correntes iônicas dadas pelas concentrações dos referidos isótopos, que devem ser corrigidos para discriminação de massa e para a linearidade do sistema de medida da corrente iônica.

Exemplificando, se temos dois isótopos A e B de massa  $m_A$  e  $m_B$ , e concentrações  $C_A$  e  $C_B$ , a razão das correntes iônicas será dada por:

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{C_A}{C_B} \left[ 1 + b \left( \frac{m_B - m_A}{m_A} \right) \right] f \left( \frac{i_A}{i_B} \right)$$

onde

$$1 + b \left( \frac{m_B - m_A}{m_A} \right) = \text{termo de discriminação de massa;}$$

$b$  = fator de discriminação de massa;

$$f \left( \frac{i_A}{i_B} \right) = \text{termo de não-linearidade do sistema de medida da corrente iônica.}$$

Portanto, a calibração de um espectrômetro de massa por termoionização vai depender de dois fatores que podem ser experimentalmente determinados, através de medidas de razão isotópica em amostras-padrão de composição isotópica previamente conhecida.

A utilização de um número significativo de amostras-padrão permite uma determinação precisa do coeficiente de discriminação de massa e do coeficiente de não-linearidade, para um dado tipo de instrumento com uma técnica específica de vaporização e ionização, um método determinado de varredura do intervalo de massa, e com um sistema de detecção em condições tão reprodutíveis quanto possível.

Desse modo, a existência de dois fatores que atuam simultaneamente numa medida por termoionização faz com que a escolha dos padrões isotópicos seja extremamente importante<sup>(5,10)</sup>.

Se as medidas de razão isotópica são realizadas em amostras cujas concentrações isotópicas são grandemente variáveis, é recomendado que a determinação do fator de discriminação de massa e do fator de não-linearidade seja realizado separadamente, utilizando várias amostras-padrão de diferentes concentrações isotópicas.

O fator de discriminação de massa é geralmente determinado, utilizando-se padrões isotópicos cujas concentrações dos isótopos de interesse sejam próximas, e com uma diferença de massa relativamente grande.



Para a determinação da linearidade do sistema de medidas da corrente iônica, são recomendados padrões isotópicos, cujas concentrações dos isótopos de interesse sejam sensivelmente diferentes, ou seja, numa razão de aproximadamente 1 para 100 e apresentem uma diferença de massa mínima.

#### 11.4 – Determinação dos Fatores de Correção

Os fatores necessários para a caracterização dos efeitos de discriminação de massa num espectrômetro de massa termoiônico, utilizado nas medidas de razão isotópica de urânio, são normalmente obtidos por meio de uma série de medidas em amostras-padrão de urânio, fornecidas pelo National Bureau of Standards.

A série do N.B.S. é constituída de amostras de  $U_3O_8$  com concentrações isotópicas extremamente variáveis, desde levemente empobrecidas de aproximadamente 0,017% de  $^{235}U$  até amostras altamente enriquecidas de aproximadamente 97,66% de  $^{235}U$ . A série de amostras-padrão do N.B.S. com as respectivas distribuições isotópicas é mostrada na Tabela 11.2.

A determinação dos fatores de discriminação de massa e a precisão dos resultados, utilizando os padrões isotópicos do N.B.S., são obtidas para um dado tipo de instrumento que utiliza uma técnica específica de ionização e detecção de íons, está ligada às condições de reprodutibilidade de todo o sistema e a um número significativo de amostras.

Tabela 11.2

Composição Isotópica dos Padrões de Urânio da  
National Bureau of Standard (NBS)<sup>(18)</sup>

Padrão	Porcentagem Atômica				Razão
	$^{234}U$	$^{235}U$	$^{236}U$	$^{238}U$	$^{235}U/^{238}U$
U-0002	0.00016	0.01755	0.00001	99.9823	---
U-005	0.00218	0.4895	0.00466	99.504	0.004919
U-010	0.00541	1.0037	0.00681	98.984	0.010140
U-015	0.00850	1.5323	0.0164	98.443	0.015565
U-020	0.0125	2.038	0.0165	97.933	0.02081
U-030	0.0190	3.043	0.0204	96.915	0.03143
U-050	0.0279	5.010	0.0480	94.915	0.05278
U-100	0.0676	10.190	0.0379	89.704	0.11360
U-150	0.0993	15.307	0.0660	84.528	0.18109
U-200	0.1246	20.013	0.2116	79.651	0.25126
U-350	0.2438	35.190	0.1673	64.393	0.5465
U-500	0.5181	49.696	0.0755	49.711	0.9997
U-750	0.5923	75.357	0.2499	23.801	3.166
U-800	0.6563	80.279	0.2445	18.820	4.266
U-850	0.6437	85.137	0.3704	13.848	6.148
U-900	0.7777	90.196	0.3327	8.693	10.375
U-930	1.0812	93.336	0.2027	5.380	17.349
U-970	1.6653	97.663	0.1491	0.5229	186.78

#### 11.4.1 – Determinação da Linearidade do Sistema de Medida de Corrente Iônica

Quando o espectrômetro de massa é operado de modo não automático, é necessária a determinação dos fatores de escala para as diferentes sensibilidades do sistema de amplificadores.

A determinação desses fatores de escala pode ser efetuada através da aplicação de um potenciômetro de precisão na entrada dos amplificadores. Para cada voltagem aplicada, registra-se a voltagem de saída para cada sensibilidade do amplificador. A razão entre a voltagem aplicada e a voltagem de saída, para cada sensibilidade, constitui o fator de correção para aquela escala de sensibilidade<sup>(5,8)</sup>.

A Figura 2.2 ilustra uma varredura manual para o espectro de massa de urânio-235 e urânio-238 numa amostra de urânio natural. A determinação do conjunto de razões individuais  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  é obtida pelo método de interpolação alternada, e as intensidades para cada um dos íons são medidas em escalas sensivelmente diferentes, ou seja, 0,1V e 10V para  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , respectivamente, que devem ser corrigidas para os seus respectivos fatores de escala.

Quando o espectrômetro é operado automaticamente utilizando-se um computador, esta calibração não é necessária, pois o módulo de calibração do programa ajusta a unidade de controle do campo magnético no intervalo de massa desejada e faz a varredura automaticamente.

Para sinais de intensidade maior do que um determinado limiar, por exemplo, 0,01V, o pico é reconhecido como uma intensidade iônica de interesse e sua posição e intensidade são determinadas automaticamente.

A região dos picos de interesse é encontrada manualmente, e uma instrução relativa a essa região (intervalo de massa a ser varrido) é dada ao computador.

Neste caso torna-se necessária a determinação do intervalo linear do sistema de medida, onde se dará o registro das intensidades.

A determinação do intervalo linear é realizada com a utilização de padrões isotópicos. Basicamente, o que se faz é a medida da razão entre as correntes iônicas de dois isótopos com mínima diferença de massa, para várias sensibilidades do sistema de medida de corrente iônica do espectrômetro. Para o caso de medidas isotópicas de urânio, o padrão isotópico mais utilizado para determinação do intervalo linear de medida de corrente é o N.B.S.-U-930<sup>(5,21)</sup>, cuja razão  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  é 0.01158, ou ainda outros padrões isotópicos, cuja concentração dos dois isótopos de interesse seja significativamente diferente e com uma diferença de massa unitária. Dessa maneira, pode-se utilizar diferentes sensibilidades do amplificador, com um efeito de discriminação de massa reduzido.

O procedimento para determinação da região linear da corrente iônica se resume na medida das intensidades iônicas dos isótopos de interesse, num grande intervalo de corrente iônica, utilizando dessa maneira as diferentes sensibilidades do sistema de medida. As medidas das razões isotópicas são corrigidas para efeito de discriminação de massa e observa-se a linearidade do sistema de medida, através da razão  $R_{\text{medido}}/R_{\text{verdadeiro}}$  em função das intensidades iônicas obtidas em cada caso.

#### 11.4.2 – Efeitos de Discriminação de Massa

Em espectrometria de massa por terminoionização, os isótopos mais leves de um determinado elemento são preferencialmente evaporados e ionizados, com relação às espécies mais pesadas. Esse efeito de fracionamento isotópico é inerente à técnica termo iônica<sup>(10,21)</sup>, e extremamente dependente da temperatura, e uma função de massa dos isótopos.

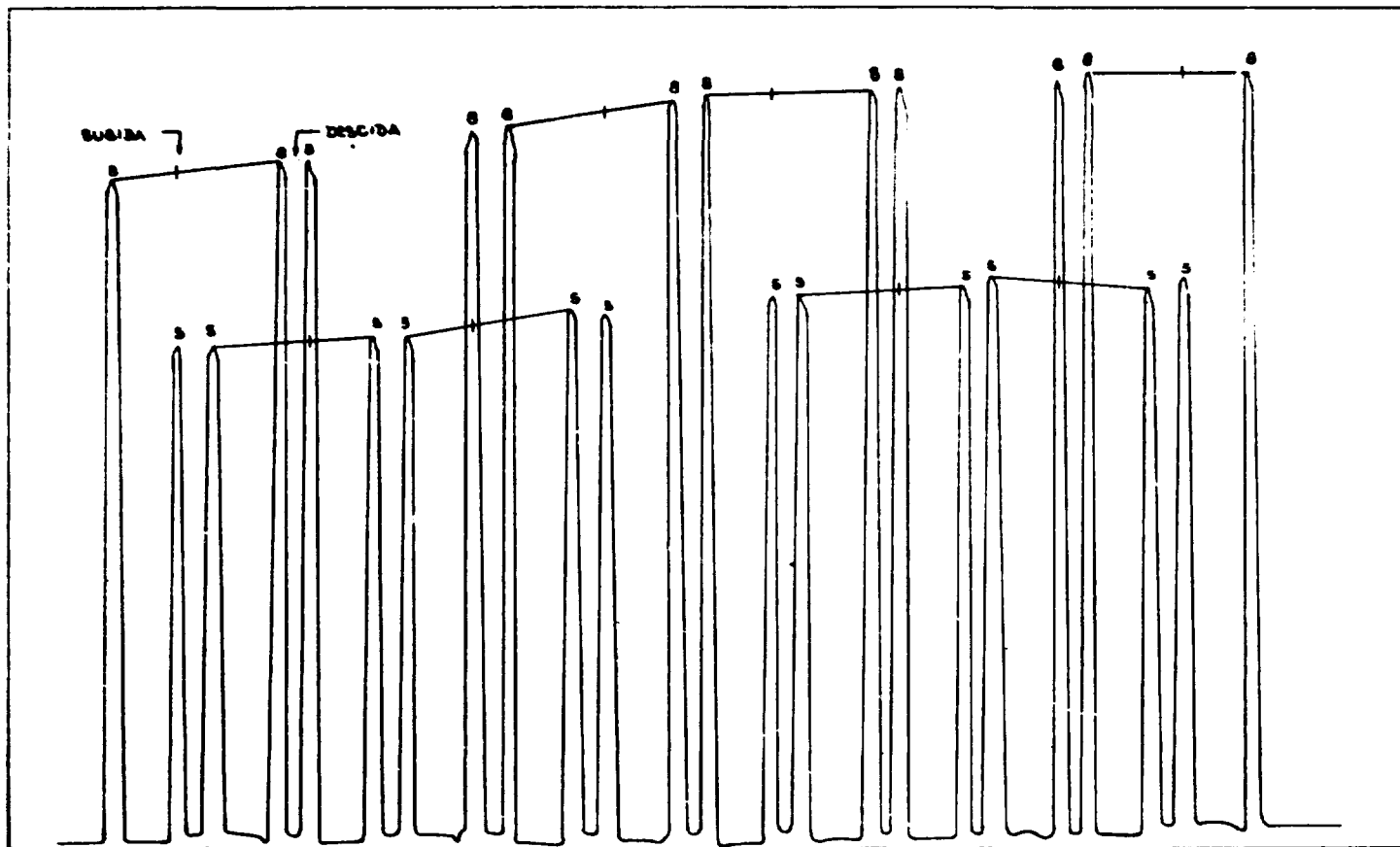


Figura 2.2 — Varredura Manual para as Intensidades  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ . O Conjunto de Razões  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  é Obtido pelo Método de Interpolação Alternada

Geralmente este efeito é estudado através de medidas de razões isotópicas para muitas variações dos parâmetros analíticos, e num grande intervalo de razões isotópicas.

Uma seleção otimizada de diferentes combinações de parâmetros, tais como temperatura, tempo, tamanho de amostra, pode resultar numa minimização do efeito de discriminação de massa.

Na prática, procura-se reproduzir em cada análise a mesma curva de fracionamento isotópico, e realizar as medidas somente quando se conseguir um fracionamento constante com o tempo.

É necessário que todos os procedimentos sejam exatamente reproduzíveis em cada medida, de modo a ser possível efetuar a correção de discriminação de massa, utilizando um fator previamente determinado.

Estabelecidos os procedimentos químico-analíticos, nos quais todos os parâmetros envolvidos são mantidos suficientemente constantes, o efeito de discriminação de massa é uma característica de combinação desses parâmetros, e sua reprodutibilidade é diretamente dependente da habilidade de controlar e reproduzir todos os parâmetros envolvidos. Sob tais restrições, todas as medidas de razão devem ser preferencialmente realizadas num mesmo intervalo de tempo, possibilitando então a avaliação e correção dos possíveis desvios no fator de fracionamento isotópico.

Um procedimento analítico fixado deve, necessariamente, reproduzir a mesma curva de fracionamento para cada análise.

Portanto, a utilização da espectrometria de massa por termoionização, como uma técnica analítica, exige a determinação precisa dos fatores que contribuem para o efeito de discriminação de massa<sup>(21)</sup>, ou seja, um controle rigoroso de todos os parâmetros que afetam o processo de produção, análise e detecção de íons, tais como:

- mudanças de geometria na fonte iônica;
- variações na focalização dos íons;
- variações na temperatura de vaporização e ionização dos filamentos;
- diferenças nos procedimentos químicos;
- tempo de análise;
- processo de deposição da amostra;
- composição total e acidez da amostra;
- tipo de filamento.

