

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OTIMIZAÇÃO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA E
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO AO NÍVEL DE TRAÇOS
EM ROCHAS PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA
DE MASSA-DILUIÇÃO ISOTÓPICA**

MAURÍCIO HIROMITU KAKAZU

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre -
Área Reatores Nucleares de Potência
e Tecnologia do Combustível Nuclear"

Orientador:

Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer



SÃO PAULO
1980

Aos meus familiares

AGRADECIMENTOS

Agradeço com profundo reconhecimento ao Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer pela sua orientação, colaboração e encorajamento que possibilitou a realização deste trabalho.

À Noemia M. P. de Moraes pela colaboração e valiosas sugestões prestadas na redação.

À Helena M. Shigematsu pelo excelente auxílio dispensado na parte experimental.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues pelo incentivo e confiança depositado em mim e pela revisão final da redação.

Ao Dr. J.S. Stuckless pelas amostras de rochas graníticas e pelos dados fornecidos para comparação de resultados.

A todos aqueles que me ajudaram e incentivaram na execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e a PRONUCLEAR - Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor Nuclear, pelo fornecimento do material e pelo suporte financeiro.

OTIMIZAÇÃO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA E DETERMINAÇÃO DE
URÂNIO AO NÍVEL DE TRAÇOS EM ROCHAS PELA TÉCNICA DE
ESPECTROMETRIA DE MASSA-DILUIÇÃO ISOTÓPICA

R E S U M O

Apresenta-se neste trabalho um estudo detalhado da emissão termoiônica de urânio a partir de deposição feita em filamento simples de rênio tipo plano. A finalidade destas investigações foi definir um método de deposição que fosse adequado para análises isotópicas de urânio como íons metálicos. Isto conduziu a escolha de uma deposição envolvendo adição de uma pequena quantidade de suspensão coloidal de grafita sobre a superfície de amostra de nitrato de urânio depositada no filamento. Esta escolha foi determinada pela maior eficiência de ionização para íons metálicos de urânio em comparação a outras formas de deposição. Os parâmetros experimentais do método foram otimizados e empregados na determinação de traços de urânio em amostras de rochas usando a técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica.

Para análises por espectrometria de massa-diluição isotópica foi empregado como traçador um padrão isotópico de urânio, NBS-U970 do National Bureau of Standards, e para a correção do efeito de discriminação de massa foi utilizado o padrão isotópico NBS-U500. O urânio foi determinado em sete amostras de rochas graníticas provenientes da região de Wyoming (U.S.A.) e em duas amostras de rochas padrão da United States Geological Survey. A precisão das análises foi de $\pm 1\%$.

Os valores de urânio obtidos nas amostras de rochas foram comparados com os resultados de análises realizadas por outros pesquisadores. A influência da amostragem nas análises de urânio foi discutida com base nos resultados analíticos.

OPTIMIZATION OF THERMOIONIC EMISSION AND THE
DETERMINATION OF TRACE QUANTITIES OF URANIUM IN ROCKS
BY MASS SPECTROMETRIC ISOTOPE DILUTION TECHNIQUE

A B S T R A C T

A detailed experimental investigation on the thermionic emission of uranium deposited on a single flat type rhenium filament has been carried out. The study was aimed at determining the influence of various forms of deposition on the emission sensitivity and thermal stability of U^+ , UO^+ and UO_2^+ ions. Based on these investigations, a technique, involving an addition of a small quantity of colloidal suspension of graphite on top of the uranyl nitrate sample deposited, was chosen because of its higher emission sensitivity for uranium metal ions. The experimental parameters of the technique were optimised and the technique was employed in the determination of trace quantities of uranium in rock samples using mass spectrometric isotope dilution method.

For the mass spectrometric isotope dilution analysis National Bureau of Standards uranium isotopic standard NBS-U 970 was employed as a tracer, whereas the mass discrimination effect in the uranium isotope analysis was corrected using the uranium isotopic standard NBS-U500. Uranium was determined in each of the seven granite samples from Wyoming, USA and two USGS standard rocks. The precision of the analysis was found to be $\pm 1\%$.

The uranium values obtained on the rock samples were compared with the analyses of other investigators. Influence of the sample splitting on the uranium analysis was discussed in the light of the analytical results obtained.

ÍNDICE

PÁGINA

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO II

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE EMISSÃO TERMOIÔNICA E
DILUIÇÃO ISOTÓPICA 5
- 1.1. Processo de termoionização 5
- 1.2. Diluição isotópica por espectrometria de massa 12

CAPÍTULO III

1. PARTE EXPERIMENTAL 19
- 1.1. Espectrômetro de massa TH-5 19
- 1.2. Estudo de emissões termoiônicas de urânio utilizando filamento simples tipo plano 21
- 1.2.1. Preparação de amostras 22
- 1.2.2. Deposição das amostras 23
- 1.2.3. Procedimento de análise 26
- 1.3. Procedimentos químico-analíticos na determinação de urânio em rochas por espectrometria de massa-diluição isotópica 28

| | |
|--|----|
| 1.3.1. Determinação do termo de discriminação de massa | 28 |
| 1.3.2. Calibração do traçador isotópico .. | 28 |
| 1.3.3. Preparação da amostra | 31 |
| 1.3.4. Procedimento de análise por espectrometria de massa | 42 |

CAPÍTULO IV

| | |
|--|----|
| 1. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 1.1. Resultados obtidos para a emissão termoiônica de urânio em filamento simples | 44 |
| 1.2. Determinação de urânio em rochas utilizando a técnica de espectrometria de massa - diluição isotópica | 62 |

CAPÍTULO V

| | |
|----------------------------------|----|
| 1. CONCLUSÕES | 74 |
| APÊNDICE A | 78 |
| APÊNDICE B | 81 |
| APÊNDICE C | 83 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 85 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | PÁGINA |
|--|--------|
| TABELA 1. Valores para os padrões fornecidos pela NBS | 30 |
| TABELA 2. Rochas fornecidas para análises | 32 |
| TABELA 3. Contagem da atividade alfa total de urânio nos eluídos | 36 |
| TABELA 4. Resultados obtidos para amostra de urânio depositado na forma de nitrato de uranila | 45 |
| TABELA 5. Resultados obtidos para amostra de urânio depositado na forma de fosfato de uranila | 48 |
| TABELA 6. Resultados obtidos para amostra de urânio depositado na forma de nitrato de uranila com aplicação de sílica gel | 51 |
| TABELA 7. Resultados obtidos para amostras de urânio depositado na forma de fosfato de uranila com aplicação de sílica gel | 54 |
| TABELA 8. Resultados obtidos para amostra de urânio depositado na forma de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal | 57 |
| TABELA 9. Resultados obtidos para amostra de urânio depositado na forma de fosfato de uranila com aplicação de grafita coloidal | 60 |

| | | |
|------------|--|----|
| TABELA 10. | Calibração da solução do traçador NBS-U970 | 65 |
| TABELA 11. | Determinação de urânio nas amostras de rochas padrão da USGS | 67 |
| TABELA 12. | Determinação de urânio nas amostras de rochas graníticas da região de Wyoming, USA | 67 |
| TABELA 13. | Análises comparativas de urânio em amostras de rochas padrão da USGS | 69 |
| TABELA 14. | Análises comparativas de urânio em amostras graníticas da região de Wyoming, USA | 70 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | PÁGINA |
|--|--------|
| FIGURA 1. Tipos de arranjos para os filamentos | 08 |
| FIGURA 2. Esquema do espectrômetro de massa TH-5 .. | 20 |
| FIGURA 3. Bomba de dissolução de amostras | 33 |
| FIGURA 4. Curva de eluição do urânio | 37 |
| FIGURA 5. Curvas de dependência da intensidade de emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U^+ com a corrente do filamento, para deposição de nitrato de uranila | 46 |
| FIGURA 6. Curvas de dependência da intensidade de emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U com a corrente do filamento, para deposição de fosfato de uranila | 49 |
| FIGURA 7. Curvas de dependência da intensidade de emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U^+ com a corrente do filamento, para deposição de nitrato de uranila com aplicação de sílica gel..... | 52 |
| FIGURA 8. Curvas de dependência da intensidade de emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U^+ com a corrente do filamento, para deposição de fosfato de uranila com aplicação de sílica gel | 55 |
| FIGURA 9. Curvas de dependência da intensidade de | |

emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U^+ com a corrente do filamento, para deposição de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal 58

FIGURA 10. Curvas de dependência de intensidades de emissão termoiônica dos íons UO_2^+ , UO^+ e U^+ com a corrente do filamento, para deposição de fosfato de uranila com aplicação de grafita coloidal 61

FIGURA 11. Comparação entre os conteúdos de urânio em amostras de rochas obtidos neste trabalho e obtidos por Stuckless e Ferreira. Representa-se uma linha 1:1 para referência 72

FIGURA B-1 Espectro de massas do urânio para uma amostra genérica 82



CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

No ciclo do combustível nuclear, a necessidade de se determinar a razão isotópica e a concentração de urânio, muitas vezes no nível de partes por milhão, com grande exatidão e precisão, tem conduzido a realização das análises no sentido do aproveitamento máximo do potencial analítico da técnica de espectrometria de massa.

A quantidade e a abundância isotópica de urânio no combustível nuclear durante os processos de enriquecimento, fabricação e reprocessamento devem ser conhecidas com grande precisão e exatidão para fins de controle e contabilidade de combustível nuclear.

Uma técnica considerada universalmente aplicável para a determinação de urânio e plutônio é a diluição isotópica por espectrometria de massa. Um dos aspectos dessa aplicabilidade provém do fato de que a técnica é independente de efeitos de interferência de diversos íons. Para amostras de combustíveis nucleares, especialmente combustíveis irradiados, contendo altas atividades de produtos de fissão e elementos transurânicos, esta técnica oferece as vantagens de requerer somente quantidades de microgramas de urânio ou plutônio, e não necessitar separação química quantitativa. Estes dois fatores

conduzem a uma minimização de operações sob proteção contra radiação e facilidades de controle remoto. Por exemplo, pequenas alíquotas de amostras irradiadas podem ser transferidas de celas quentes para *glove box* onde o urânio e plutônio podem ser rapidamente separados por um procedimento que proporciona uma recuperação maior que 50% com um nível de descontaminação de 10^5 a 10^6 para produtos de fissão e elementos transurânicos.

Com os modernos equipamentos atualmente disponíveis, a precisão das medidas de razões isotópicas por espectrometria de massa pode facilmente atingir um valor de 0,1%, e as concentrações de urânio e plutônio em amostras de combustíveis irradiados, empregando uma técnica analítica cuidadosa antes da medida no espectrômetro de massa pode atingir uma precisão da ordem de 0,2%⁽²⁹⁾.

Além da grande aceitação da técnica de espectrometria de massa no campo nuclear, ela tem sido desenvolvida com igual importância no campo da geocronologia. O decaimento radioativo de urânio e tório a isotópos estáveis de chumbo, tem sido considerado um método padrão de datação de rochas e minerais.

A idade geológica de formação de depósitos de urânio fornece informações vitais para a sua exploração. Recentemente Dahlkamp⁽¹⁰⁾ fez uma compilação dos principais tipos de depósitos de urânio relacionando-os com o tempo de formação. Este estudo revelou uma característica de distribuição qualitativa e quantitativa de depósitos em épocas geológicas distintas. Esses principais depósitos foram divididos em cinco princípios de geração baseado em dados geocronológicos. Além disso, a maioria dos depósitos mostraram uma afinidade geográfica para fontes de rochas uraníferas também formadas em épocas geológi

cas distintas.

Este estudo mostra a importância da técnica de datação radiométrica pelo urânio-tório-chumbo, na prospecção de urânio.

A determinação de urânio em quantidades de submicrogramas é utilizada como um recurso importante na exploração de urânio. Segundo Cadigan e Felmler⁽⁷⁾, o melhor indicador de mineralização de urânio é a presença de quantidades anômalas do próprio urânio em rochas, água e sedimentos de riachos.

Em nosso laboratório, estamos atualmente empenhados em análises isotópicas de urânio, tório e chumbo para a datação de rochas e minerais. Iniciando o programa, já foi desenvolvida uma técnica de medidas isotópicas de chumbo em galenas⁽¹⁷⁾. Como segunda etapa, este trabalho propõe uma técnica analítica para a determinação de urânio em rochas pelo método da espectrometria de massa-diluição isotópica.

Tendo em vista a implantação em nosso laboratório de um procedimento de análise isotópica de urânio com o arranjo de filamento duplo, baseado no trabalho de Moraes⁽²⁶⁾, procurou-se uma maior flexibilidade de análise isotópica ao se propor um método de determinação de urânio utilizando o filamento simples tipo plano. Portanto este trabalho tem como principais objetivos:

- a) estudo de emissões termoiônicas de urânio com o uso de filamento simples tipo plano;
- b) desenvolvimento da técnica para a determinação de urânio em rochas por espectrometria de massa-diluição isotópica.

As análises termoiônicas de urânio envolveram deposições

de amostras nos filamentos como nitrato de uranila, fosfato de uranila e tratamento destes com sílica gel e grafita.

Para cada tipo de depósito foi observado o tipo de emissão e a intensidade termoiônica de urânio e a corrente elétrica do filamento.

Desse estudo foi estabelecida a melhor forma de deposição de amostras que foi empregada na determinação de traços de urânio em sete amostras de rochas graníticas com quantidades variáveis de urânio, no intervalo de 3 a 1400 ppm, e em duas amostras de rochas padrão contendo cerca de 2 ppm de urânio.

CAPÍTULO II

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE EMISSÃO TERMOIÔNICA E DILUIÇÃO ISOTÓPICA.

1.1. PROCESSO DE TERMOIONIZAÇÃO

A termoionização é um processo pelo qual são produzidas emissões de íons a partir de uma amostra sólida quando aquecida na superfície de um metal de alta função trabalho^(32, 40). A vaporização de moléculas ou átomos neutros a partir de uma superfície quente de metal, também é acompanhada de íons positivos, que são formados pela perda de um elétron para a superfície. A dependência da razão de moléculas ionizadas para moléculas neutras com a temperatura é dada pela teoria de Saha-Langmuir^(18, 24, 40) por:

$$\frac{n_+}{n_0} = A \exp \left[\frac{e (\phi - V)}{kT} \right] \quad (1)$$

onde:

e = carga do elétron

k = constante dos gases de Boltzman

- T = temperatura absoluta da superfície
 V = potencial de ionização da molécula
 ϕ = função trabalho da superfície
 A = constante de proporcionalidade

A equação (1) mostra que quanto maior a razão n_+/n_0 maior será a eficiência de ionização. O valor dessa razão é controlado pelos parâmetros $(\phi - V)$ e T . Nota-se que deve haver um compromisso entre $(\phi - V)$ e T para se conseguir eficiência de ionização máxima.

No espectrômetro de massa por termoionização, o elemento de ionização é um filamento de metal aquecido, que possui alta função trabalho. Existem vários tipos de arranjos para filamentos:

- a) arranjo para filamento simples tipo plano - as moléculas da amostra depositada no filamento sofrem um processo simultâneo de evaporação e ionização;
- b) arranjo para filamento duplo - as moléculas da amostra depositada em um dos filamentos sofrem um processo inicial de evaporação e posterior ionização ao colidirem com um segundo filamento aquecido a uma temperatura mais alta;
- c) arranjo para filamento triplo - as moléculas da amostra depositada em um filamento central sofrem um processo de evaporação e posterior ionização ao colidirem com um dos filamentos laterais aquecidos a temperaturas mais altas que o filamento evaporador;
- d) arranjo para filamento simples tipo γ - as moléculas da amostra depositada no filamento sofrem

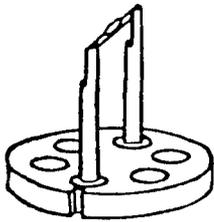
um processo de evaporação e ionização semelhante a um filamento triplo⁽⁴⁾.

Estes arranjos para filamentos são ilustrados na Figura 1.

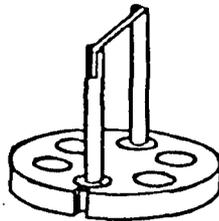
A escolha de cada um dos tipos de arranjos para filamentos depende do elemento que se quer analisar. Em geral, para elementos que têm valor de potencial de ionização mais alto do que o valor da função trabalho da superfície, são empregados os filamentos duplo ou triplo, que podem atingir uma alta eficiência de ionização sem necessidade de uma alta temperatura para o filamento da amostra, o que não acontece com o filamento simples. No entanto, há que se considerar algumas vantagens do uso do filamento simples como por exemplo, menor gasto de material, maior facilidade de preparação e operação.

Os materiais de filamento⁽³⁸⁾ geralmente empregados na análise isotópica por espectrometria de massa termoiônica são: tântalo, tungstênio e rênio. Neste trabalho foi utilizado o filamento de rênio refinado por zona. As vantagens do seu uso são: menor contaminação de elementos alcalinos e maior eficiência de ionização em comparação aos outros materiais mencionados⁽²⁶⁾. Uma contaminação muito elevada de elementos alcalinos, principalmente potássio pode ocasionar problemas na análise de urânio, pois a formação de polímeros K_6 introduz interferências isobáricas em massas 234, 236 e 238, que são devidas a combinação dos isótopos naturais do potássio, $(^{39}K_6)^+$, $(^{39}K_5 \ ^{41}K)^+$ e $(^{39}K_4 \ ^{40}K_2)^+$, respectivamente^(28, 32).