Mesmo após a realização de procedimentos químicos satisfatórios, que permitem a obtenção de soluções com concentrações uniformes de urânio ou de outros elementos de interesse, são extremamente importantes os procedimentos a serem seguidos na montagem dos filamentos, na fixação das temperaturas de trabalho, e na análise espectrométrica propriamente dita. Em particular, as temperaturas de vaporização e ionização dos filamentos são os parâmetros mais críticos que devem ser controlados e reproduzidos, para se conseguirem resultados com boa reprodutibilidade.

Assim, um único fator de correção, denominado fator de discriminação de massa, experimentalmente determinado, é usado para corrigir todos os efeitos de desvio para todas as razões.

### II.4.3 – Determinação do Fator de Discriminação de Massa

A calibração de um espectrômetro de massa para efeito de discriminação de massa é, como foi citado anteriormente, realizada por meio de medidas de razão isotópica em amostras-padrão, cuja composição isotópica é exatamente conhecida.

O padrão isotópico mais adequado para a determinação do fator de discriminação de massa para medidas isotópicas de urânio é o N.B.S.-U-500, cuja razão isotópica  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  é aproximadamente igual à unidade<sup>(21)</sup>. A utilização desse padrão é principalmente resultante da maior precisão que se obtém em medidas de razão isotópica, quando as concentrações dos dois isótopos são aproximadamente as mesmas.

Geralmente, para a determinação do fator de discriminação de massa, uma série de amostras do padrão escolhido é preparada. Para cada uma dessas amostras, é preparado um conjunto de filamentos que, individualmente, são levados ao espectrômetro para a realização de um determinado número de varreduras no intervalo de massa de interesse.

Para cada filamento, determina-se então um determinado número de razões  $R_{ij}$  independentes, que exprimem a relação entre as intensidades das correntes iônicas relativas aos isótopos  $i$  e  $j$ , respectivamente,  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

De todo o conjunto de amostras e filamentos preparados e analisados, o fator de discriminação de massa é determinado através da expressão<sup>(5,21)</sup>:

$$b = \frac{M}{\Delta M} \left( \frac{\bar{R}}{R_v} - 1 \right)$$

onde:

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_j \bar{R}_j$$

$$\bar{R}_j = \frac{1}{k} \sum_j R_{ij}$$

$R_v$  = valor real da razão isotópica, obtido dos valores padrões

$\bar{R}_j$  = média das razões  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , por filamento

$R_{ij}$  = razão  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , por varredura em cada filamento

$n$  = número total de filamentos preparados

$k$  = número de varreduras por filamento.

A precisão total na determinação do fator da discriminação de massa depende da precisão interna das medidas para cada filamento, que está ligada à instabilidade na intensidade das correntes iônicas, e da precisão externa, que leva em consideração a não-reprodutibilidade nos procedimentos químico-analíticos para as diferentes amostras<sup>(2,3)</sup>.

## 11.5 – Precisão das Medidas

Através dos dados experimentalmente obtidos, pode-se determinar a precisão na medida das razões isotópicas, levando-se em consideração tanto as variáveis externas, tais como: diferentes quantidades de massa da amostra, variações na montagem dos filamentos, condições de focalização diferentes etc., como as variáveis internas, devido às flutuações dentro do conjunto de dados individuais, resultantes principalmente da instabilidade da intensidade de fons.

A precisão total do método  $\sigma_t$  é, portanto, definida como a melhor estimativa do desvio-padrão para a média de um conjunto de Jados, para os quais são determinadas a variância externa e interna.

### 11.5.1 – Cálculo das Variâncias

#### a) Variância Interna

A variância interna para cada filamento, definida como  $S_{in}^2$ , é derivada das razões individuais que entram no cálculo de  $\bar{R}_j$  e é uma medida das variações estatísticas ocorridas durante as medidas em cada filamento.

A variância interna é dada por:

$$S_{in}^2 = \frac{\sum (R_{ij} - \bar{R}_j)^2}{k(k-1)}$$

onde:

$R_{ij}$  = razões medidas em cada filamento

$\bar{R}_j$  = média das razões por filamento

$k$  = número de varreduras por filamento

#### b) Variância Externa

A variância externa  $S_{ex}^2$  é derivada das variações nos valores de  $\bar{R}_j$ , correspondentes a diferentes filamentos e diferentes amostras preparadas a partir do mesmo padrão.

De um conjunto de análises, utilizando-se amostras-padrão, a variância externa é dada por:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{R}_j - \bar{R})^2}{n-1}$$

onde:

$n$  = número total de análises

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_j \bar{R}_j$$

### 11.5.2 - Cálculo do Desvio-Padrão - Precisão Total do Método

A variância externa pode ser comparada com a variância interna através de um teste de consistência, que indicará as possíveis variações entre os conjuntos de dados que não são considerados no cálculo isolado da variância interna, tais como: variações no fator de discriminação de massa, variações nas condições de focalização, posicionamento de amostras e filamentos, contaminação etc..

Para se obter uma estimativa da precisão total, emprega-se um teste tipo  $F^{(13,14)}$ , que indica se a diferença entre a variância externa e a média da variância interna é estatisticamente significativa.

$$\text{O valor de } F \text{ é dado por: } F = \frac{S_{ex}^2}{1/n \sum S_{in}^2}$$

onde os graus de liberdade são:  $(n-1)$  para variância externa e  $n(k-1)$  para variância interna, sendo  $n$  o número de  $\bar{R}_j$  usados para calcular  $S_{ex}^2$  e  $k$  o número de varreduras por  $\bar{R}_j$ .

Se  $S_{in}^2$  e  $S_{ex}^2$  são consistentes pelo teste  $F$ , ou seja, se o valor de  $F$  experimentalmente determinado pela pressão anterior é menor do que o valor de  $F$  tabelado num nível de confiança desejada, a precisão total do método será dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1/n \sum S_{in}^2 + S_{ex}^2}{2}$$

Se  $S_{in}^2$  e  $S_{ex}^2$  não são consistentes, isto é, se o valor de  $F$  experimental é maior que o valor de  $F$  tabelado no mesmo nível de confiança, a precisão total do método é dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum S_{in}^2 + S_{ex}^2$$

O coeficiente de variação ( $\sigma_t$  relativo) é calculado através da expressão:

$$\sigma_{t \text{ rel.}} = \frac{100}{\bar{R}} \sigma_t \%$$

### 11.5.3 - Desvio-Padrão para Amostras Cuja Composição não é Conhecida

No caso de amostras de urânio, cuja composição isotópica não é conhecida, emprega-se o mesmo método utilizado para padrões isotópicos.

Obtidos os espectros de massa, calculam-se então para cada varredura as razões independentes:

$$R_{88} = \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} ; R_{48} = \frac{^{234}\text{U}}{^{235}\text{U}} \text{ e } R_{68} = \frac{^{236}\text{U}}{^{235}\text{U}}$$

Determina-se, então, a média das razões independentes  $R_{85}$ ,  $R_{45}$  e  $R_{65}$  e corrige-se para discriminação de massa, usando-se o fator de discriminação determinado através das medidas de calibração previamente realizadas.

Supondo-se, portanto, uma média  $\bar{R}_j$  determinada a partir de k varreduras, com variância interna  $S_{in}$  e corrigida para discriminação de massa, temos:

$$R_v = \bar{R}_j / \left(1 + b \frac{\Delta M}{M}\right) (1 + tc)$$

onde:

$R_v$  = valor verdadeiro da razão na amostra desconhecida

$\bar{R}_j$  = média das razões obtidas para k varreduras

$1 + b \frac{\Delta M}{M}$  = discriminação de massa

t = valor do teste t (Student) para (k-1) graus de liberdade

O valor de  $\sigma$  é determinado a partir dos desvios nas grandezas envolvidas, isto é, na discriminação de massa (D.M.) e na média  $\bar{R}_j$ . Para a determinação de  $\sigma$ , vamos reescrever a expressão acima, considerando os desvios envolvidos.

Temos então:

$$R_v = \frac{\bar{R}_j \pm S_{in}}{D.M. \pm \sigma_{D.M.}}$$

$$R_v = \frac{\bar{R}_j}{DM} \pm \frac{\bar{R}_j}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_{D.M.}^2}{DM^2}}$$

Portanto:

$$\sigma = \frac{\bar{R}_j}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_{DM}^2}{DM^2}}$$

$$\sigma = \frac{t}{DM} \sqrt{\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} + \frac{\sigma_t^2}{\bar{R}_j^2}}$$



O valor de  $t$  é obtido através do teste  $t$  (Student)<sup>(13,14)</sup> para o número de graus de liberdade envolvidos  $(k - 1)$ , num nível de confiabilidade adotado, pois o desvio é uma estimativa dos valores médios das razões, obtidos através de variância interna e externa.

Se a variância interna  $S_{in}$ , na medida da razão  $\bar{R}_j$  para a amostra considerada, é consistente com o desvio-padrão  $\sigma_t$ , obtido na medida do fator de discriminação, por um teste  $X^2$  para  $(k - 1)$  graus de liberdade, então o valor do desvio  $\sigma$  na expressão acima é o próprio  $\sigma_t$ .

Se não forem consistentes, então o valor de  $\sigma$  é a própria variância interna.

Exemplificando:

Se  $S_{in}$  é consistente pelo teste  $X^2$  com o desvio-padrão  $\sigma_t$ , ou seja:

$$\frac{S_{in}^2}{\bar{R}_j^2} < \frac{X^2}{(k - 1)} \sigma_t^2 / \bar{R}^2$$

Então:

$$\sigma = \sigma_t$$

Se  $S_{in}$  não for consistente com  $\sigma_t$ , ou seja:

$$S_{in}^2 / \bar{R}_j^2 > \frac{X^2}{(k - 1)} \sigma_t^2 / \bar{R}^2$$

Então:

$$\sigma = S_{in}$$

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 – Espectrômetro de Massa TH-5 e Sistema de Processamento de Dados – SS – 106 TH

##### III.1.1 – Espectrômetro de Massa TH 5

Utiliza-se neste trabalho um espectrômetro de massa modelo TH-5 da Varian Mat. Trata-se de um espectrômetro termoiônico de focalização simples, com tubo espectrométrico de 21,4 cm de raio de curvatura, com uma deflexão iônica de  $90^\circ$  e construído especialmente para medidas de razões isotópicas.

Os íons num espectrômetro termoiônico são produzidos diretamente pelo material que se quer analisar, quando este é aquecido numa superfície metálica com alta função de trabalho, em relação ao potencial de ionização do material.

A fonte iônica está projetada para operar com cartuchos de ionização para filamentos simples, duplos e triplos, que são escolhidos dependendo do tipo de análise ou precisão desejada.

O sistema óptico da fonte iônica extrai os íons da região de ionização, acelera-os, com uma voltagem de aceleração máxima de 10kV e com uma estabilidade maior do que  $2 \times 10^{-5}$ , através de placas supressora, aceleradora e centralizadora, que focalizam o feixe iônico sobre a fenda da fonte. Antes desta fenda existe um monitor de corrente total, que suprime parte do feixe iônico. A corrente iônica indicada no monitor é proporcional à corrente total gerada na fonte, e é usada para otimizar a eficiência de ionização.

A largura da fenda da fonte e a largura da fenda do coletor podem ser continuamente variadas desde 0 até 0,7 mm, o que permite o trabalho com alta ou baixa resolução. Dessa forma, o poder de resolução pode ser ajustado até  $M/\Delta M > 5000$  (a 10% de vale).

A separação de massa ou análise dos íons é efetuada pela aplicação de um campo magnético variável desde 0 até 13,5 kgauss, correspondente a 34 gauss por massa.

Os íons são coletados por um coletor simples tipo Faraday, ou como alternativa por um sistema multiplicador de elétrons (S.E.M.) de 23 estágios, com ganho aproximado de  $10^6$  para 2kV. A troca de coletor pode ser realizada sem interrupção do trabalho, por meio de um mecanismo de deslocamento eletromagneticamente operado, que interrompe a passagem dos íons para o multiplicador.

O intervalo dinâmico dos multiplicadores de corrente iônica é de  $10^5:1$ , expandido a  $10^8:1$  com a combinação do coletor Faraday e multiplicador. A amplitude do ruído relativo no topo do pico de massa 238 é da ordem de  $5 \times 10^{-4}$ .

Com voltagem de aceleração e campo magnético apropriados, o filamento é aquecido à temperatura na qual os íons de massa de interesse são observados, focalizados e sua intensidade otimizada. O espectro de massa é, então, varrido na região de interesse. Os íons são detectados através de um detector ou coletor de íons localizado atrás da fenda do analisador, e as intensidades de cada um dos isótopos são medidas. O intervalo de massa que pode ser identificado é 1 – 350 u.m.a., utilizando 10kV como voltagem de aceleração.

A sensibilidade do espectrômetro para urânio, quando se utiliza o arranjo para filamento duplo, é da ordem de 1 íon no coletor para cada  $10^6$  átomos de amostra no filamento, e a sensibilidade de abundância isotópica é de aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$ , ou seja, a contribuição de íons de massa  $^{238}\text{U}$  na massa de número  $^{237}\text{U}$ , com uma resolução de aproximadamente 1500, é de  $2 \times 10^{-6}$ .

O sistema de vácuo principal é constituído por três bombas iônicas com capacidade total de 100 litros por minuto, sendo a exaustão inicial realizada por um sistema de vácuo constituído por uma bomba de difusão de mercúrio, com vazão de 150 litros por minuto, e duas bombas mecânicas de 75 litros por minuto. Na região da fonte, a exaustão pode ser auxiliada por uma bomba criogênica.