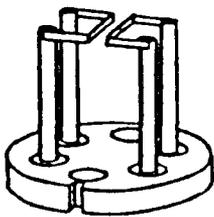
Considerando o elevado potencial de ionização do urânio, $6,08 \text{ eV}^{(39)}$, em comparação com o valor da função trabalho do rênio, $4,96 \text{ eV}^{(39)}$, de acordo com a equação (1) é neces



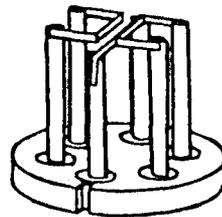
FILAMENTO SIMPLES
TIPO V



FILAMENTO SIMPLES
TIPO PLANO



FILAMENTO DUPLO



FILAMENTO TRIPLO

FIG.1 - TIPOS DE ARRANJOS PARA OS FILAMENTOS

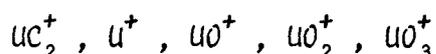
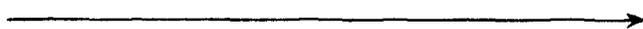
sário que a análise seja realizada em alta temperatura de filamento para se obter uma emissão de íons U^+ com boa intensidade. No entanto, uma alta temperatura de filamento nem sempre assegura uma emissão estável de íons U^+ e tampouco um tempo de emissão suficiente para a realização de medidas no espectrômetro de massa. Com o uso de filamento duplo esse problema pode ser contornado mantendo-se uma temperatura não muito alta no filamento da amostra, compensando com um aumento na temperatura do filamento de ionização. A utilização de filamento simples não possibilita um controle desse tipo, portanto torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas adequadas de deposição.

Um dos maiores problemas encontrados quando se propõe fazer uma análise isotópica de urânio empregando a técnica de filamento simples refere-se a emissão termoiônica quase que exclusiva de íons óxidos. Em geral, é conveniente realizar uma análise isotópica em íons metálicos, U^+ , do que em íons óxidos, UO_2^+ , UO^+ , a fim de evitar correções para os isótopos de oxigênio⁽¹⁴⁾. Os isótopos do oxigênio natural- ^{16}O , com cerca de 99,7%; ^{17}O , com cerca de 0,09% e o ^{18}O com cerca de 0,2%, - em combinação com isótopos ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U do urânio natural formam moléculas de óxido de urânio, UO e UO_2 que apresentam interferências isobáricas nessas massas. Um átomo de ^{235}U em combinação com um átomo de ^{17}O e um átomo de ^{18}O , é isôbaro de um átomo de ^{238}U em combinação com dois átomos de ^{16}O , ambas formando moléculas de UO_2 com massas moleculares 270. Um átomo de ^{235}U em combinação com um átomo de ^{17}O , é isôbaro de um átomo de ^{234}U em combinação com um átomo de ^{18}O , formando moléculas de UO com massas moleculares 252.

No trabalho de Studier et al⁽³⁶⁾ sobre o comportamen

to do urânio nas fontes de termoionização foi demonstrado que as espécies iônicas emitidas do filamento aquecido podem ser controladas com o uso de agentes oxidantes e redutores, segundo o seguinte esquema:

agentes oxidantes (por exemplo, oxigênio)



agentes redutores (por exemplo, carbono)

Nesse estudo, usando vapores de benzeno como agente redutor, eles conseguiram obter uma emissão quase que exclusiva de íons U^+ e verificaram que o grau de carbonização tinha um efeito bem pronunciado na temperatura de emissão de íons U^+ . Com baixo tempo de carbonização, a emissão de íons U^+ ocorria em baixas temperaturas, e com tempo de carbonização maior a emissão ocorria em temperaturas mais altas.

No estudo de Fenner⁽¹²⁾, empregando filamento simples de rênio tipo V, a eficiência de ionização tanto para íons óxidos quanto para íons metálicos de urânio foi aumentada através do tratamento da amostra em atmosfera de hidrogênio e oxigênio. Fenner sugeriu que o aumento da eficiência de ionização estaria relacionado a dois fatores: primeiro, a redução do nitrato de uranila a uma forma química em que os íons metálicos seriam facilmente produzidos; segundo, a um aumento da função trabalho da superfície do filamento V causado pela for

mação de óxido de rênio.

A fim de evitar o aumento residual de hidrocarb^onetos no espectrômetro de massa durante a análise, Baldock⁽⁴⁾ e o grupo NBS⁽²⁷⁾, realizaram análise isotópica de urânio na forma de íons U^+ utilizando filamento simples V, sem a adição de agentes redutores na amostra. Baldock⁽⁴⁾ sugeriu que o comportamento de emissão termoiônica de íons com o uso de filamento simples V estaria relacionado a um processo de emissão de superfície semelhante ao do filamento triplo.

Arden e Gale⁽²⁾, empregando o mesmo tipo de filamento simples V, não obtiveram êxito na produção de íons U^+ . A fim de conseguir esse objetivo, eles trataram uma amostra de urânio depositada no filamento, com uma pequena quantidade de suspensão coloidal de grafita em água destilada preparada a partir de um produto comercial denominado Aquadag. Inicialmente, amostras preparadas na forma de nitrato de uranila não produziram emissão estável de íons U^+ , no entanto, ao utilizarem amostras na forma de fosfato de uranila, conseguiram obter emissão estável de íons U^+ .

Akishin et al⁽¹⁾ obtiveram bons resultados utilizando uma mistura de sílica gel e zircônio como catalizador para melhorar a eficiência de ionização em análises isotópicas de chumbo por espectrometria de massa.

Mais tarde Cameron et al⁽⁶⁾ descreveram um método modificado de preparação de sílica gel que é atualmente utilizado pela maioria dos pesquisadores. Como a preparação de sílica gel segundo este procedimento é trabalhosa e demorada, foi desenvolvida com bons resultados em nosso laboratório, uma técnica de análise isotópica de chumbo, utilizando sílica gel preparada a partir de um produto comercial disponível, sílica gel

extrapuro - Merck 60 HR, segundo recomendação de Richards⁽³⁰⁾.

Baseado na premissa de que a sílica gel poderia atuar também como um catalisador para melhorar a eficiência de ionização de U^+ , que tem em comum com o chumbo um alto potencial de ionização, essa técnica foi utilizada nas observações experimentais de emissão termoiônica de urânio.

Considerando-se os estudos feitos pelos inúmeros pesquisadores no campo da emissão termoiônica de diversos materiais, procurou-se neste trabalho estudar a influência do tipo de deposição e do efeito de agentes catalisador e redutor na emissão termoiônica de urânio com a utilização de filamento simples tipo plano.

1.2. DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

A técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa baseia-se na medida da variação da composição isotópica de um elemento na amostra causada pela adição de um traçador. Esta variação medida está relacionada à concentração do elemento na amostra. O traçador empregado é constituído geralmente por um isótopo estável do elemento, e com composição isotópica diferente do elemento na amostra.

Basicamente as operações envolvidas são:

a) adição de uma alíquota de uma solução do traçador de concentração conhecida a uma alíquota da amostra. Esta mistura deve ser realizada com base no peso para se obter medidas precisas;

b) dissolução da amostra por meios apropriados e

uma mistura completa da solução resultante para assegurar equilíbrio isotópico entre o traçador e a amostra;

c) separação química do elemento;

d) medida da composição isotópica por espectrometria de massa e cálculo da quantidade do element

to na amostra.

A técnica de diluição isotópica quando comparada a outros métodos analíticos oferece muitas vantagens:

a) o resultado final não depende de uma separação quantitativa do elemento em questão após a realização da mistura traçador e amostra, porque a razão isotópica permanece inalterada, mesmo que haja perda de material durante a separação;

b) a técnica é extremamente sensível na medida de traços de elementos. Brown et al⁽⁶⁾ conseguiram determinar 5 partes por bilhão de urânio em amostra de meteorito;

c) as razões isotópicas do elemento a ser analisado podem ser obtidas simultaneamente com a sua concentração;

d) a técnica apresenta grande precisão e exatidão. A precisão é da ordem de 1% para a maioria dos elementos que podem ser determinados⁽⁴⁰⁾;

e) a quantidade de urânio e outros elementos necessários para uma análise é da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} g, o que o torna um método ideal para a análise de combustíveis nucleares irradiados, onde uma pequena quantidade de amostra é essencial para garantir facilidade de manipulação e proteção

do analista contra os riscos de radiação nuclear.

Paralelamente a esses aspectos, deve-se considerar que a técnica, em muitos casos, só é aplicável para elementos poliisotópicos. Apenas 19 elementos são monoisotópicos. No entanto, com a disponibilidade atual de traçadores radioativos de meia vida longa, a técnica pode ser estendida a alguns desses elementos, com as devidas correções para o decaimento radioativo.

O traçador frequentemente empregado para a determinação de concentração de urânio é o traçador altamente enriquecido no isótopo ^{233}U ($^{14, 22, 29, 38}$). Este material é produzido pela irradiação do ^{232}Th com nêutrons e decaimentos sucessivos por emissão de partículas beta a ^{233}U .

Para a determinação de urânio em amostras naturais é também empregado, com bons resultados, o traçador isotópico constituído de urânio altamente enriquecido no isótopo ^{235}U ($^{2, 20, 23}$).

Neste trabalho foi empregado o traçador isotópico enriquecido em ^{235}U , principalmente pela facilidade oferecida na sua manipulação. Este material é fornecido pela National Bureau of Standards como um padrão isotópico denominado NBS-U 970.

O cálculo da concentração de urânio na amostra, quando é utilizado traçador enriquecido em ^{235}U é dado pela expressão ⁽²³⁾:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(238)_T}{(238)_A} \left(\frac{R_T - R_M}{R_M - R_A} \right) \quad (2)$$

onde:

- C_A, C_T - concentrações do urânio na amostra e na solução do traçador, respectivamente;
- m_A, m_T - massas das alíquotas da amostra e da solução do traçador, respectivamente;
- M_A, M_T - pesos atômicos do urânio na amostra e no traçador, respectivamente;
- $(^{238})_A, (^{238})_T$ - porcentagens atômicas de ^{238}U na amostra e no traçador, respectivamente;
- R_A, R_T, R_M - razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra, no traçador e na mistura, respectivamente.

A dedução desta expressão é apresentada no Apêndice A.

Uma análise da equação (2) mostra que a precisão do método é governada pelos fatores $(R_T - R_M)/(R_M - R_A)$ e C_T . Os erros nas pesagens da amostra e traçador são desprezíveis, enquanto que a maior fonte de erro na determinação reside nas medidas das razões isotópicas. Um estudo do fator de erro envolvido na relação $(R_T - R_M)/(R_M - R_A)$ decorrente da medida de R_M mostra que o fator de erro torna-se mínimo quando $R_M = \sqrt{R_T R_A}$ ⁽⁴⁰⁾. Por outro lado, são obtidas medidas precisas de R_M quando este tem um valor próximo de um, que é estabelecido por razão de ordem instrumental. Considerando-se que o valor de R_A está fora de controle experimental, o único controle que se tem sobre a magnitude do erro é a escolha do traçador e das quantidades de amostra e traçador a serem misturadas.

Segundo Goris et al ⁽¹⁴⁾ para um valor de razão isotó

pica de urânio na mistura igual a 1000, a precisão é da ordem de 2,12%, e para um valor igual a 0,001 é da ordem de 4,70%, sendo que a precisão alcança um máximo de 0,56% quando a razão isotópica de urânio na mistura é igual a um.

Todas as misturas amostra-traçador, quando possível devem ser realizadas obedecendo esse critério; isto é, com uma quantidade ideal de traçador fixada, é calculada a quantidade de amostra necessária para a obtenção da razão isotópica de urânio próximo do valor um na mistura.

Como a precisão na determinação da concentração de urânio está também associada a precisão com que se pode medir C_T , para se obter resultados precisos, a concentração de urânio na solução do traçador (calibração) deve ser determinada pela própria técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica.

A calibração do traçador é realizada usando-se um padrão de urânio quimicamente puro, estável e com composição isotópica perfeitamente definida e diferente do traçador.

Neste trabalho foi utilizado o padrão de urânio natural fornecido pela National Bureau of Standards, NBS-U950a, que é normalmente utilizado neste tipo de calibração. A concentração do urânio no traçador é calculada através da expressão⁽²³⁾:

$$C_T = C_P \frac{m_P M_T}{m_T M_P} \frac{(238)_P}{(238)_T} \left(\frac{R_M - R_P}{R_T - R_M} \right) \quad (3)$$

onde:

C_T , C_P - concentrações do urânio nas soluções do traçador e do padrão de referência, respectivamente;

- m_T, m_P - massas das alíquotas das soluções do traçador e do padrão de referência, respectivamente;
- M_T, M_P - pesos atômicos do urânio no traçador e no padrão, respectivamente;
- $(238)_T, (238)_P$ - porcentagens atômicas do ^{238}U no traçador e padrão, respectivamente,
- R_T, R_P, R_M - razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ no traçador, no padrão e na mistura, respectivamente.

Um outro fator importante que deve ser levado em consideração na determinação de urânio, assim como de outros elementos é o efeito de discriminação de massa ^(22,32). Em espectrometria de massa de ionização de superfície os isótopos mais leves de um determinado elemento são evaporados e ionizados preferencialmente em relação aos isótopos mais pesados. Assim a razão isotópica medida não se traduz numa razão isotópica verdadeira, portanto deve ser corrigida. A correção para o efeito de discriminação de massa é realizada determinando-se o termo de discriminação de massa baseado na medida da razão isotópica de uma amostra padrão com composição isotópica 49,696% em ^{235}U e 49,711% em ^{238}U . Esse padrão é fornecido pela NBS e é designado NBS-U500.

O termo de discriminação de massa para a correção da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é dado por ⁽²⁶⁾:

$$DM = \frac{\bar{R}}{R_U} \quad (4)$$

onde:

$R_V = 0,997$ (valor tabelado para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
do padrão NBS-U500) ;

\bar{R} = média das razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ medidas.

CAPÍTULO III

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1. ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5

Para as análises isotópicas de urânio foi empregado um espectrômetro de massa termoiônico da Varian Mat modelo TH-5. O esquema do espectrômetro é mostrado na Figura 2.

O sistema analisador é do tipo magnético, com sistema de focalização simples, tubo espectrométrico de 21,4 cm de raio de curvatura, deflexão iônica de 90° , construído especialmente para medidas precisas de razões isotópicas.

O espectrômetro é equipado com uma fonte de ionização de superfície, que pode ser usado para arranjos de filamento simples, duplo e triplo.

Os detetores de íons utilizados foram o *cup faraday* e o sistema multiplicador de elétrons de 23 estágios, que possibilitam medidas de corrente iônica num intervalo de 10^{-14} A a 10^{-9} A e de 10^{-17} A a 10^{-13} A, respectivamente. Os detetores são acoplados a um sistema registrador (*strip chart recorder*) pelo qual é feita a medida de abundância isotópica através das correntes iônicas registradas.

O sistema de vácuo assegura uma pressão de 10^{-8} torr na fonte iônica e uma pressão inferior a 10^{-8} torr no sistema

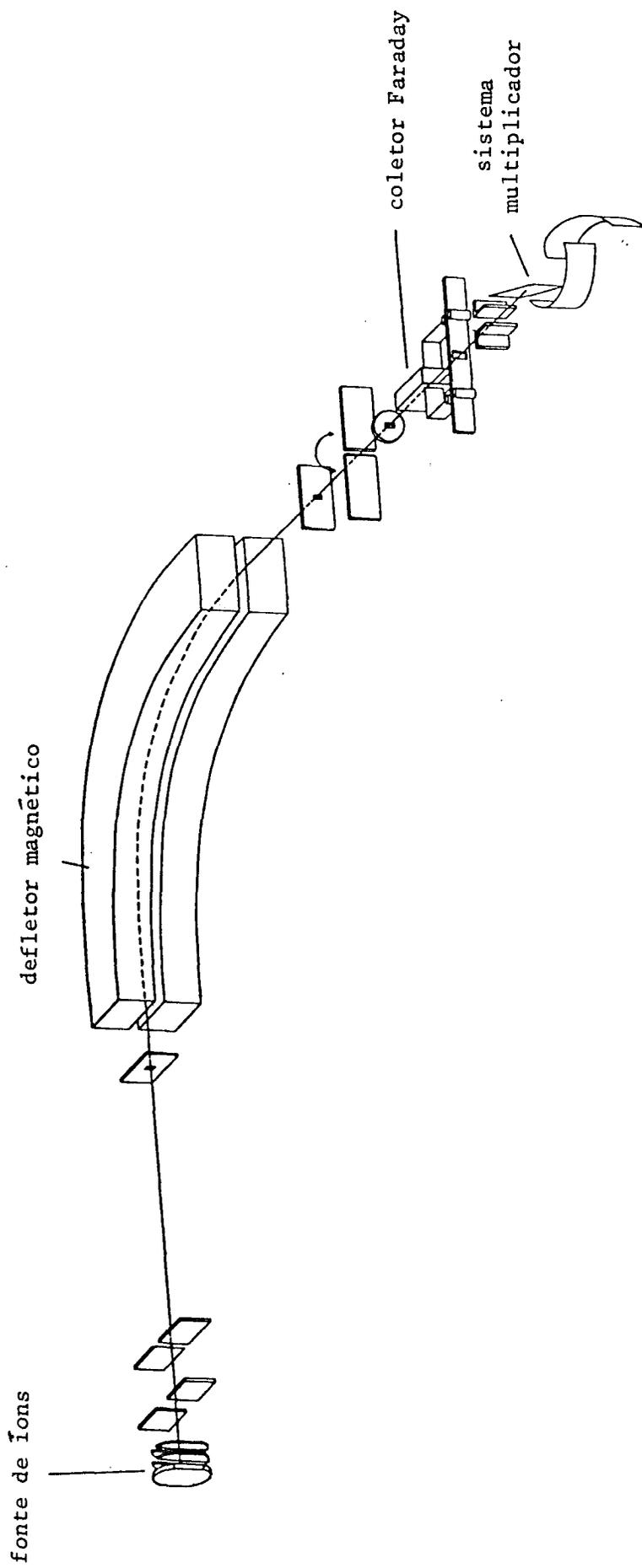


FIG.2 - ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5.

analisador e no sistema detetor. Durante a fase inicial da análise a pressão na fonte iônica pode atingir uma pressão de cerca de 10^{-7} torr, devido impurezas de baixa temperatura de evaporação.