Durante a medida, a pressão no tubo analisador é inferior a  $10^{-8}$  Torr. A pressão na fonte iônica depende da taxa de evaporação da amostra (entre  $5 \times 10^{-8}$  e  $5 \times 10^{-7}$  Torr). A pressão no local de amostra é inferior a  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

### III.1.2 – Sistema Automático de Monitoração e Processamento (Spectroystem 106 Th – Programa Sistema – KOS 3 Tipo 1)

O Spectrossystem 106 TH é um sistema utilizado em conjunto com o espectrômetro de massa TH-5, para processar automaticamente as medidas de razão isotópica. Além do processamento de dados, o Spectrossystem 106 TH é também utilizado no controle e monitoração do espectrômetro de massa. Isto inclui o controle programado do campo magnético e aquecimento dos filamentos, otimização da fonte de íons e monitoração automática dos sistemas de segurança.

Devido ao controle programado e processos de medida automaticamente controlados, todas as desvantagens da operação manual que conduzem a resultados não exatamente reproduzíveis podem ser evitadas. Um alto grau de confiabilidade e rapidez, incluindo a computação das razões entre abundâncias isotópicas e respectivos desvios-padrões, são requisitos essenciais para a operação de rotina do espectrômetro. O uso do Spectrossystem 106 TH utiliza totalmente a eficiência do espectrômetro TH-5 tanto com respeito a aspectos econômicos da operação quanto à qualidade dos resultados obtidos.

O Spectrossystem 106 TH utilizado em conjunto com o espectrômetro de massa TH-5 é constituído por um computador 106 TH com 16K de memória, um teletipo e todas as partes necessárias para aquisição e processamento dos dados do espectrômetro. Na versão instalada junto ao espectrômetro utilizado neste trabalho, somente o controle do campo magnético é efetuado automaticamente; o aquecimento dos filamentos e otimização da fonte de íons são realizados manualmente.

Em linhas gerais, será descrita a composição dos programas de aplicação e operação do programa sistema.

O programa contém duas partes que são residentes durante as operações.

O sistema de operação KOS 3 requer núcleo de memória de 4K, e o programa de aplicação requer núcleo de memória de 8K.

O programa de aplicação compreende o seguinte:

SS-106 TH - programa controle.

CALB - calibração.

O método de execução deste programa pode ser efetuado com a entrada de START, quando as aplicações do programa já foram carregadas, e o sistema coloca:

SPECTROSYSTEM 106 TH.

?

A pergunta indica que um comando deve ser colocado. Os seguintes comandos podem ser colocados:

STLS - Entrada da lista de controle.

CALB - Execução da calibração.

ACQU - Medida - execução da aquisição de dados e lista compilada.

MSKL - Lista de escala de calibração.

LIST - Lista de valores individuais.

Os comandos ilegais são respondidos com a mensagem de erro: ++T - ERR 3.

O método de execução pode ser visto na Figura 3.1.

O controle dos valores a serem colocados através do comando STLS é usado para a aquisição de dados. Esses valores podem ser visualizados mais claramente através da Figura 3.2.

A medida é iniciada a um tempo  $T = 0$ . O zero do amplificador é primeiramente medido; esta medida requer o tempo de integração  $T_{ST1}$  e o número de medidas  $N_{ST1}$ . Depois da medida do zero do amplificador, o campo magnético é ajustado a um valor correspondente à massa  $M_{ST2}$ . Assim,  $N_{ST2}$  medidas são realizadas com o tempo de integração  $T_{ST2}$ . Um procedimento correspondente é usado para a massa a ser medida. Na Figura 3.2, o número de medidas  $N_{ISO}$  é dado como 3, não contando a medida do zero do amplificador.

Depois que todos os  $N_{ISO}$  isótopos foram medidos, o ciclo é novamente iniciado com a medida do zero do amplificador. Isto é repetido  $N_{MES}$  vezes. Para completar, o zero do amplificador é medido mais uma vez para a correção da estabilidade (drift) do zero.

O tempo de medida por ciclo é calculado da seguinte maneira:

$$T_p = 10xT_{ST} + N_{ST} \times T_{ST} = (10 + N_{ST}) \times T_{ST}$$

onde:  $10xT_{ST}$  representa um tempo que é necessário para o ajuste do amplificador.

Nas medidas com o SEM (multiplicador de elétrons),  $10xT_{ST}$  devem ser maiores do que 1 segundo e, nas medidas com o coletor Faraday,  $10xT_{ST}$  devem ser maiores do que 4 segundos. Estes tempos são necessários para evitar distorções dos tempos de medida, resultantes do tempo de ajuste do amplificador. Os números de massa do controle de massas  $M_{ST}$  são selecionados de tal maneira que  $M_{ST1}$  representa a massa referência, o qual não precisa ser necessariamente aquele com a mais alta intensidade.

O comando CALB, para execução da calibração, indica as colocações da unidade de controle de campo e número de massa.

O procedimento de calibração é o seguinte: o módulo de calibração coloca a unidade de controle de campo num intervalo desejado e começa a varrer este intervalo com o DAC (Digital – to – Analog Converter). Para esta varredura não ser muito longa (contém 4.096 passos), a corrente iônica é medida depois de cada 4 valores de DAC e, então, comparada com o limiar (CTHR = 0,01 volts).

Se o sinal da corrente iônica é maior do que este limiar, há uma volta no campo de 20 DAC, e a varredura deste intervalo de massa é realizada em passos simples até o pico final ter sido determinado. A posição do pico é então o centro geométrico entre o começo e o fim do pico.

Quando o intervalo é varrido, uma lista é colocada com os números dos picos, os valores de DAC correspondentes à posição do pico e a intensidade do centro do pico em volts.

No diálogo, os números de massa são então indicados para os picos.

Toda a execução do programa pode ser acompanhada com o exemplo dado mais adiante. A especificação do intervalo de massa como zero, que pode ser visto no programa exemplo, determina medidas de calibração. Se as calibrações são desejadas em outros intervalos, estes podem ser colocados e o diálogo da indicação de massa é repetido.

Depois da entrada do zero para o intervalo de massa as colocações da unidade de controle do campo magnético são inquiridas para a medida do zero do amplificador.

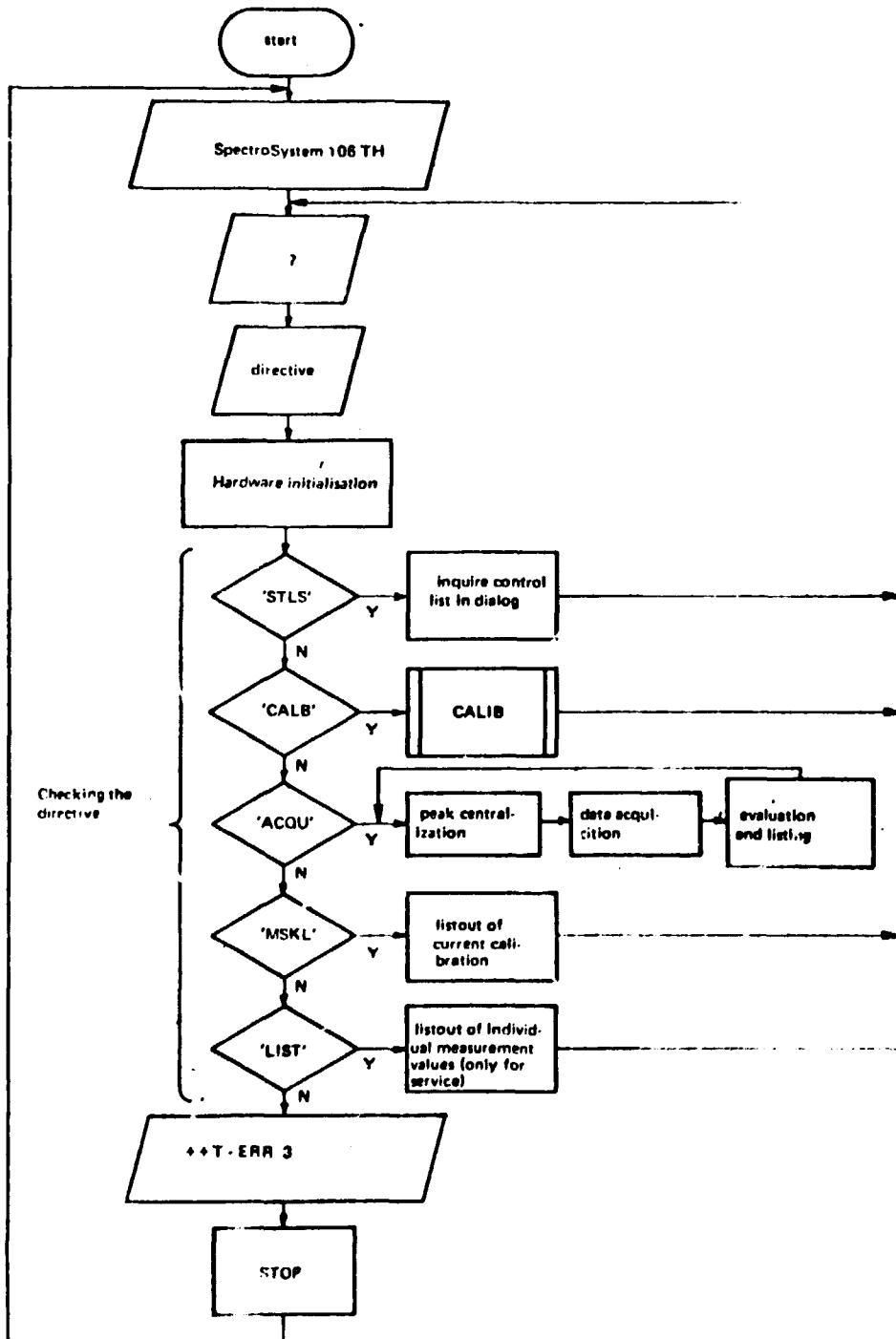
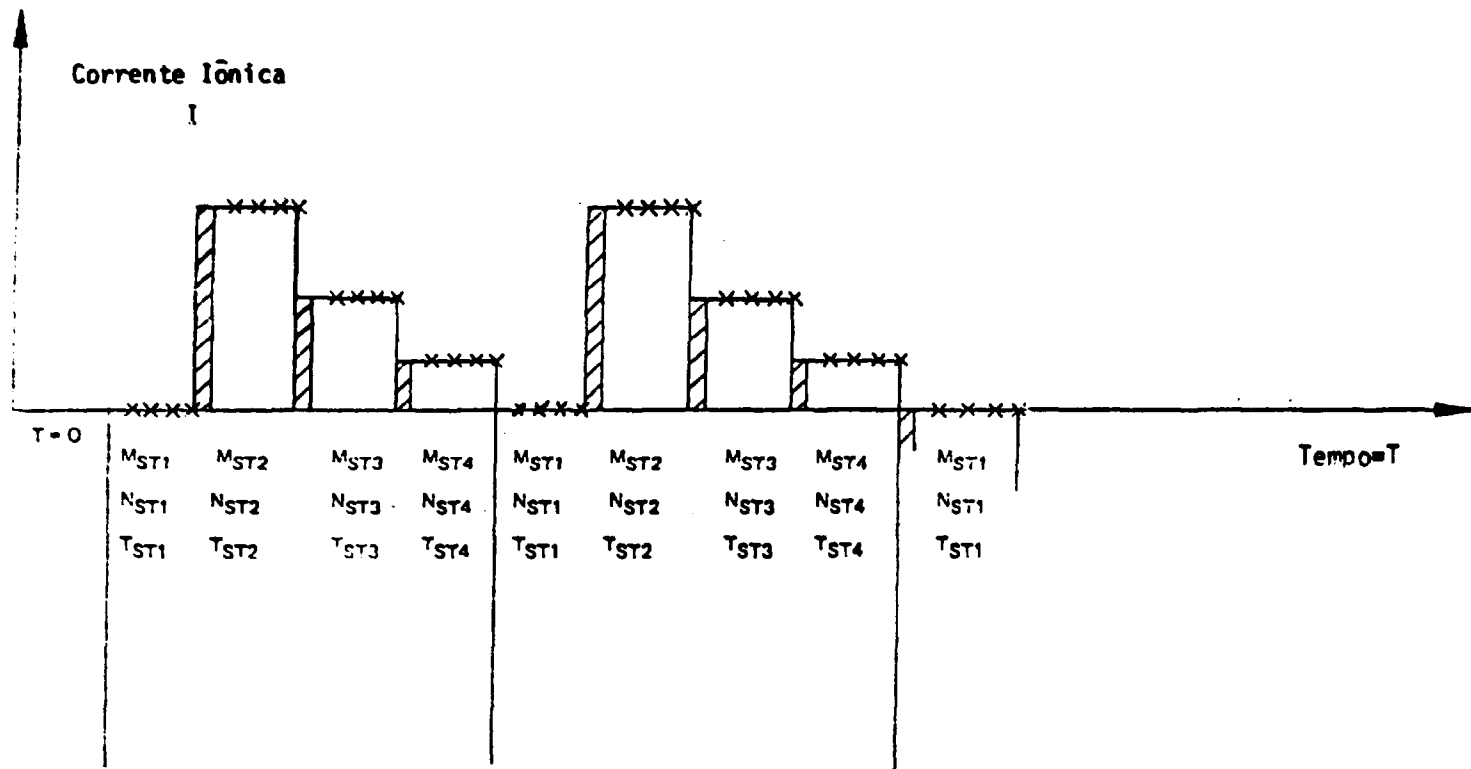


Figure 3.1 – Diagrama Representativo para a Execução do Programa



- MST1 = 0 (Medida do zero do amplificador)
- NST1 = 2
- NST2 = 3

Figura 3.2 – Diagrama Representativo de Execução de Varredura Automática

Os valores podem ser colocados da seguinte maneira: o número de massa é selecionado, onde se pode seguramente assumir que não há correntes iônicas. Para urânio, o número de massa 230 pode ser tomado como exemplo.