1.2. ESTUDO DE EMISSÕES TERMOIÔNICAS DE URÂNIO UTILIZANDO FILAMENTO SIMPLES TIPO PLANO.

Como foi mencionado no capítulo II, as emissões termoiônicas foram observadas com a utilização de arranjo de filamento simples, empregando como material fita de rênio refinada por zona.

Antes da deposição da amostra de urânio todos os filamentos preparados foram pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 1500°C durante 15 minutos, sob pressão de 10^{-6} torr. Essa operação é realizada com a finalidade de obter os filamentos de rênio livres de quaisquer tipo de impurezas.

Foi utilizada nas observações das emissões termoiônicas de urânio uma amostra padrão de urânio NBS-U500.

Foi escolhido esse padrão isotópico de urânio pela facilidade de identificação das espécies iônicas de urânio. O fato das porcentagens atômicas de ^{235}U e ^{238}U serem aproximadamente iguais, facilita a identificação do urânio pela presença de dois picos de urânio de igual intensidade na região de massa de interesse.

Esse estudo teve a finalidade de estabelecer as condições ótimas de análise com o filamento simples. Os parâmetros estudados foram: a forma química de deposição, a influência de substâncias ativadoras como a sílica gel e grafita

e a temperatura de filamento para a análise.

1.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

a) Solução de nitrato de uranila.

Foi preparada por dissolução de óxido de urânio, U_3O_8 , padrão isotópico, em 2 ml de ácido nítrico concentrado e diluída com água bidestilada a um volume de 100 ml para se obter uma concentração de cerca de 10^{-5} g/ml de urânio.

b) Solução de fosfato de uranila.

Foi preparada antes de cada análise pela evaporação de cerca de 0,5 ml da solução de nitrato de uranila preparada em a) e redissolvendo-se com cerca de 0,5 ml de ácido fosfórico 0,84 M.

c) Suspensão coloidal de sílica gel.

Foi preparada de acordo com a recomendação de Dr. J.R. Richards⁽³⁰⁾. Cerca de 15 g de sílica gel extra puro da Merck foram trituradas em um almofariz de ágata e transferidas para um frasco de polietileno contendo cerca de 35 ml de água bidestilada. A suspensão foi agitada 5 minutos por dia durante uma semana e deixada em repouso por 3 dias. Após esse período o sobrenadante foi recolhido em um frasco de polietileno, e utilizado nas análises. A concentração de sílica gel nessa suspensão foi estimada através da pesagem do resíduo obtido pela evaporação de uma quantidade pesada da suspensão. A concentração obtida foi cerca de 6×10^{-3} g de sílica gel por grama de suspensão que foi diluída para obtenção de concentrações 3×10^{-3} g e $1,5 \times 10^{-3}$ g de sílica gel por

grama de suspensão.

d) Suspensão de grafita coloidal.

Foi preparada a partir de um produto comercial denominado Aquadag[®], fabricado pela Acheson do Brasil. Esse produto é um preparado de pó de grafita pura embebida em água bidestilada.

A suspensão de grafita coloidal foi preparada misturando-se cerca de 0,5 g de Aquadag[®] em 50 ml de água bidestilada e a concentração de grafita foi estimada pelo mesmo processo empregado para a sílica gel, obtendo-se 8×10^{-3} g de grafita por grama de suspensão. Esta suspensão foi diluída a concentrações de 4×10^{-3} g e 2×10^{-3} g de grafita por grama de suspensão.

1.2.2. DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

A deposição da amostra foi realizada pela evaporação de uma pequena gota da solução, cerca de 0,01 ml, utilizando-se um tubo capilar de vidro descartável, sobre a superfície de um filamento de rênio eletricamente aquecido. Assim, a quantidade de urânio depositada a partir de uma solução 10^{-5} g de urânio por mililitro de solução é da ordem de 10^{-7} g.

a) Deposição de urânio a partir de solução de nitrato de uranila⁽²⁶⁾.

Três gotas (cerca de 0,45 ml) da solução de nitrato de uranila foram evaporadas até a secagem num bé

quer de teflon. Após o esfriamento, o resíduo foi redissolvido com três gotas de ácido nítrico 0,05 M. Este procedimento foi feito para eliminar o excesso de ácido nítrico e manter uma acidez constante, evitando-se a formação de polímeros de urânio no filamento, que podem interferir na análise⁽³²⁾. Uma gota dessa solução final tomada com o tubo capilar foi depositada no centro do filamento preparado. A seguir o filamento foi aquecido pela passagem de corrente elétrica de cerca de 0,2 a 0,5 A até a evaporação da solução. O processo de aquecimento prosseguiu em aumentos de 0,1 A por minuto até cerca de 1,4 a 1,6 A. Esse aquecimento lento e gradual foi feito para permitir a formação de UO_3 no filamento, que é a forma química adequada para a análise no espectrometro de massa⁽³²⁾.

b) Deposição de urânio a partir de solução de fosfato de uranila.

Uma gota da solução de fosfato de uranila tomada com o capilar foi depositada no centro do filamento e a evaporação da solução foi feita com uma corrente de cerca de 1,0 A. A evaporação total do excesso de ácido fosfórico foi presenciada pela produção de fumos brancos de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Para garantir uma boa aderência no filamento, a corrente foi aumentada até cerca de 1,6 A em incrementos de 0,1 A.

c) Deposição de urânio a partir de solução de nitrato de uranila com aplicação de sílica gel.

A aplicação de sílica gel foi realizada empregando cada uma das três suspensões de concentrações diferentes anteriormente descritas. Uma gota da suspensão coloi

dal de sílica gel foi depositada no centro do filamento e evaporada com passagem de corrente elétrica 0,2 a 0,5 A. A evaporação da gota produz sobre a superfície do filamento uma fina camada branca visível de sílica gel. O urânio foi depositado sobre essa camada de sílica gel de acordo com o procedimento descrito no ítem a).

d) Deposição de urânio a partir de solução de fosfato de uranila com aplicação de sílica gel.

Cada suspensão de sílica gel de concentração diferente foi utilizada nas deposições. A deposição foi feita como descrita no ítem c), seguindo-se a deposição de urânio, segundo o mesmo procedimento descrito no ítem b).

e) Deposição de urânio a partir de solução de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal.

A aplicação de grafita foi realizada empregando-se cada uma das três suspensões de concentrações descritas anteriormente. Primeiro foi feita a deposição de urânio como descrita no ítem a) e em seguida, depositou-se uma gota da suspensão de grafita coloidal. A gota foi evaporada pela passagem de corrente elétrica de 0,2 a 0,5 A e a seguir aumentada em incrementos de 0,1 A até cerca de 1,0 A. Assim, uma gota da suspensão de grafita coloidal de concentração 8×10^{-3} g/g resulta em um depósito de 8×10^{-5} g de grafita no filamento, ou seja, cerca de 800 vezes a quantidade de urânio; uma gota de suspensão de grafita coloidal 4×10^{-3} g/g resulta em um depósito de 400 vezes a quantidade de urânio; e uma go

ta da suspensão de grafita coloidal 2×10^{-3} g/g resulta em um depósito de 200 vezes a quantidade de urânio. A grafita depositada forma sobre o depósito de urânio uma fina camada escura.

f) Deposição de urânio a partir de solução de fosfato de uranila com aplicação de grafita coloidal.

Cada suspensão de grafita coloidal de concentração diferente foi utilizada nas deposições. A deposição de urânio foi feita de acordo com o item b), e sobre este depositou-se grafita coloidal como descrita no item e).

1.2.3. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

Na análise isotópica com espectrômetro de massa empregando o arranjo de filamento simples, os recursos de controle da ionização e evaporação da amostra são bem mais limitados do que com o arranjo de filamento duplo ou triplo. Quando se usa filamento simples não existem os controles de temperatura de ionização e evaporação da amostra isoladamente como no caso do filamento duplo e triplo. O controle da ionização e evaporação é feito somente com a elevação da temperatura de um único filamento, assim, uma deposição cuidadosa é necessária para a realização da análise.

O filamento com a amostra depositada é introduzido no espectrômetro e após a pressão na fonte iônica ter alcançado um valor de cerca de 1×10^{-8} torr, é iniciada a análise, segundo um procedimento controlado de elevação de temperatura do filamento. A corrente elétrica do filamento é ini

cialmente elevada gradualmente até cerca de 1,0 A, ocasião em que ocorre uma alta taxa de evaporação e ionização dos elementos sódio e potássio presentes na amostra. Esta corrente é mantida por cerca de 15 minutos, tempo suficiente para que haja uma completa desgaseificação da amostra e redução de sódio e potássio a níveis baixos.

Terminada esta fase, a corrente elétrica do filamento é elevada vagarosamente, e a pressão na fonte iônica é mantida abaixo de 5×10^{-7} torr, através do controle de elevação da corrente. Durante este procedimento, um ajuste preliminar de focalização do feixe de íons é realizado através de íons sódio ou potássio. A seguir é ajustada a focalização para cada uma das espécies iônicas em estudo, UO_2^+ , UO^+ e U^+ , realizando-se a varredura manual do campo magnético e registrando-se as intensidades iônicas de emissão para cada corrente do filamento.