O valor de DAC para a massa 230 pode ser extrapolado dos valores para:

235 (DAC<sub>1</sub>) e 238 (DAC<sub>2</sub>) da seguinte forma:

$$DAC_X = DAC_1 + \frac{DAC_1 - DAC_2}{M_1 - M_2} (M_X - M_1)$$

$$DAC_X = DAC_1 + \frac{DAC_1 - DAC_2}{235 - 238} (230 - 235)$$

Uma vez colocada a unidade de controle do campo magnético para a medida zero já determinada (DAC<sub>X</sub>), os valores de unidade de controle de campo para outras massas podem ser colocados (massas suplementares). Isto se torna necessário quando as intensidades de cada isótopo são muito pequenas, que não permitem a realização de calibração (como <sup>234</sup>U e <sup>236</sup>U). Assim, os valores de DAC para as massas suplementares podem ser calculados através da fórmula acima.

Em seguida, é colocado o comando ACQU, ou seja, a aquisição de dados, e os números de massas a serem medidos são fornecidos N<sub>MES</sub> vezes e as correntes iônicas assim medidas são médias:

$$\bar{I}_p = \frac{N_{ST}}{\sum_1} \frac{I_p}{N_{ST}} \quad \text{como o tempo de integração } T_{ST}$$

I<sub>p</sub> = corrente iônica no platô do pico.

Quando os valores da razão forem determinados, são calculados a média e o desvio-padrão relativo para aqueles, referentes ao mesmo número de massa.

$$\bar{V} = \frac{N_{MES-1}}{\sum_{i=1}} \frac{V_i}{(N_{MES} - 1)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\bar{V}} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{N_{MES-1}} (\bar{V} - V_i)^2}{(N_{MES} - 2)} \right\}^{1/2} \times \frac{1}{100}$$

Para cada número de massa são listados:

$\bar{V}_i$  = valor da razão em %

$\sigma_i$  = desvio-padrão relativo em %

$A_i$  = percentagem atômica

$$A_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{N_{ISO}} V_j} \times 100 \quad (\%)$$

$W_i$  = percentagem em peso

$$W_i = \frac{\bar{V}_i M_i}{\sum_{j=1}^{N_{ISO}} (\bar{V}_j \times M_j)} \times 100 \quad (\%)$$

Comando MSKL – a entrada deste comando resulta na listagem da corrente de calibração. É recomendado que esta lista seja chamada no mínimo uma vez ao dia, a fim de ter um registro para a entrada dos números de massa no intervalo de calibração. Esta lista pode também servir como uma observação da estabilidade (drift) por longo tempo da unidade de controle do campo.

O exemplo a seguir mostra a execução do programa para a análise de uma amostra do padrão NBS-U500, com os comandos normalmente utilizados nas medidas.

#### EXECUÇÃO DO PROGRAMA:

READY

START

SPECTROSYSTEM 106 TH

? STLS

EINGABE DER STEUERPARAMETER

PROBENBEZEICHNUNG... URAN – NBS – U500

ANZAHL ISOTOPE ..... 2.

ANZAHL MESSUNGEN ... 10.

NULLPUNKT

INT.ZEIT ..... 32

ANZ.MESSG .... 5.

MASSE ..... 238.

INT.ZEIT ..... 32

ANZ.MESSG .... 5.



MASSE ..... 235.  
 INT.ZEIT ..... 32  
 ANZ.MESSG ..... 5

? CALB

EICHUNG DER MASSESKALA

MASSENBEREICH (GROB) : 13  
 POSITIONSLISTE

NR.	DAC	INTENS.
1	117	.137
2	341	.136
3	362	.076

MASSENZUORDNUNG

NR.	1	MASSE: 235.
NR.	2	MASSE: 238.
NR.	3	MASSE: 0.

MASSENBEREICH (GROB): 0.

NULLPOSITION

GROB : 13  
 DAC : 250.

ZUSATZ MASSEN

MASSE: 0.

? ACQU

PROBE URAN

SIGNAL 2.755 VOLT

ISOTOP	MASSE	VERH(%)	ST.ABW.(%)	GEWICHT(%)	ATOM(%)
1	238	100.00000	0.00000	50.30270	49.98557
2	235	100.05771	.03846	49.69730	50.01440

PROBE URAN

SIGNAL 2.753 VOLT

ISOTOP	MASSE	VERH(%)	ST.ABW.(%)	GEWICHT(%)	ATOM(%)
1	238	100.0000	0.00000	50.30481	49.98769
2	235	100.04926	.02212	49.69519	50.01231

## III.2 – Procedimentos Químico-Analíticos para Medidas Isotópicas de Urânio

### III.2.1 – Descontaminação de Materiais

Todos os procedimentos experimentais utilizados para a realização das medidas isotópicas em urânio requerem cuidadosa atenção, a fim de evitar contaminação do urânio, especialmente quando quantidades pequenas de amostra são utilizadas. O erro que se introduz na razão  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  devido à contaminação por 1 nanograma de urânio natural em 1 micrograma de  $^{238}\text{U}$  depositado no filamento é da ordem de 0,1%<sup>(16)</sup>.

Tendo em vista a extrema facilidade de contaminação por diferentes fons na região de massa de interesse, ou mesmo devido a fons de urânio originários de amostras contaminadas, principalmente quando análises de amostras de urânio com diferentes enriquecimentos são realizadas, torna-se necessário que todo o material a ser utilizado nos procedimentos químicos seja previamente descontaminado, a níveis extremamente reduzidos.

A descontaminação da vidraria utilizada nas diversas fases do processo de preparação das amostras é realizada com ácido nítrico 1:1, aquecendo-se por aproximadamente 2 horas. Em seguida, o material é lavado várias vezes com água bi-distilada. Para verificação da eficiência do método de descontaminação, foram realizadas algumas medidas nas soluções de lavagens de Ealões volumétricos utilizados na preparação das amostras de urânio com alto grau de enriquecimento em  $^{235}\text{U}$ . Os resultados obtidos nesta espécie de "medida do branco" não revelaram nenhuma contaminação na região de massa entre 230 – 240, que é o intervalo de interesse para análise de urânio.

Assim como todo o material utilizado na preparação das amostras as partes da fonte de fons em contato com a amostra são também descontaminadas no fim de cada análise. Esse procedimento minimiza também o efeito memória.

A descontaminação das partes da fonte de fons, cartuchos, bases, postes e placas é realizada através de uma série de operações, que elimina qualquer tipo de contaminação que afetaria as medidas isotópicas de urânio.

Primeiramente, as partes são desmontadas e limpas com escova de fibra de vidro e, em seguida, passam por um processo de limpeza por ultra-som. Na limpeza por ultra-som, utiliza-se o detergente Extran (Merck) a 20%, que remove eficientemente as impurezas presentes nessas partes. Nesta etapa de limpeza, pode ser adicionada pequena quantidade de ácido nítrico, somente para as placas e parafusos; para o restante do material, tais como bases e postes, não se utiliza ácido nítrico, pois estes são corroídos pelo ácido.

Numa segunda etapa, o material é lavado com água bi-distilada, que remove os resíduos do detergente. O material passa então por uma terceira etapa de limpeza, com álcool etílico a acetona – grau analítico.

Após a descontaminação, os cartuchos e filamentos são preparados para a montagem. A montagem dos cartuchos é realizada através de equipamentos apropriados, que são manuseados com pinças e luvas, para evitar qualquer tipo de contaminação. Impurezas devidas a haletos alcalinos, tais como cloreto de sódio, interferem grandemente no mecanismo de termolionização, e causam um rápido decaimento na intensidade dos fons de interesse, reduzindo a eficiência da ionização<sup>(12)</sup>.

Todos os filamentos preparados passam por um processo de pré-aquecimento, numa unidade apropriada do espectrômetro, antes da deposição do urânio. Esse pré-enriquecimento elimina as impurezas presentes no filamento, que podem interferir posteriormente na produção da corrente iônica.

### III.2.2 – Procedimentos para Preparação das Amostras

#### A) Preparação

As amostras de óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) utilizadas neste trabalho são preparadas na forma de nitrato de uranila. Uma quantidade pré-determinada de material  $U_3O_8$  é pesada e dissolvida numa quantidade de ácido nítrico concentrado, necessária para a dissolução total do óxido de urânio. A solução é em seguida diluída até a concentração requerida com ácido nítrico 0,5 N.

As amostras podem conter outros elementos como impurezas até, aproximadamente, 10 vezes a quantidade de urânio, exceto para elementos alcalinos, que não devem ser maiores do que 10% de urânio. No caso de contaminação em níveis mais elevados, deve-se efetuar uma purificação de solução<sup>(12,17)</sup>.

#### B) Deposição das Amostras

Como vimos a dissolução das amostras de  $U_3O_8$  é realizada com ácido nítrico concentrado para permitir que o óxido se dissolva completamente, e em seguida a diluição é realizada com ácido nítrico 0,5 N. Dessa maneira, para permitir a obtenção de solução com uma acidez constante, requerida para se conseguirem condições de produção de íons exatamente reproduzíveis, as alíquotas da solução de nitrato de uranila preparadas são evaporadas até secagem e, em seguida diluídas com ácido nítrico 0,05 N.

Uma gota dessa solução, aproximadamente 10 microlitros, é depositada no filamento do espectrômetro, que foi previamente aquecido. Após a deposição, o filamento é aquecido pela passagem de corrente elétrica no intervalo de 0,2 a 0,5 Ampère, por alguns minutos, para evaporação da solução depositada. Em seguida, a corrente do filamento é aumentada vagarosamente, cerca de 0,05 Ampère por minuto, até 1,4 a 1,6 Ampère, quando o nitrato de uranila passa para a forma de  $UO_3$ , que é a forma requerida para a análise isotópica de urânio.

Um aumento rápido da corrente, ou uma corrente maior do que a corrente necessária para a obtenção do trióxido de urânio, provoca a passagem do nitrato de uranila para a forma de  $U_3O_8$  que não é desejada para a análise; a forma química de  $U_3O_8$  é observada pela formação de uma coloração escura no filamento<sup>(22)</sup>.

Como foram utilizadas para a maioria das amostras concentrações de ordem de  $10^{-4}$  g/ml de urânio, significando uma deposição de 1  $\mu$ g de urânio no filamento, não é possível a observação de coloração amarela alaranjada própria da forma química de  $UO_3$ . Os procedimentos para deposição foram otimizados, utilizando soluções de urânio mais concentradas, preparadas em condições idênticas, e que permitiram a observação da formação de  $UO_3$  (amarelo), e sua passagem para a forma escura de  $U_3O_8$  com correntes maiores.

### III.3 – Medidas das Razões Isotópicas

#### III.3.1 – Estudos Preliminares

Vários estudos foram realizados visando investigar os diversos parâmetros que afetam diretamente uma análise isotópica de urânio por espectrometria de massa por termolonização. Esses estudos permitiram a fixação de um procedimento ótimo de medida, no qual os efeitos de discriminação de massa puderam ser reduzidos e os parâmetros controlados e reproduzidos.

Todos os estudos preliminares com relação à fixação de tal procedimento foram realizados com urânio natural em filamento de rênio.

Um dos parâmetros de medida mais crítico, e que requer um rigoroso controle, é a temperatura dos filamentos, pois a razão de evaporação-ionização é principalmente uma função da temperatura.

Determinando-se a curva de temperatura ideal para aquecimento dos filamentos, é necessário reproduzir essa curva dentro dos mesmos limites em cada análise, sem a qual a reprodutibilidade dos resultados estaria comprometida.

A temperatura ótima de análise é o resultado de um compromisso entre a corrente de filamento (temperatura) e a intensidade de sinal. Para o filamento de ionização, a qualidade do processo é comprovada através da observação da intensidade do sinal do rênio, para uma dada corrente (temperatura).

Muitas amostras foram analisadas, com várias combinações de correntes no filamento de evaporação e filamento de ionização, antes de se chegar a obter intensidades iônicas estáveis e reprodutíveis.

Algumas mudanças nas intensidades das correntes iônicas para diferentes análises podem ocorrer mesmo fixado o procedimento, devido a pequenas variações dimensionais no filamento, instabilidade eletrônica, ou mesmo condições de deposição da amostra.

As intensidades iônicas podem ainda estar sujeitas a outras variações decorrentes de outros fenômenos além dos citados acima, como por exemplo problemas no processo de focalização para intensidade máxima, que depende do funcionamento do circuito de controle das lentes focalizadoras, ou mudanças na eficiência de extração e transmissão na fonte de fons.

As temperaturas no filamento de ionização são selecionadas, tendo-se em vista conseguir-se uma ionização eficiente e uma longa vida para o filamento.

Um outro fator importante diz respeito ao oxigênio intersticial nas amostras e nos filamentos, que resulta na formação de fons  $UO^+$ .

O sinal do rênio ( $Re^+$ ) no filamento de ionização é normalmente usado como um ponto de referência, para assegurar reprodução das características de ionização em cada análise.

Um outro parâmetro estudado foi a quantidade de amostra necessária e ideal para uma análise. Com quantidades de amostra relativamente grandes, entre 80 a 100 microgramas, os resultados não foram muito satisfatórios, principalmente devido à grande dificuldade e tempo necessário para se obterem intensidades iônicas estáveis. Isto se deve ao fato de não se obter um depósito muito uniforme, quando se trata de grande quantidade de amostra. Os estudos realizados concluíram que quantidades ideais de amostra estão entre 1 a 10 microgramas.

São utilizadas para deposição das amostras pipetas não calibradas e descartáveis, que são preparadas de tubo de vidro pirex de 5 mm, e descontaminadas de acordo com o procedimento já descrito. A principal desvantagem da pipeta não calibrada é determinar visualmente o tamanho da gota e reproduzir o volume de solução requerido para cada filamento.

Avaliam-se, portanto, quantidades de amostra de aproximadamente 1 micrograma e 10 microgramas, quando se deposita uma gota de uma solução de  $10^{-4}$ g/ml e  $10^{-3}$ g/ml de urânio, respectivamente, ou seja, 10 microlitros de solução.

O tempo de análise deve também ser estabelecido, e estudos foram realizados em relação a uma combinação satisfatória entre as intensidades das correntes iônicas e intervalos de tempo para cada análise, pois deve haver um compromisso entre estes parâmetros de modo a se obter uma boa intensidade iônica, estável durante o tempo de análise.

Tempo muito longo de aquecimento a uma temperatura alta permite a desgaseificação de impurezas, mas ocorre também uma depleção rápida da amostra, ocasionando uma eficiência de ionização baixa e uma estabilidade na corrente iônica muito curta.

Procura-se estabelecer um período de tempo para a desgaseificação das amostras relativamente grande, mas numa temperatura baixa, reduzindo dessa maneira a probabilidade de alta ionização dos átomos de urânio durante o processo.

Em geral, o fracionamento isotópico é uma característica de vários parâmetros, entre eles: temperatura, tempo e tamanho de amostra usados. A razão do isótopo leve  $^{235}\text{U}$  para o isótopo pesado  $^{238}\text{U}$  decresce com o tempo e não é reversível, uma vez o aquecimento do filamento tenha começado.

Um outro parâmetro também importante e que afeta diretamente as medidas da amostra é a composição total da amostra. As soluções devem ter composição química uniforme para uma determinação precisa da abundância isotópica. Isto requer reagentes puros, pois impurezas acima de aproximadamente 10 vezes a quantidade de urânio alteram a eficiência de ionização, requerendo temperaturas mais elevadas para se obterem intensidades iônicas adequadas, para a realização das medidas isotópicas<sup>(12)</sup>.

Os fons contaminados mais freqüentes, e cujo controle é mais importante nas análises de urânio, são sódio e potássio, que devem ser mantidos em níveis suficientemente baixos. Estes fons também estão em geral presentes como contaminantes nos filamentos de rênio, mas são praticamente eliminados nos procedimentos de pré-aquecimento já citados.

A acidez em todas as amostras deve ser constante, para responderem uniformemente em condições analíticas controladas.

Como material do filamento utilizou-se, como já foi visto, o rênio, mas foram testados tungstênio e tântalo. O rênio, como se esperava, foi o que apresentou melhor performance, devido não só à mais alta eficiência de ionização como também menor contaminação de elementos alcalinos.

Os estudos preliminares realizados em relação aos principais parâmetros que devem ser reproduzidos e que afetam diretamente uma análise permitiram estabelecer um método de análise, que foi considerado mais satisfatório para medidas de razão isotópica de urânio no espectrômetro de massa utilizado.

Por meio de repetidas análises em amostras de urânio natural, este procedimento analítico foi fixado, e para estas condições otimizadas foi investigada a precisão obtida para uma série de medidas. A partir daí foram realizadas análises em amostras padrão NBS-U500 para a determinação do fator de discriminação de massa, e medidas de razões isotópicas de amostras-padrão de urânio com concentrações de  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  variadas.

### III.4 – Procedimento Analítico

#### III.4.1 – Desgaseificação das Amostras

Concluído todo o procedimento preliminar de montagem da amostra, o cartucho contendo o filamento é colocado na fonte de fons do espectrômetro, onde as espécies iônicas são produzidas.

Cada amostra é desgaseificada por aproximadamente 1 a 1.5 horas, e em seguida resfriada por um mínimo de 30 minutos antes da análise ser iniciada.

O procedimento é iniciado a uma pressão na fonte de, aproximadamente,

$10^{-8}$  –  $3 \times 10^{-8}$  mmHg, pois, devido à volatilização das impurezas, a desgaseificação é terminada a uma pressão de  $3 \times 10^{-7}$  mmHg. O procedimento deve ser vagaroso para manter a pressão da ordem de  $10^{-7}$  mmHg.

A partir daí inicia-se a elevação da temperatura, primeiramente, no filamento de ionização até aproximadamente 2,6 Ampères, e em seguida inicia-se o aquecimento do filamento da amostra. As correntes nos filamentos são elevadas até 4,2 a 4,4 Ampères para ionização de 0,6 a 0,7 Ampères para o filamento da amostra.

A desgaseificação é concluída após aproximadamente 60 a 90 minutos de aquecimento.

O sinal de  $^{187}\text{Re}^+$ , durante o processo de desgaseificação, é de aproximadamente  $(1,2$  a  $2,5)10^{-11}$  Ampères.

O processo de desgaseificação desidrata a amostra e retira dos filamentos oxigênio intersticial, que é uma fonte para a formação de íons óxido ( $\text{UO}^+$ ). A desgaseificação ajuda, ainda, a degradação do potássio, sódio e materiais orgânicos para um nível que não possam causar interferência.

O potássio é uma fonte para a formação do polímero  $\text{K}_6$ , que pode produzir interferência nas massas 234 e 236.

O esquema de desgaseificação pode sofrer algumas modificações, dependendo das condições já citadas como: geometria, tipo de impurezas, pressão na fonte etc. .

Para os filamentos de rênio utilizados nas análises, a Tabela III.1 mostra qual seria a intensidade iônica esperada para o rênio-187, em função da corrente de filamento. Essa dependência está diretamente ligada às dimensões do filamento e às condições gerais de operação do espectrômetro. A curva de intensidade iônica relativa ao íon  $^{187}\text{Re}^+$ , em função da corrente do filamento (Figura 3.3), é utilizada na verificação do procedimento para elevação de temperatura no filamento de ionização nas análises de urânio.

Tabela III.1

Intensidade Iônica do  $^{187}\text{Re}^+$  Relativa à Corrente de Filamento (i) a uma Pressão P

i (A)	P (mmHg)	I ( $^{187}\text{Re}^+$ ) (A)
3,6	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-13}$
3,8	$1,5 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-13}$
4,0	$2,0 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-12}$
4,2	$2,0 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-12}$
4,4	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-11}$

#### III.4.2 – Obtenção e Medida dos Íons

Procedimento de análise – após o período de resfriamento, a análise é iniciada seguindo-se o mesmo procedimento do processo de desgaseificação, isto é, a subida das correntes nos filamentos é feita vagarosamente.

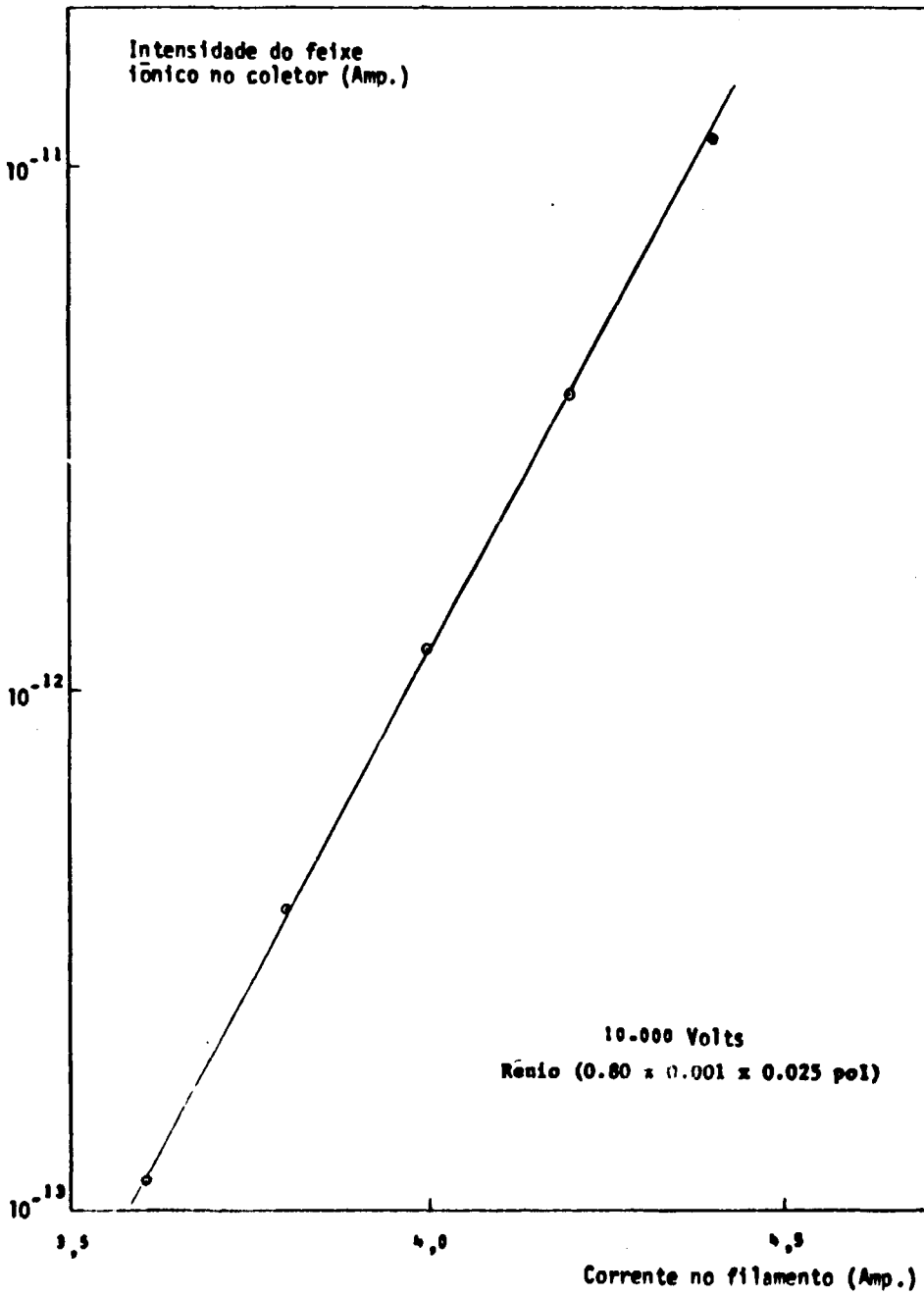


Figura 3.3 - Intensidade de  $^{187}\text{Re}$  em Função da Corrente de Filamento

O pico de  $^{187}\text{Re}^+$  é localizado e focalizado para a máxima intensidade. A estabilidade do sinal de rênio na análise é um parâmetro crítico, e quando este sinal é instável a análise não deve continuar. As causas mais prováveis de um sinal instável para o rênio são: defeito de filamento, alta contaminação de alcalinos ou instabilidade eletrônica.

Tendo-se atingido as correntes nos filamentos de aproximadamente 4,2 e 0,6 Ampères para ionização e amostra, respectivamente, somente a corrente do filamento amostra é aumentada.

O aumento da corrente no filamento amostra continua bem vagaroso, com o controle do vácuo. Focaliza-se, então, o pico principal de urânio e ajusta-se para intensidade máxima. Aumenta-se a corrente até a obtenção de intensidade iônica estável dos picos de interesse, e de grandeza suficiente para serem medidos sem muito desvio. A corrente normalmente atinge 1,0 a 1,2 Ampères para amostras de urânio. Algumas vezes, é necessário algum ajuste para o filamento de ionização, isto é, uma pequena elevação de corrente, permitindo uma melhor estabilidade do feixe iônico.

Uma vez obtida a estabilidade do feixe iônico, a região de massa de urânio é varrida para encontrar os picos de interesse, e o controle é colocado para externo, para a realização de varredura através do computador. A varredura é, então, realizada de acordo com o que já foi descrito para o SS-106 TH.

Existem na literatura vários métodos de análise de urânio por espectrometria de massa termoiônica, que descrevem procedimentos padrões de aquecimento para as análises. O procedimento otimizado utilizado neste trabalho refere-se exclusivamente a análises de urânio realizadas com espectrômetro de massa TH-5 instalado no I.E.A.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Através do estudo preliminar dos procedimentos químico-analíticos utilizados nas medidas isotópicas com urânio natural, pôde-se estabelecer os parâmetros para obtenção de intensidades iônicas estáveis e reproduzíveis, e para estas condições otimizadas foi investigada a precisão e exatidão, para uma série de medidas isotópicas de urânio.

O estudo da precisão final dos resultados para razões isotópicas de urânio e a análise dos parâmetros que diretamente afetam essa precisão são requeridos para a execução de análises isotópicas em amostras padrão de urânio, fornecidas pelo National Bureau of Standards e que permitem uma investigação dos fatores de discriminação de massa, observados nas medidas de razões isotópicas por termoiônica.

Como descrito anteriormente, podemos observar também, através dos padrões isotópicos, a região de linearidade para o sistema de medida de corrente iônica.

#### IV.1 – Resultados para Razões Isotópicas $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em Amostras de Urânio Natural

Várias amostras de urânio natural foram preparadas e analisadas dentro das condições pré-estabelecidas, com quantidades de  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  gramas de urânio depositadas em filamento duplo.



Nas Tabelas IV.1 e IV.2 são apresentados os resultados para amostras de urânio natural com  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  gramas de urânio em filamento duplo, respectivamente.

Os seguintes parâmetros de medida foram utilizados no Spectrosystem 106 TH:

Número de medidas: (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.16	0.64
Número de medidas	5	5	5

Nos resultados mostrados nas Tabelas IV.1 e IV.2 são dadas as percentagens atômicas de  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ , as razões  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  para cada medida individual e os respectivos desvios médios padrão, que correspondem a 10 varreduras de cada medida realizada no mesmo filamento.

Portanto, neste caso, temos uma variância para cada medida de 10 varreduras, cujo correspondente desvio-padrão é dado na Tabela, e uma variância referente às várias medidas do mesmo filamento.