Nota-se que a partir de 2,8 A, para qualquer depósito de urânio, a emissão de íons U^+ é bastante instável, observando-se uma queda contínua e rápida da intensidade iônica com o tempo, que pode ser explicada por uma alta razão da taxa de evaporação/taxa de ionização. A elevação da corrente do filamento foi concluída por volta de 3,0 A.

A fim de estabelecer uma relação entre a corrente e a temperatura do filamento, mediu-se para cada corrente a sua respectiva temperatura através de um pirômetro ótico, com uma precisão de aproximadamente 10%.

1.3. PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ROCHAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA - DILUIÇÃO ISOTÓPICA.

A aplicação da diluição isotópica por espectrometria de massa para a determinação de traços de urânio em amostras de rochas foi dividida em quatro etapas: determinação do termo de discriminação de massa, calibração do traçador isotópico, preparação da amostra e procedimento de análise por espectrometria de massa.

1.3.1. DETERMINAÇÃO DO TERMO DE DISCRIMINAÇÃO DE MASSA.

Para a determinação do termo de discriminação de massa foi preparada uma solução de nitrato de uranila do padrão NBS-U500 com concentração de cerca de 1×10^{-5} g de urânio por grama de solução. Uma gota desta solução foi depositada no filamento e introduzida no espectrômetro de massa, obtendo-se um espectro de massa para esse padrão, que foi utilizado para fornecer as razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, através do método da interpolação alternada⁽³²⁾.

1.3.2. CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR ISOTÓPICO

A determinação de urânio por espectrometria de massa-diluição isotópica requer o emprego de uma solução de traçador de concentração conhecida com grande precisão.

Um método bastante preciso para determinar a concentração de urânio no traçador é a aplicação da própria técnica de diluição isotópica. O traçador empregado foi o urânio padrão NBS-U970 que foi calibrado com padrão químico (urânio natural altamente purificado) NBS-U950. O peso atômico e a composição isotópica desses padrões são apresentados na Tabela 1.

Para a calibração da solução do traçador foram preparadas as seguintes soluções:

a) solução de traçador - foi preparada pela dissolução de uma quantidade pré-determinada e pesada de óxido de urânio, U_3O_8 , em cerca de 2 ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi em seguida diluída com água bidestilada a uma concentração de cerca de 10^{-5} g de urânio por grama de solução;

b) solução padrão de referência - foi preparada pela dissolução de uma quantidade pré-determinada e pesada de óxido de urânio, U_3O_8 , em 2 ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi em seguida diluída com água bidestilada à concentração requerida com base no peso. A concentração dessa solução assim obtida foi $1,3108 \times 10^{-5}$ g de urânio por grama de solução;

c) solução mistura: traçador e padrão de referência. As alíquotas das soluções do padrão e do traçador foram retiradas das soluções estoque com seringas de injeção, perfurando-se a tampa do frasco do polietileno.

Esse método foi empregado para evitar a abertura constante dos frascos das soluções estoque, minimizando

TABELA 1. VALORES PARA OS PADRÕES FORNECIDOS PELA NBS

| PADRÃO | PESO ATÔMICO | PORCENTAGEM DE ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA | | | |
|-----------|--------------|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U |
| NBS-U500 | 236,534 | 0,5181 | 49,696 | 0,0755 | 49,711 |
| NBS-U950a | 238,0289 | 0,0055 | 0,7203 | - | 99,2742 |
| NBS-U970 | 235,045 | 1,6653 | 97,663 | 0,1491 | 0,5229 |

assim evaporação das soluções. A seringa de injeção contendo a alíquota da solução do traçador, cerca de 1,0 ml, foi pesada e transferida para um bēquer de teflon, seguindo-se a pesagem da seringa de injeção vazia. O mesmo procedimento foi adotado para a solução padrão, transferindo-se a alíquota da solução para o mesmo bēquer de teflon. A solução mistura assim obtida, foi agitada e evaporada até a secagem; e o resíduo foi dissolvido com 2 ml de ácido nítrico 0,05 M e novamente a solução foi evaporada, para assegurar uma troca isotópica completa. Finalmente o resíduo foi redissolvido com ácido nítrico 0,05 M para deposição. Uma gota das soluções de traçador, padrão e mistura foram depositadas sobre as superfícies dos filamentos de rênio e o espectro de massas de urânio foi registrado para cada amostra depositada e através do método da interpolação alternada, as razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ foram obtidas para as soluções traçador, padrão e mistura, como é

mostrado em um exemplo no Apêndice B.

1.3.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O método da diluição isotópica por espectrometria de massa foi aplicado na determinação de urânio em sete amostras de rochas analisadas por Stuckless e Ferreira⁽³³⁾, e em duas amostras de rochas padrão internacional da United States Geological Survey. As amostras com os respectivos conteúdos em urânio são apresentados na Tabela 2. O procedimento de preparação da amostra foi dividido em duas etapas: dissolução e separação de urânio.

1.3.3.1. Procedimento de dissolução da amostra.

Cerca de 2 g da solução do traçador foi adicionada a uma quantidade pesada da amostra, em geral da ordem de 0,5 g. O material foi submetido a um processo de dissolução com uma mistura ácida de 0,5 ml de ácido perclórico concentrado e 15 ml de ácido fluorídrico concentrado. Para este procedimento de dissolução do material foi construída uma bomba de dissolução (Figura 3) de acordo com o desenho fornecido por Dr. A. Choudhuri (UNESP - Rio Claro). A bomba de dissolução é constituída de uma cápsula de confinamento de aço inoxidável e de um recipiente de teflon. A amostra foi colocada dentro do recipiente de teflon, sendo inserido dentro da cápsula de confinamento que foi fechada com uma tampa

TABELA 2. ROCHAS FORNECIDAS PARA ANÁLISES

| VALORES RECOMENDADOS PARA URÂNIO NAS ROCHAS PADRÃO DA USGS (FLANAGAN, 1969) ⁽¹³⁾ | |
|---|---------------|
| AMOSTRA | U (ppm) |
| AGV-1 (Andesita) | 1,88 |
| GSP-1 (Granodiorite) | 1,96 |
| INTERVALO DE VALORES DE URÂNIO NAS ROCHAS GRANÍTICAS DA REGIÃO DE WYOMING, USA, OBTIDAS POR STUCKLESS ⁽³⁵⁾ ET AL ⁽³⁴⁾ E OUTROS PESQUISADORES | |
| AMOSTRA | U (ppm) |
| MS-1 | 15,15 - 16,2 |
| DDH-7 | 3,62 - 3,69 |
| GM-1 (20,43) | 12,91 - 13,08 |
| GM-1 (50,11) | 1380 - 1459 |
| GM-1 (78,58) | 25,71 - 27,32 |
| GM-1 (87,17) | 56,21 - 58,18 |
| GM-1 (230,95) | 10,9 - 12,1 |