Comparando-se as duas variâncias pelo teste F, podemos avaliar a variância total para cada filamento, denominada neste trabalho de variância interna ( $S'_{in}$ ).

Por exemplo, para amostra 1 da Tabela IV.1 temos:

$$\bar{S}_1 = \text{variância média das varreduras}$$

$$S_2 = \text{variância entre as diferentes varreduras}$$

$$\bar{S}_1^2 = 0.24$$

$$S_2^2 = 0.06$$

$$F_{0.95}^{(24,2)} = 19.5 \quad \text{e} \quad F_{exp.} = 4 \quad (6)$$

Portanto,  $F_{tab.} > F_{exp.}$

$$S_{in}^2 = \frac{1/n \bar{S}_1^2 + S_2^2}{2}$$

$$S_{in}^2 = 0.15$$

Nas Tabelas IV.3 e IV.4 são dados os valores obtidos para  $\bar{R}_j$  ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) e  $S_{in}^2$  para cada amostra de  $10^{-6}$  gramas e  $10^{-5}$  gramas de urânio, respectivamente.

Tabela IV.1

Resultados Obtidos para Amostras de  $10^{-6}$  g  
de Urânio Natural

Porcentagem Atômica				
	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ x 100	$\sigma$ %
AMOSTRA-1	99.27802	0.72198	0.72723	1.31093
	99.27792	0.72206	0.72731	0.96720
	99.28009	0.71990	0.72512	0.89310
AMOSTRA-2	99.27924	0.72076	0.72599	1.03842
	99.27917	0.72081	0.72605	1.14085
	99.28040	0.71962	0.72484	1.13484
AMOSTRA-3	99.28397	0.71603	0.72120	1.48191
	99.28329	0.71671	0.72188	1.47385
	99.28418	0.71582	0.72098	1.53418
AMOSTRA-4	99.27182	0.72817	0.73351	1.01567
	99.27158	0.72843	0.73377	1.21637
	99.26944	0.73056	0.73594	1.31457
AMOSTRA-5	99.27847	0.72152	0.72676	1.86201
	99.27832	0.72169	0.72694	1.99512
	99.27381	0.71616	0.72133	2.51031

Tabela IV.2

Resultados Obtidos para Amostras de  $10^{-5}$  g  
de Urânio Natural

Porcentagem Atômica				
	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ x 100	$\sigma$ %
AMOSTRA-1	99.28818	0.71181	0.71692	0.60825
	99.28210	0.71788	0.72307	0.75824
	99.29022	0.70977	0.71484	1.02562
AMOSTRA-2	99.29095	0.70904	0.71411	1.66330
	99.27911	0.72090	0.72614	0.31110
	99.29523	0.70478	0.70978	1.19425
AMOSTRA-3	99.27850	0.72149	0.72673	2.44510
	99.27695	0.723063	0.72832	1.30139
	99.27805	0.72195	0.72720	0.32532
AMOSTRA-4	99.28699	0.71301	0.71813	0.76953
	99.28745	0.71258	0.71767	0.26015
	99.27808	0.72192	0.72717	1.28093
AMOSTRA-5	99.29144	0.70856	0.71362	0.76891
	99.28970	0.71031	0.71539	1.16074
	99.28116	0.71885	0.72406	0.78702

Tabela IV.3

Valores de  $\bar{R}_j$  e Variância Interna das Medidas Isotópicas  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$   
em Amostras de  $10^{-6}$  g de Urânio Natural

AMOSTRA	$\bar{R}_j$	$S_{in}^2$
1	137.64	0.15
2	137.81	0.14
3	138.63	0.50
4	136.16	0.18
5	137.93	0.86

Tabela IV.4

Valores de  $\bar{R}_j$  e Variância Interna das Medidas Isotópicas  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$   
em Amostras de  $10^{-5}$  g de Urânio Natural

AMOSTRA	$\bar{R}_j$	$S_{in}^2$
1	139.23	0.82
2	139.55	1.81
3	137.47	0.56
4	138.70	1.21
5	139.36	1.41

#### IV.1.1 – Determinação da Precisão Total das Medidas Isotópicas de $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ em Amostras de Urânio Natural

Através dos dados obtidos, mostrados nas Tabelas IV.3 e IV.4, temos:

A) Para amostras de  $10^{-6}$  gramas de urânio:

$$\frac{1}{n} \sum \left( \frac{S'_{in}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 0.12$$

$$S_{ex}^2 = 0.82$$

Comparando-se as variâncias interna e externa<sup>(6.13)</sup>, temos:

$$F_{exp.} = 6.83 \quad e \quad F_{0.95}(4,120) = 2.45$$

Portanto:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum S_{in}^2 + S_{ex}^2$$

$$\sigma_t = 0.97$$

$$\sigma_{t \text{ rel.}} = \frac{100}{\bar{R}} \sigma_t$$

onde

$$\bar{R} = 137.63$$

$$\sigma_{t \text{ rel.}} = 0.70 \%$$

B) Para amostras de  $10^{-5}$  gramas de urânio:

$$\frac{1}{n} \sum \left( \frac{S'_{in}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 0.39$$

$$S_{ex}^2 = 0.21$$

Comparando-se as variâncias interna e externa, temos:

$$F_{\text{exp.}} = 1.86 \quad \text{e} \quad F_{\text{tab.}} = 5.66$$

Portanto:

$$\sigma_t^2 = \frac{1/n \sum S_{\text{in}}^2 + S_{\text{ex}}^2}{2}$$

$$\sigma_t = 0,55$$

$$\sigma_{t \text{ rel.}} = \frac{100}{\bar{R}} \sigma_t$$

onde

$$\bar{R} = 139,06$$

$$\sigma_{t \text{ rel.}} = 0,39 \%$$

#### IV.2 – Resultados Obtidos para a Razão $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em Amostras-Padrão N.B.S.-U500

Como foi visto anteriormente, o padrão NBS-U500 apresenta a concentração dos isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  aproximadamente a mesma; portanto, torna-se mais adequado para a determinação de discriminação de massa, devido à maior precisão obtida quando se analisa uma amostra cujos isótopos apresentam a mesma intensidade iônica.

Para a obtenção dos dados, foram preparadas três amostras do padrão NBS-U500; para cada amostra A, B e C, são preparados três filamentos com quantidades de  $10^{-5}$  g de urânio, e realizadas 10 varreduras por filamento na região de massa de interesse, o que permite uma avaliação mais precisa do fator de discriminação de massa. Temos, então, na nomenclatura utilizada neste trabalho  $n=9$  e  $k=9$  (como vimos para o SS-106 TH, quando temos 10 varreduras, na realidade são realizadas 9, pois uma é referente à medida do zero).

Os seguintes parâmetros de medida foram utilizados no Spectrosystem 106 TH:

Nº de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.32	0.32
Nº de medidas	5	5	5

Nas Tabelas IV.5, IV.6 e IV.7 são representados os resultados para os filamentos preparados das amostras A, B e C, respectivamente.

Tabela IV.5

Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da  
Amostra A – Padrão NBS-U500

Porcentagem Atômica				
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\sigma \%$
FILAMENTO 1	49.98557	50.01440	1.0005771	0.03846
	49.98769	50.01231	1.0004926	0.02212
	49.98917	50.01082	1.0004333	0.03340
	49.98552	50.01447	1.0005789	0.04318
	49.98410	50.01587	1.0006357	0.03177
FILAMENTO 2	49.99139	50.00858	1.0003439	0.02368
	49.97929	50.02072	1.0008289	0.02985
	49.98593	50.01407	1.0005627	0.03437
	49.98543	50.01454	1.0005826	0.01703
	49.98514	50.01485	1.0005942	0.03485
FILAMENTO 3	49.98216	50.01784	1.0007135	0.03080
	49.98508	50.01492	1.0005969	0.02298
	49.98326	50.01674	1.0006696	0.02840
	49.98184	50.01814	1.0007263	0.03234
	49.98714	50.01286	1.0005145	0.04100

Tabela IV.6

Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da  
Amostra B - Padrão NBS-U500

	Percentagem Atômica			
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\sigma \%$
FILAMENTO 1	49 96443	50 03557	1.0014240	0 04038
	49 95401	50 04599	1.0018414	0 03189
	49 95813	50 04185	1.0016757	0 04651
	49 96140	50 03860	1.0015454	0 05307
	49 96111	50 03889	1.0015570	0 03666
FILAMENTO 2	49 95625	50 04375	1.0017514	0 07590
	49 95387	50 04613	1.0018469	0 07764
	49 95619	50 04382	1.0017542	0 04244
	49 95972	50 04028	1.0016125	0 02454
	49 96618	50 03354	1.0013422	0 04138
FILAMENTO 3	49 96170	50 03828	1 0015329	0 06323
	49 96647	50 04350	1.0017422	0 06213
	49 96037	50 03963	1.0015863	0 03854
	49 96645	50 03355	1.0013428	0 03759
	49 96999	50 03001	1.0012012	0 03664



Tabela IV.7

Resultados Obtidos para os Filamentos Analisados da  
Amostra C – Padrão NBS-U500

Porcentagem Atômica				
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\sigma \%$
FILAMENTO 1	49.98730	50.01268	1.0005075	0.03916
	49.98639	50.01361	1.0005444	0.02670
	49.99063	50.00935	1.0003748	0.01454
	49.98563	50.01436	1.0005746	0.01532
	49.99115	50.00882	1.0003537	0.02422
FILAMENTO 2	49.99020	50.00980	1.0003981	0.02287
	49.98271	50.01727	1.0006915	0.01994
	49.98438	50.01559	1.0006247	0.03394
	49.99025	50.00974	1.0003900	0.03745
	49.98062	50.01936	1.0007555	0.02646
FILAMENTO 3	49.98969	50.01031	1.0004126	0.03285
	49.98878	50.01120	1.0004483	0.02509
	49.98563	50.01436	1.0005746	0.02318
	49.98334	50.01663	1.0006662	0.03340
	49.98976	50.01031	1.0004129	0.02361

Nos resultados mostrados nas Tabelas IV.5, IV.6 e IV.7 são dadas as percentagens de  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , as razões para cada medida individual e os respectivos desvios-padrão, que correspondem a 10 varreduras de cada medida realizada no mesmo filamento.

#### IV.2.1 – Calibração para Discriminação de Massa e Precisão nas Medidas Isotópicas de $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , Utilizando Amostras Padrão NBS-U500

Na Tabela IV.8 são dados, para cada amostra e filamento, os respectivos  $\bar{R}_j$  ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) e  $S_{in}$ .

Tabela IV.8

Valores Obtidos de  $\bar{R}_j$  e Variância Interna das Medidas Isotópicas  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  para Amostras A, B e C do Padrão NBS-U500

	FILAMENTO	$\bar{R}_j$	$S_{in} \times 10^{-4} \%$
AMOSTRA A	1	1.00054	1.1262
	2	1.00058	0.9318
	3	1.00064	1.0368
AMOSTRA B	1	1.00161	1.3900
	2	1.00166	1.7458
	3	1.00148	1.5208
AMOSTRA C	1	1.00047	0.7996
	2	1.00057	0.9373
	3	1.00050	0.9208

$$* S_{in} = \Sigma \sigma \% / 300/5$$

A partir das razões isotópicas médias por filamento  $\bar{R}_j$ , determina-se a média total  $\bar{R}$  relativa a todos os filamentos e amostras.

$$\bar{R} = \frac{\Sigma R_j}{n}$$

Dos dados da Tabela IV.8, temos:

$$\bar{R} = 1.00089$$

### A) Determinação da Discriminação de massa (DM)

Como foi visto, o termo de discriminação de massa é dado por:

$$DM = 1 + b \frac{\Delta M}{M}$$

onde:

$$b = \frac{M}{\Delta M} \left( \frac{\bar{R}}{R_v} - 1 \right)$$

Considerando-se a razão  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , tem-se:

$$\Delta M = 3$$

Portanto, substituindo:

$$DM = \frac{\bar{R}}{R_v}$$

onde:

$$R_v = 0.9997 \text{ (valor tabelado para a razão } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \text{ do padrão NBS-U600)}$$

$$\bar{R} = 1.00089$$

$$DM = \frac{1.00089}{0.9997} = 1.0012$$

Os valores de  $\bar{R}_j$  e  $\bar{R}$  são, então, utilizados para o cálculo da variância interna média  $\bar{S}_{in}^2$  e variância externa total, necessária para a determinação do desvio médio, pelo método descrito neste trabalho.

### B) Variância Interna Média

A variância interna média é determinada através da expressão dada abaixo, para todos os filamentos e amostras:

$$\bar{S}_{in}^2 = \frac{\sum S_{in}^2}{n}$$

Substituindo  $S_{in}$  pelos valores mostrados na Tabela IV.8:

$$\bar{S}_{in}^2 = 1.43019 \times 10^{-8}$$

$$\bar{S}_{in} = 1.1959 \times 10^{-4}$$

### C) Variância Externa

Como foi mostrado no item II.5.1, a variância externa é calculada a partir da expressão:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{R}_j - \bar{\bar{R}})^2 / \bar{R}}{n - 1}$$

ou ainda:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\Delta/R_v)^2}{n - 1}$$

onde:

$$\frac{\Delta}{R_v} = \frac{\bar{R}_j / DM - R_v}{R_v}$$

ou seja,  $\Delta/R_v$  é a diferença entre a razão medida corrigida para discriminação de massa e a razão verdadeira, isto é, o desvio obtido para cada média de razões em relação à razão verdadeira.

Substituindo-se os valores, temos:

$$S_{ex}^2 = 2.6992 \times 10^{-7}$$

$$S_{ex} = 5.1954 \times 10^{-4}$$

Na Tabela IV.9 são dados os valores de  $\Delta/R_v$ , ou seja, a diferença da média das razões obtidas corrigidas para a discriminação de massa (DM) e a razão verdadeira, para cada filamento.