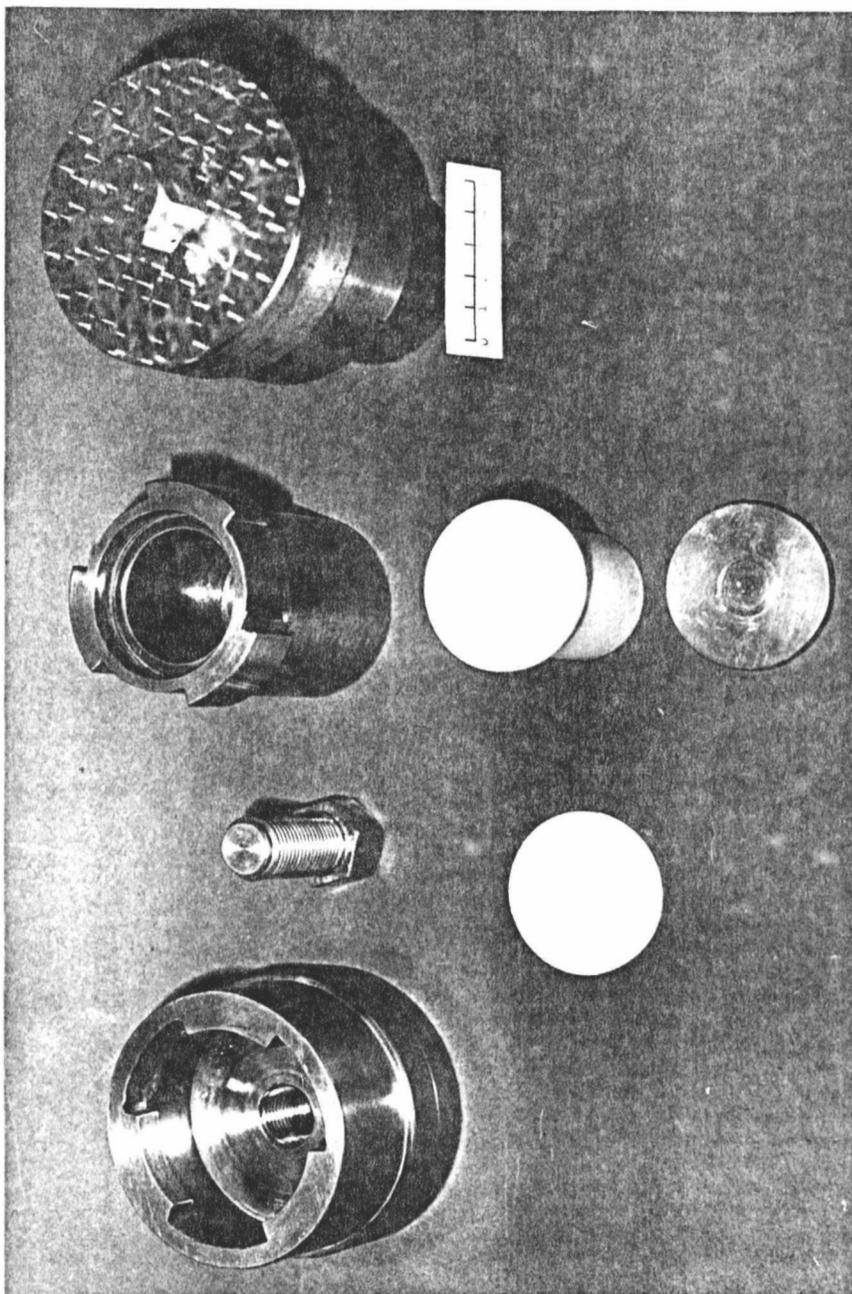


FIG.3 - BOMBA DE DISSOLUÇÃO DE AMOSTRAS

de aço inoxidável, e o conjunto todo foi aquecido em estufa a uma temperatura de cerca de 120°C.

Com o uso da bomba o tempo de dissolução foi cerca de 2 horas, ao passo que uma dissolução normal em sistema aberto levaria cerca de 10 horas.

Após a dissolução do material a mistura ácida foi aquecida em sistema aberto para eliminar o fluoreto de silício formado e o ácido fluorídrico em excesso. Nessa etapa a mistura foi evaporada até a secagem. A seguir, com adições de porções sucessivas de 5 ml de água bidestilada foram feitas novamente duas evaporações até a secagem, a fim de assegurar a completa eliminação do tetrafluoreto de silício e ácido fluorídrico. Para haver uma troca isotópica completa entre o urânio do traçador e o urânio da amostra, o resíduo foi dissolvido com 5 ml de ácido clorídrico 6 M e a solução evaporada até a secagem. Finalmente, o resíduo foi redissolvido com nova porção de 5 ml de ácido clorídrico 6 M para acondicioná-lo para a etapa de separação do urânio dos vários constituintes da rocha pela aplicação da técnica de troca iônica.

1.3.3.2. Procedimento de separação de urânio por troca iônica.

No desenvolvimento do método, foram estudados os trabalhos de vários autores ^(5,9,19,21,37) sobre a separação de urânio de outros elementos em resinas aniônicas. Neste trabalho, optou-se pela separação de urânio em meio clorídrico por este oferecer a vantagem de separação de elementos interferentes na análise, tais como tório, ferro, me

tais alcalinos, presentes nas rochas. Para se obter uma boa separação de urânio foi necessário que a troca iônica fosse realizada em duas etapas: uma primeira etapa em que foi feita a separação de urânio de tório⁽²¹⁾ principalmente, e outra etapa em que o urânio é separado de outros elementos, principalmente o ferro^(9, 21) e metais alcalinos.

Na primeira etapa foi empregada uma coluna de vidro de 0,9 cm de diâmetro interno por 15 cm de comprimento, preenchida com resina Dowex 1 X-8, 200-400 mesh na forma cloreto até uma altura de 8 cm.

O procedimento de separação adotado foi ajustado de acordo com o resultado obtido num teste preliminar de retenção e eluição do urânio. Este teste foi realizado para uma solução mistura de amostra e traçador, num total de 10^{-6} g de urânio, em HCl 6 M. A distribuição do urânio no eluído foi obtida pela medida da atividade alfa total do urânio. Foi adicionado o traçador NBS-U970 que contém cerca de 1,6% de ^{234}U de meia vida relativamente baixa, com a finalidade de melhorar a contagem de desintegração alfa. As medidas foram realizadas num espectrômetro alfa de fabricação Ortec Inc.Co. modelo 576, constituído de um detetor de barreira de superfície, câmara de vácuo, um analisador multicanal modelo 6240 B e um teletipo para saída de dados.

O eluído foi recolhido em volumes de 2 ml em tubos de ensaio e evaporado até a secagem. A seguir o resíduo foi dissolvido com 5 gotas de água bidestilada (0,2 ml), e uma gota dessa solução foi depositada no disco de contagem, usando-se lâmpada de raios infra-vermelhos para a evaporação.

A contagem alfa nos eluídos mos

trou que a maior parte do urânio era retirada na terceira porção de 2 ml, conforme indicado na Tabela 3 e Figura 4.

O tempo de contagem em todas as porções do eluído foi de 4000 segundos.

TABELA 3. CONTAGEM DA ATIVIDADE ALFA
TOTAL DE URÂNIO NOS ELUÍDOS.

| ORDEM DE RECOLHIMENTO DAS PORÇÕES DE 2 ml DO ELUÍDO | CONTAGEM TOTAL |
|---|-------------------|
| 1ª | 116 |
| 2ª | 337 |
| 3ª | 1043 |
| 4ª | 270 |
| 5ª | 117 |
| 6ª | 100 |
| 7ª | 99 |
| 8ª | 99 |

A partir desse resultado foi estabelecido um volume de 8 ml de eluente, sem haver risco de perda significativa de urânio.

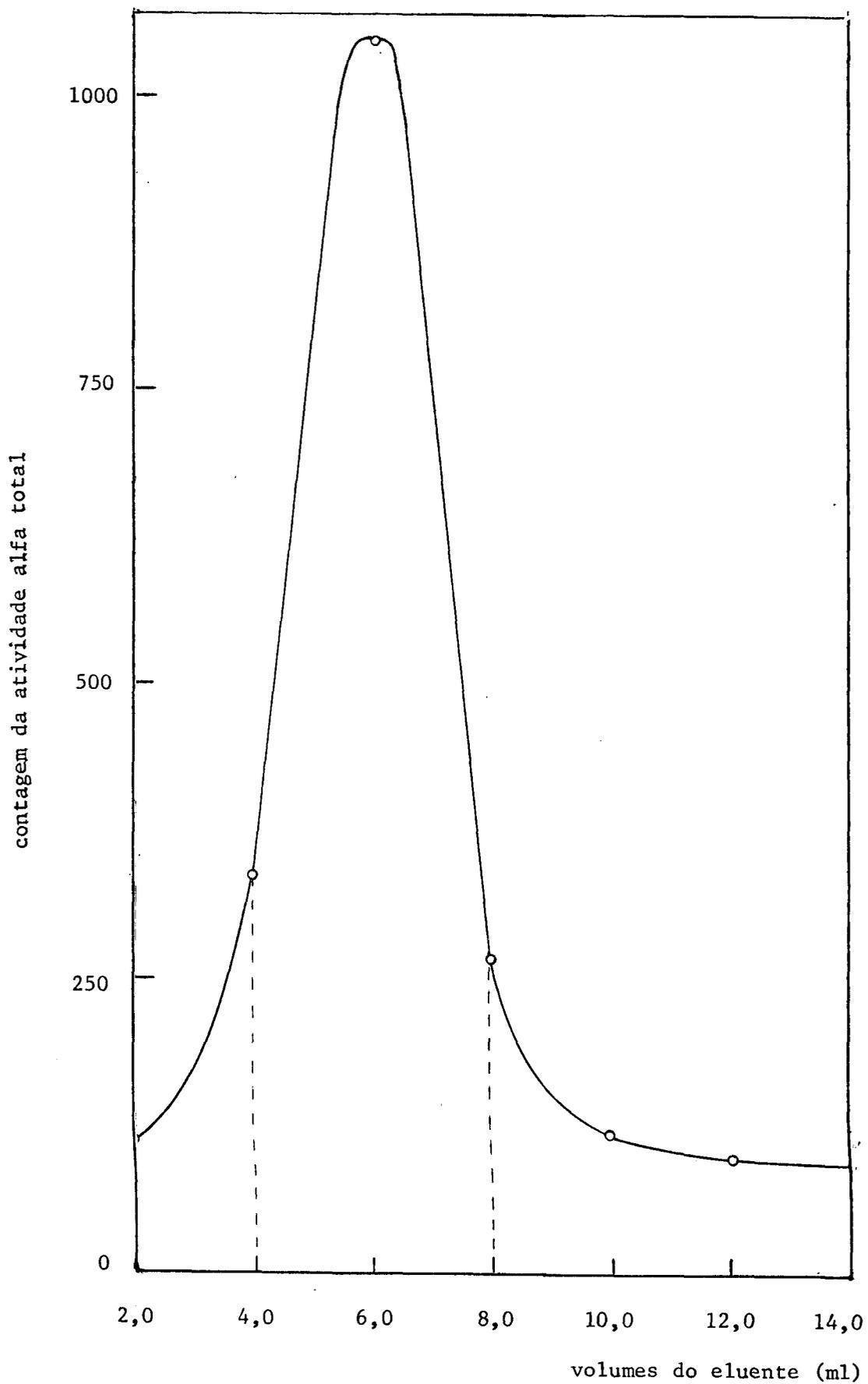


FIG.4 - CURVA DE ELUIÇÃO DO URÂNIO

Na segunda etapa de separação foi empregada uma coluna de polipropileno de 4 cm de altura por 0,8 cm de diâmetro interno com *plug* de polietileno de porosidade 70 μ .