### D) Comparação das Variâncias Interna e Externa

A igualdade das variâncias interna e externa pode ser testada com a aplicação de um teste tipo F.

Os graus de liberdade do sistema são dados por  $n(k - 1)$  para variância interna e  $(n - 1)$  para variância externa<sup>(5,13)</sup>. No caso do cálculo da variância interna média, temos  $n$  filamentos e  $n'$  medidas, realizadas com  $k$  varreduras por medida; portanto, para um nível de confiabilidade de 95% e  $n''(k - 1) = 360$  com  $n'' = n' \times n$  e  $(n - 1) = 8$ , o valor de F tabelado é:

Tabela IV.9

Valores Obtidos de  $\bar{R}_j$  Corrigidos para DM e Respectiveos Valores  $\Delta/R_v$  para Amostras-Padrão NBS-U500

AMOSTRA	FILAMENTO	$\bar{R}_j/R_v$	$\Delta/R_v = \left( \frac{\bar{R}_j}{1.0012 R_v} - 1 \right)$
A	1	1.00084	- 3.557x10 <sup>-4</sup>
	2	1.00088	- 3.168x10 <sup>-4</sup>
	3	1.00094	- 2.552x10 <sup>-4</sup>
B	1	1.00191	+ 7.084x10 <sup>-4</sup>
	2	1.00196	+ 7.611x10 <sup>-4</sup>
	3	1.00178	+ 5.809x10 <sup>-4</sup>
C	1	1.00077	- 4.282x10 <sup>-4</sup>
	2	1.00087	- 3.286x10 <sup>-4</sup>
	3	1.00080	- 3.963x10 <sup>-4</sup>

$$F_{0,95}(8,\infty) = 1.94 \quad (6)$$

O valor de F experimental é calculado a partir dos dados experimentais:

$$F_{\text{exp.}} = S_{\text{ex}}^2 / \bar{S}_{\text{in}}^2$$

Substituindo, temos:

$$F_{\text{exp.}} \approx 19.$$

Neste caso,  $F_{\text{exp.}} > F_{\text{tab.}}$ , o que significa que as variâncias interna e externa são estatisticamente desiguais.

#### E) Desvio-Padrão Médio

Se as variâncias interna e externa não são estatisticamente iguais, o desvio-padrão é dado pela soma das variâncias.

Temos, portanto:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum S_{\text{in}}^2 + S_{\text{ex}}^2$$

Substituindo, vem:

$$\sigma_t = 5.33 \times 10^{-4}$$

### IV.3 – Resultados Obtidos a Partir da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em Amostras de Vários Padrões Isotópicos

Foram analisados sete padrões isotópicos da NBS, com concentrações  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  variáveis. Analizou-se um filamento por amostra, com  $10^{-5}$  g de urânio, e foram realizadas 6 medidas por filamento, cada uma com 10 varreduras das intensidades  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ .

Os parâmetros de medida utilizados no Spectrosystem 106 TH e os resultados obtidos para os padrões são apresentados nas Tabelas mostradas a seguir:

#### IV.3.1 – Calibração para Discriminação de Massas e Precisão nas Medidas Isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , Utilizando Sete Amostras Padrão do N.B.S.

Através das razões obtidas para os diversos padrões analisados e respectivos desvios padrões, foram calculadas as médias das razões,  $\bar{R}_j$ , bem como as variâncias internas para cada padrão, cujos

Tabela IV.10

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U010

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.16	0.64
Número de medidas	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
			$\sigma \%$
98.99689	1.00313	0.0101329	0.84795
98.99310	1.00691	0.0101716	0.69270
98.99301	1.00701	0.0101725	0.82520
98.99503	1.00496	0.0101516	0.40170
98.99406	1.00593	0.0101615	0.62085
98.99213	1.00785	0.0101811	0.71448

Tabela IV.11

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U020

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.16	0.64
Número de medidas	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
			$\sigma$ %
	97.96384	2.03617	0.0207850
	97.96298	2.03701	0.0207936
	97.95819	2.04182	0.0208438
	97.96423	2.03575	0.0207806
	97.96552	2.03448	0.0207673
	97.95347	2.04627	0.0206902
			0.45680
			0.51515
			0.53444
			0.66754
			0.30991
			0.32393



Tabela IV.12

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U030

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.16	0.64
Número de medidas:	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
	$\sigma\%$		
96.91562	3.08439	0.0318256	0.38186
96.90552	3.09447	0.0319329	0.56428
96.92639	3.07360	0.0317107	0.62435
96.90671	3.09332	0.0319206	0.52879
96.90875	3.09125	0.0318986	0.40687
96.91409	3.08590	0.0318416	0.54155

Tabela IV.13

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U050

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.16	0.64
Número de medidas	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
			$\sigma\%$
	94.86401	5.13599	0.0541406
	94.86508	5.13493	0.0541287
	94.88171	5.11827	0.0539437
	94.86069	5.13933	0.0541777
	94.88498	5.11500	0.0539073
	94.85831	5.14169	0.0542039
			0.87596
			0.58117
			0.90143
			0.58399
			0.81097
			0.91248

Tabela IV.14

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U100

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.32	0.64
Número de medidas	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
			$\sigma \%$
	89.67197	10.32804	0.1151758
	89.68253	10.31750	0.1150447
	89.70087	10.29913	0.1148163
	89.69019	10.30979	0.1149489
	89.67624	10.32376	0.1151226
	89.65973	10.34029	0.1153281
			0.59588
			0.60748
			0.39408
			0.51398
			0.67557
			0.83770

Tabela IV.15

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U200

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.32	0.32
Número de medidas	5	5	5
	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
			$\sigma \%$
	79.75412	20.24588	0.2538537
	79.76059	20.23943	0.2537522
	79.80023	20.19975	0.2531289
	79.78842	20.21157	0.2533145
	79.76660	20.23341	0.2536576
	79.80298	20.19701	0.2530859
			0.35468
			0.30625
			0.28233
			0.23671
			0.38729
			0.31492

Tabela IV.16

Parâmetros de Medida (SS 106 TH) e Resultados Obtidos  
para a Análise do Padrão NBS-U750

Número de medidas (ciclos)	10		
	zero	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$
Tempo de integração (segundos)	0.32	0.32	0.32
Número de medidas	5	5	5
$^{235}\text{U}\%$	$^{238}\text{U}\%$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\sigma\%$
76.12976	23.87022	3.135465	0.55872
76.17462	23.82537	3.127731	0.54915
76.21912	23.78090	3.120071	0.53405
76.24792	23.75208	3.115112	0.59491
76.24908	23.75674	3.115579	0.68639
76.25067	23.75028	3.114635	0.61614

valores são mostrados na Tabela IV.17. Na Tabela IV.18, é dada a razão verdadeira para cada padrão obtida dos valores padrões do NBS, as razões corrigidas para discriminação de massa e os respectivos  $\Delta/R_v$  para cada padrão analisado.

Através dos resultados obtidos para  $\bar{R}_j$  e valores verdadeiros (NBS) para a razão  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de cada padrão analisado, dados na Tabela IV.17, podemos calcular a discriminação de massa:

$$DM = \frac{7}{\sum_{n=1}^7} \frac{\bar{R}_j/R_v}{7}$$

$$DM = 1.0068$$

Para os valores das variâncias internas correspondentes a cada  $\bar{R}_j$  (Tabela IV.17) e  $\Delta/R_v$  para cada padrão analisado (Tabela IV.18), podemos calcular:

#### A) Determinação de Variância Interna média

$$\bar{S}_{in}^2 = \frac{\sum S_{in}^2}{n}$$

$$\bar{S}_{in}^2 = 3.861944 \times 10^{-6}$$

$$\bar{S}_{in} = 1.96518 \times 10^{-3}$$

#### B) Determinação de Variância Externa

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{R}_j - \bar{R}) / \bar{R}}{n - 1} \quad \text{ou}$$

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\Delta/R_v)^2}{n - 1}$$

$$S_{ex}^2 = 1.49837 \times 10^{-4}$$

$$S_{ex} = 0,01224$$

#### C) Desvio-Padrão Médio

Comparando-se a variância interna média e variância externa, vemos que são estatisticamente desiguais<sup>(2,13)</sup>; portanto, o desvio médio padrão ( $\sigma_j$ ) é dado por:

Tabela IV.17

Valores Obtidos de  $\bar{R}_j$  e Variância Interna das Medidas Isotópicas  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  para Várias Amostras-Padrão

PADRÃO ISOTÓPICO	$R_v (^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ NBS	$\bar{R}_j$ $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$S_{in} \times 10^{-3} *$
NBS-U010	0.01014	0.0101619	2.77937
NBS-U020	0.02081	0.0208101	1.55987
NBS-U030	0.03143	0.031855	1.49870
NBS-U050	0.05278	0.0540787	2.37000
NBS-U100	0.11360	0.1150727	2.01368
NBS-U200	0.25126	0.2534655	1.04454
NBS-U750	3.166	3.121432	1.96631

\*  $S_{in} = \sum \sigma \% / 300 / 6$ .

Tabela IV.18

Valores Verdadeiros do NBS, Valores Obtidos de  $\bar{R}_j$  Corrigidos para Discriminação de Massa e Respective Valores  $\Delta/R_v$  para Várias Amostras-Padrão

PADRÃO ISOTÓPICO	$R_v (^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ NBS	$\bar{R}_j$	$\bar{R}_j/\text{DM}$	$\frac{\Delta}{R_v} = \left( \frac{\bar{R}_j}{1.0068 R_v} - 1 \right)$
NBS-U010	0.01014	0.010161	0.010092	-0.00461
NBS-U020	0.02081	0.020810	0.020668	-0.00675
NBS-U030	0.03143	0.031855	0.031638	+0.00668
NBS-U050	0.05278	0.054078	0.053710	+0.01778
NBS-U100	0.11360	0.115072	0.114289	+0.00612
NBS-U200	0.25126	0.253465	0.251741	+0.001964
NBS-U750	3.166	3.121432	3.100195	-0.02074

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum S_{in}^2 + S_{ex}^2$$

ou seja:

$$\sigma_t = 0.01240$$

#### IV.4 – Observação da Região de Linearidade para o Sistema de Medida da Corrente Iônica Através de Razões Isotópicas Obtidas em Várias Amostras-Padrão

Para observação da linearidade do sistema de medida da corrente iônica foram analisadas várias amostras de padrões isotópicos da NBS (NBS-U970, NBS-U750, NBS-U200). Foi preparado um filamento para cada amostra e quantidades de  $10^{-5}$  g de urânio foram utilizadas.

Na Tabela IV.19 são dadas as razões isotópicas obtidas ( $R_M$ ) para os diversos padrões analisados, bem como as razões verdadeiras ( $R_V$ ) e as respectivas intensidades das correntes iônicas de interesse para cada razão.

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES GERAIS

Como foi mencionado no Capítulo III deste trabalho, vários são os parâmetros que afetam diretamente a precisão das medidas isotópicas de urânio por espectrometria de massa termiônica. As temperaturas de vaporização e ionização são os parâmetros mais críticos na obtenção de correntes iônicas estáveis e com intensidades adequadas, sendo portanto os principais fatores a serem controlados e reproduzidos em cada análise.

Todos os outros parâmetros químico-analíticos, que foram experimentalmente discutidos neste trabalho, devem também ser mantidos constantes tão próximos quanto possível, para obtenção de um procedimento adequado e reproduzível para várias análises.

Nessas condições otimizadas, foi investigado a precisão para uma série de análises isotópicas de urânio natural em quantidades aproximadas de  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  gramas de urânio, depositadas em filamento duplo.

Em geral, o que se observa nessas análises é uma variância externa maior do que a variância interna. Isto pode ser perfeitamente justificado, pois, a cada nova análise, os procedimentos de preparação das amostras e de medida de correntes iônicas são todos repetidos, e a obtenção de condições exatamente reproduzíveis não é possível integralmente. Algumas variações significativas podem ocorrer também para variância interna, isto é, variações na razão isotópica para um mesmo filamento. Essas variações podem-se tornar significativamente grandes, dependendo do grau de constância que se consegue no procedimento de deposição da amostra no filamento, ou ainda na própria eletrônica de instrumentação.



Tabela IV.19

Razões Isotópicas Obtidas ( $R_M$ ) para os Padrões Analisados, Razões Verdadeiras dos Padrões NBS ( $R_V$ ) e as Respectivas Intensidades das Correntes Iônicas

Razões Isotópicas (Padrão)	Intensidade da Corrente Iônica	$R_M$	$R_V$ (NBS)	$\frac{R_M}{R_V}$
NBS-U970				
	I (A)			
$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$2.1 \times 10^{-14}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.005329	0.005354	$0.995 \pm 0.003$
$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$		0.017070	0.017051	$1.001 \pm 0.001$
$^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$		0.001534	0.001527	$1.004 \pm 0.014$
$^{236}\text{U}/^{234}\text{U}$	$4.1 \times 10^{-16}$ A ( $^{234}\text{U}$ )	0.089846	0.089533	$1.003 \pm 0.005$
$^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$		0.312211	0.313997	$0.994 \pm 0.006$
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$1.3 \times 10^{-16}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.287773	0.285141	$1.009 \pm 0.004$
NBS-U750				
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$1.9 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.026628	0.024886	$1.070 \pm 0.006$
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$		0.011340	0.010500	$1.080 \pm 0.008$
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$		3.206826	3.166	$1.011 \pm 0.005$
$^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$	$3.3 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.026130	0.024886	$1.049 \pm 0.005$
$^{236}\text{U}/^{236}\text{U}$		0.011235	0.010500	$1.070 \pm 0.009$
$^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$		3.207158	3.166	$1.013 \pm 0.002$
$^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$	$5.0 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.025383	0.024886	$1.020 \pm 0.006$
$^{236}\text{U}/^{236}\text{U}$		0.011025	0.010500	$1.050 \pm 0.010$
$^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$		3.210324	3.166	$1.014 \pm 0.007$
$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$	$9.8 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.008395	0.00786	$1.068 \pm 0.003$
NBS-U200				
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$5.6 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.006214	0.006226	$0.998 \pm 0.006$
$^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$	$7.7 \times 10^{-15}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.011166	0.010573	$1.056 \pm 0.003$
$^{236}\text{U}/^{236}\text{U}$	$1.2 \times 10^{-14}$ A ( $^{238}\text{U}$ )	0.010946	0.010573	$1.035 \pm 0.004$
$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$		0.006689	0.006226	$1.074 \pm 0.006$

Comparando-se os resultados deste trabalho para urânio natural com os resultados existentes na literatura, utilizando procedimentos experimentais diversos, observa-se um desvio da mesma ordem de grandeza para medida da razão  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  com  $10^{-6}$  gramas de urânio depositado. Como foi mostrado no item IV.1.1, o desvio médio padrão relativo obtido para as medidas da razão  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  em urânio natural utilizando  $10^{-6}$  gramas é 0.7%, que é comparável à precisão obtida por H. Bokelund<sup>(3)</sup> de 0.5%, para quantidades idênticas de urânio.

Utilizando os mesmos procedimentos químico-analíticos estabelecidos nas análises isotópicas com urânio natural, foram realizadas também medidas isotópicas em oito amostras-padrão de urânio (padrões NBS) com diferentes composições isotópicas.

Analisando-se os resultados obtidos para essas amostras-padrão, podemos observar que uma maior precisão é obtida quando se analisam amostras com as concentrações dos isótopos de interesse da mesma ordem de grandeza, ou seja, razão próxima da unidade. A discriminação de massa obtida a partir das medidas com o padrão NBS-U500, cuja razão  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  é 0.9997, é inteiramente satisfatória (obteve-se  $DM = 1.0012$  com uma precisão de 0.00053). Comparando-se o valor encontrado para a discriminação de massa com o resultado de C.M. Stevens<sup>(21)</sup>,  $DM = 1.023$  com uma precisão de 0.0018, observa-se que os procedimentos que foram seguidos resultaram num valor para discriminação de massa significativamente menor, que indica um reduzido efeito de fracionamento isotópico durante a ionização, e uma reprodutibilidade adequada no estabelecimento de todos os parâmetros de análise.

Além das determinações do fator de discriminação de massa envolvendo o uso de um único padrão isotópico de urânio (NBS-U500), foi realizada também determinação desse fator envolvendo uma série de padrões isotópicos (NBS-U010, NBS-U020, NBS-U050, NBS-U100, NBS-U200 e NBS-U750) com diferentes concentrações para os isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ .

Não foi observada uma diferença significativa entre calibrações com um único padrão e com uma série de padrões num largo intervalo de composição isotópica. Para o primeiro caso obteve-se, como já foi mencionado,  $DM = 1.0068$ .

A aplicação do método estatístico, desenvolvido neste trabalho para medidas de razão isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  em urânio, resulta para o padrão isotópico NBS-U500 um desvio médio padrão de  $5.3 \times 10^{-4}$ , enquanto que para a série de padrões obteve-se um desvio médio padrão de  $1.2 \times 10^{-2}$ .

Na calibração com vários padrões, a precisão obtida é em geral satisfatória, com exceção do padrão NBS-U750. Isto se deve provavelmente a uma possível contaminação na fonte de íons ou nas soluções durante o processamento químico. As variações observadas podem também ser devidas a uma deposição não uniforme, pois nota-se uma flutuação entre as diferentes medidas para o mesmo filamento, que reflete na precisão do resultado.

Não foi possível, através das medidas realizadas, obter conclusões definitivas em relação à dependência da discriminação de massa com os procedimentos químicos, processos de ionização, transmissão, detecção etc., considerados separadamente. Algumas características gerais podem, entretanto, ser distinguidas, entre elas uma significativa dependência da discriminação de massa com as temperaturas de ionização e evaporação, sua irreversibilidade, além de sua consistência em condições analíticas reproduzíveis. Não foram observadas variações significativas no fator de discriminação quando são utilizados diferentes padrões com composições isotópicas variáveis na sua determinação.

A linearidade do sistema de medida da corrente iônica foi observada na Tabela IV.19, para os diferentes padrões analisados, apresenta-se satisfatória no intervalo de corrente considerado, que é normalmente o intervalo de trabalho para as medidas isotópicas com as quantidades de massa utilizadas.

Outros parâmetros que também afetam a precisão das medidas, e que não foram ainda mencionados, dizem respeito ao sistema de processamento de dados utilizados, principalmente o tempo de integração para cada isótopo e o número de medidas.

Todas as medidas foram realizadas com ciclos de 10 varreduras e 5 medidas para cada isótopo, o que foi considerado satisfatório através de experiências preliminares com tempos de integração variáveis, dependendo da composição isotópica de cada amostra analisada. Em geral, com esse procedimento obtiveram-se resultados satisfatórios. Para tempo de integração e número de medidas maiores, há uma conseqüente melhoria da precisão das medidas; entretanto, resultam num decaimento maior da amostra, pois necessita-se um tempo maior para a medida, e as intensidades iônicas devem permanecer constantes por períodos de tempo maiores.

Os procedimentos estabelecidos neste trabalho para medidas da razão isotópica em urânio, num largo intervalo de composição isotópica, pela técnica da espectrometria de massa termo iônica, provaram através dos resultados obtidos serem inteiramente adequados para a realização sistemática de medidas isotópicas em urânio.

## ABSTRACT

~~This work deals with~~ Uranium isotopic ratio measurements by thermoionic spectrometry. Emphasis is given upon the investigation of the parameters that directly affect the precision and accuracy of the results.

Optimized procedures, namely, chemical processing, sample loading on the filaments, vaporization, ionization and measurements of ionic currents, are established.

Adequate statistical analysis of the data for the calculation of the internal and external variances and mean standard deviation are presented.

These procedures are applied to natural and NBS isotopic standard uranium samples.

The results obtained agree with the certified values within specified limits.  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios values determined for NBS-U500, and a series of standard samples with variable isotopic composition, are used to calculate mass discrimination factor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOKELUND, H. *Determination of concentration of uranium and plutonium by isotopic dilution mass spectrometry*. Mol, Belgium, Eurochemic, 1967. (ETR-217).
2. BOKELUND, H. *Evaluation of accuracy and precision of isotopic analyses of uranium*. Mol, Belgium, Eurochemic, Dec. 1969. (ETR-250).
3. BOKELUND, H. *Isotopic analysis of submicrogram amounts of uranium*. Mol, Belgium, Eurochemic, Nov. 1966. (ETR-199).
4. CAMERON, A. E. *Mass Spectrometry of Uranium Hexafluoride*. In: RODDEN, C. J. *Analysis of essential nuclear reactor materials*. Washington, D. C., U.S. Gov. Printing Office, 1964. p. 988-1010.
5. DETERMINATION of the isotopic distribution of uranium dioxide by mass spectrometry. In: REIN, J. E.; MATLACK, G. M.; WATERBURY, B. R.; PHELPS, R. T.; METZ, C. F., eds. *Methods of chemical analysis for FBR uranium plutonium oxide fuel and source materials*. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, 1971. p. 9-14. (LA-4622).
6. DIXON, W. J. & MASSEY JR., F. J. *Introduction al análisis estadístico*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1966.

7. GORIS, P. DUFFY, W. E.; TINGEY, F. H. Uranium determination by the isotope dilution technique. *Analyt. Chem.*, 29(11):1590-2, Nov. 1957.
8. KING, W. F. & FINLEY, H. O. Mass spectrometric comparative study using National Bureau of Standards uranium standards. In: RODDEN, C. J., ed. *Semi-annual progress report for the period January 1964 through June 1964*. New Brunswick, N.J., New Brunswick Laboratory, 1965. p. 51-76. (NBL-216).
9. KISER, R. W. *Introduction to mass spectrometry and its applications*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965. (Prentice-Hall international series in chemistry).
10. LERNER, M. W. Uranium and plutonium isotopic composition by the multiple-filament surface-ionization mass spectrometric method. In: RODDEN, C. J., ed. *Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*. 2.ed. /s.1./, /s.ed./, 1972. p. 124-34 (TID-7029).
11. McDOWELL, C. A., ed. *Mass spectrometry*. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1963. (McGraw-Hill series in advanced chemistry).
12. MASS-Spectrometric isotopic analysis of uranium using the single and multiple-filament surface-ionization techniques. In: JONES, R. J., ed. *Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*. Washington, D. C., United States Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, 1963. p. 267-37. (TID-7029).
13. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. (ADIWES international series in chemistry).
14. PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science: an elementary survey*. /s.1./, /s.ed./, 1961.
15. RFGGE, P. de & BODEN, R. *Determination of actinides and fission products by mass spectrometric isotopic dilution for burn-up measurement of nuclear fuels*. /s.1./, /s.ed./, 1976 (Separata a ser publicada).
16. REIN, J. E. & METZ, C. F. Advantages and limitations of mass spectrometry for the measurement of the isotopic distributions of uranium and plutonium and application to nuclear fuel burn-up. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel on... held in Vienna, 13-17 July 1970*. Vienna, 1972. p. 135-42. (Panel proceedings series).
17. REIN, J. E. & METZ, C. F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel on... held in Vienna, 13-17 July 1970*. Vienna, 1972. p. 97-109. (Panel proceedings series).
18. SHIELDS, W. R. The evaluation of the accuracy of isotopic analysis by thermal ionization from 2% to 0,02%. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Nuclear materials management: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 30 August-3 September 1965*. Vienna, 1966. p. 737-48. (Proceedings series).
19. SPITZER, E. J. & SITES, J. R., comps. *Isotopic mass spectrometry of the elements*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1963. (ORN-3528).
20. STANDARD method of the test of uranium and plutonium concentrations and isotopic abundances. In: 1975 ANNUAL book of ASTM standards, part 45. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1975. p. 785-93.

21. STEVENS, C. W. Isotopic analysis of solid samples by surface ionization. In: RODDEN, C. J. *Analysis os esencial nuclear reactor materials* Washington, D.C., U.S. Gov. Printing Office, 1964. p. 1010-82.
22. STUDIER, M. H.; SLOTH, E. N.; MCGORE, L. P. The chemistry of uranium in surface ionization sources. *J Phys. Chem.*, 66(1):133-4, Jan. 1962.
23. TURNBULL, A. H. *Surface ionization techniques in mass spectrometry*. Harwell, Berks, England, Atomic Energy Authority. Research Group. Atomic Energy Research Establishment, 1963. (AERE-R-4295).

#### BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- ARDEN, J. W. & GALE, N. H. Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass spectrometric isotope dilution. *Analyt. Chem.*, 46(6):687-91, May 1974.
- BEYRICH, W. & DROSSELMAYER, E. *The interlaboratory experiment IDA-72 on mass-spectrometric isotope dilution analysis, v. 1*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1975. (KFK-1905/I).
- BEYRICH, W. & DROSSELMAYER, E. *The interlaboratory experiment IDA-72 on mass-spectrometric isotope dilution analysis, v. 2*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1975. (KFK-1905/II).
- DIETZ, L. A.; PACHUCKI, C. F.; LAND, G. A. Internal standard technique for precise isotope abundance measurements in thermal ionization mass spectrometry. *Analyt. Chem.*, 34(6):709-10, May 1962.
- FINLEY, H. O. & LEUANG, JR., E. E. Isotopic abundance measurements of uranium with the mass spectrometer. In: RODDEN, C. J., ed. *Semi-annual progress report for the period July 1959 through December 1959*. New Brunswick, N.J., New Brunswick Laboratory, 1960. p. 108-15, (NBL-153).
- FINLEY, H. O.; CLICKNER, M. R.; LEUANG, JR., E. E. Evaluation of the accuracy of surface ionization mass spectrometric data. In: RODDEN, C. J., ed. *Annual progress report for the period July 1961 through June 1962*. New Brunswick, N. J., New Brunswick Laboratory, 1962. p. 73-86. (NBL-188).
- LERNER, M. W. *Evaluation of the methods in TID-7029, "selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle"*. New Brunswick, N. J., New Brunswick Laboratory, 1966. (NBL-231).
- MEAD, W. L., ed. *Advances in mass spectrometry: proceedings on the . . . held in Paris, Sep. 1964. v. 3*. Amsterdam, Elsevier, 1964.
- PALMER, G. A. The thermal emission ion source in solid source mass spectrometry. *J. nucl. Energy*, 7(1/2):1-12, Aug. 1958.
- STANDARD recommended practice for use of the terms precision and accuracy as applied to measurement of a property of a material. In: 1975 ANNUAL book of ASTM standards, part 35: Plastics - general test, methods, nomenclature. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1975. p. 859-76.

- STEVENS, C. M. & INGRAM, M. G. *A mass spectrometer for routine solid analyses*. Lemont, Ill., Argonne National Laboratory, April 1954. (ANL-5251).
- TURNBULL, A. H. & DANCE, D. F. *Isotopic analysis of plutonium and uranium by mass spectrometer*. Harwell, Berks, England, Atomic Energy Authority. Research Group. Atomic Energy Research Establishment, Dec. 1958. (AERE-C/R-2776).
- WALDRON, J. D. *Advances in mass spectrometry*. New York, N.Y., MacMillan, 1959, p. 103.
- WALTON, J. R. *Solid sample mass spectrometer analysis of enriched stable isotopes*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1957. (ORNL-2315).
- WILSON, H. W. & DALY, N. R. Mass spectrometry of solids. *J. Scient. Instrum.*, 40:273-85, 1963.



**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