A coluna foi preenchida com resina Dowex 1 X-8, 200-400 mesh na forma cloreto até a altura de 3 cm.

A retenção do urânio nessa segunda coluna foi realizada em ácido ascórbico 1% e a eluição em ácido clorídrico 1 M.

O teste de retenção e eluição do urânio empregado nessa segunda etapa de separação foi o *spot test* descrito por Feigl⁽¹¹⁾. Esse teste é baseado na reação de ferrocianeto de potássio, com urânio formando um complexo estável de coloração castanho-avermelhado. A coloração do complexo de urânio pode ser mascarada em presença de grande quantidade de ferro, que também forma composto colorido com o ferrocianeto nos estados de valência II e III.

O teste é bastante sensível e pode ser aplicado para detetar urânio em quantidades da ordem de 10⁻⁶ g. e além disso, serve de indicador para separação de ferro.

O eluído foi recolhido em volumes de 1 ml em tubos de ensaio e evaporados até a secagem. O resíduo foi dissolvido em 2 gotas de água bidestilada (0,1 ml) e a solução gotejada em um papel de filtro com uma gota da solução de ferrocianeto de potássio a 2%. Para cada porção de 1 ml do eluído foi observada a coloração do papel de filtro.

Com a aplicação do teste foi possível estabelecer que a maior parte do urânio era retirada na

2ª porção de 1 ml do eluído.

A partir destes estudos preliminares os procedimentos de separação foram estabelecidos como é descrito abaixo:

Procedimento de separação na primeira coluna:

- a) fixação de lã de vidro na base da coluna sobre o suporte de vidro perfurado;
- b) preenchimento da coluna com resina Dowex 1 X-8, 200-400 mesh na forma cloreto até a altura de 8 cm;
- c) lavagem da resina com 15 ml de água bidestilada em 3 porções de 5 ml;
- d) acondicionamento da resina com 15 ml de ácido clorídrico 6 M em 3 porções de 5 ml;
- e) percolação dos 5 ml de solução da amostra em ácido clorídrico 6 M pela coluna;
- f) lavagem das paredes da coluna com 15 ml de ácido clorídrico 6 M, aproveitando também para a lavagem das paredes do recipiente da amostra;
- g) eluição do urânio com 8 ml de ácido clorídrico 1 M, desprezando os quatro primeiros ml de eluído e recolhendo os quatro ml seguintes de eluído.

O eluído dessa primeira coluna foi

acondicionada para a fase seguinte de separação.

Para haver uma boa separação e retenção de urânio com o emprego de ácido ascórbico, o meio deve estar com um valor de pH em torno de 4 a 6. Para trazer a solução a essa condição foi necessário fazer três evaporações da solução até a secagem com três porções de 5 ml de água bidestilada, além de se adicionar cerca de 0,1 ml de hidróxido de amônio 1 M.

Atingida a faixa de pH estabelecida foi feita a adição de 5 ml de solução de ácido ascórbico 1%, pronto para passar na segunda coluna para separação de urânio.

Procedimento de separação na 2^a coluna:

- a) preenchimento da coluna com resina Dowex 1 X-8, 200-400 mesh na forma cloreto até a altura de 3 cm;
- b) lavagem da resina com 5 ml de água bidestilada;
- c) acondicionamento da resina com 10 ml de solução de ácido ascórbico 1% tendo pH em torno de 4 a 6;
- d) percolação dos 5 ml de solução de amostra tratada com ácido ascórbico 1%;
- e) lavagem das paredes da coluna com 5 ml de ácido ascórbico 1%, aproveitando também para a lavagem das paredes do recipiente da amostra;
- f) eluição do urânio com 4 ml de ácido clorídrico 1 M;

g) recolhimento do urânio no se
gundo ml de eluído em um tubo
de ensaio.

O eluído recolhido no tubo de en
saio foi evaporado até a secagem. Ao resíduo foi adicionada
1 gota de ácido nítrico concentrado (0,05 ml), sendo em se
guida aquecido em chama para destruir qualquer material orgâni
co presente, como por exemplo ácido ascórbico.

Após a evaporação até a secagem o
resíduo foi dissolvido com três gotas de ácido nítrico 0,05 M,
e uma gota dessa solução foi evaporada no filamento e analisada
no espectrômetro de massa conforme o procedimento descrito.
O espectro de massa foi registrado e as razões isotópicas $^{235}\text{U}/$
 ^{238}U da mistura foram obtidas pelo método da interpolação al
ternada.

O mesmo procedimento de dissolu
ção, separação, deposição e análise foi feito para uma amostra
de rocha genérica GM-1 (78,58), sem a adição de traçador, pa
ra a obtenção da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra. Não houve
necessidade da obtenção da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para
cada amostra de rocha porque essas amostras coletadas da re
gião de Wyoming, USA, analisadas por Stuckless e Ferreira⁽³³⁾
mostraram que o urânio nas amostras têm as razões isotópicas
do urânio natural. Portanto, adotou-se a medida da razão isot
ópica de urânio de uma amostra de rocha genérica entre as ou
tras em análise, como sendo uma medida válida para todas as de
mais.

Foi feita uma análise em branco pa
ra determinar a contaminação de urânio pelos reagentes, pelos
materiais usados e pelo ar ambiente. Foi empregado o mesmo

procedimento utilizado nas análises das amostras de rocha, porém sem amostra, só com traçador e reagentes. O valor de quantidade de urânio encontrado foi utilizado para a correção da concentração de urânio nas amostras.

1.3.4. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.

A deposição de urânio adotada foi na forma de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal, de acordo com o procedimento descrito na parte 1.2.2. A deposição na forma de fosfato de uranila com aplicação de grafita coloidal foi descartada porque para o urânio das amostras de rochas ocorria formação de um depósito bastante irregular, talvez em consequência de substâncias de natureza desconhecida.

O procedimento de análise com base no estudo feito estabeleceu o seguinte:

- a) elevação gradual da corrente do filamento à razão de 0,1 A por minuto até 1,0 A;
- b) focalização dos íons sódio ou potássio e espera de 15 minutos para o decaimento dessas emissões;
- c) continuação da elevação da corrente à razão de 0,1 A por minuto até 2,0 A;
- d) focalização dos íons U^+ em início de emissão;
- e) elevação lenta e controlada da corrente à razão de 0,05 A por minuto até a obtenção de uma boa intensidade e estabilidade de emissão de íons

U^+ , em geral da ordem de 10^{-14} A, durante cerca de 30 minutos a uma corrente de filamento entre 2,4 a 2,7 A;

- f) realização da varredura automática para o registro do espectro de massa.

CAPÍTULO IV

1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Investigou-se a emissão termoiônica de urânio com o uso de filamento simples tipo plano, como um meio de estabelecer um procedimento operacional para a realização de análises isotópicas. Utilizando-se um procedimento operacional otimizado para a deposição e análise da amostra, desenvolveu-se uma técnica para a determinação de concentração de urânio em rochas, que envolveram processos de dissolução, separação e purificação de urânio necessários para colocá-lo na forma adequada de análise.

1.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA A EMISSÃO TERMOIÔNICA DE URÂNIO EM FILAMENTO SIMPLES.

Foram realizadas seis tipos de deposição de urânio e os resultados obtidos para cada depósito são apresentados a seguir.

- a) Depósito de urânio a partir de solução de nitrato de uranila.

Na Tabela 4 são apresentados a corrente do filamento e a correspondente temperatura, o tipo de íon e a res

TABELA 4. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA DE URÂNIO DEPOSITADA NA FORMA DE NITRATO DE URANILA.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ÍON | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|
| 1,6 | 960 | UO_2^+ | 3×10^{-17} |
| 1,8 | 1050 | UO_2^+ UO^+ | 1×10^{-16} 1×10^{-17} |
| 2,0 | 1090 | UO_2^+ UO^+ | 1×10^{-15} 1×10^{-17} |
| 2,1 | 1120 | UO_2^+ UO^+ | 4×10^{-15} 5×10^{-15} |
| 2,2 | 1140 | UO_2^+ UO^+ | 9×10^{-16} 4×10^{-16} |
| 2,4 | 1190 | UO_2^+ UO^+ U^+ | 6×10^{-16} 3×10^{-16} 3×10^{-17} |
| 2,6 | 1250 | UO_2^+ UO^+ U^+ | 1×10^{-17} 1×10^{-17} 1×10^{-16} |
| 2,8 | 1300 | U^+ | 3×10^{-16} |
| 3,0 | 1390 | U^+ | 8×10^{-16} |

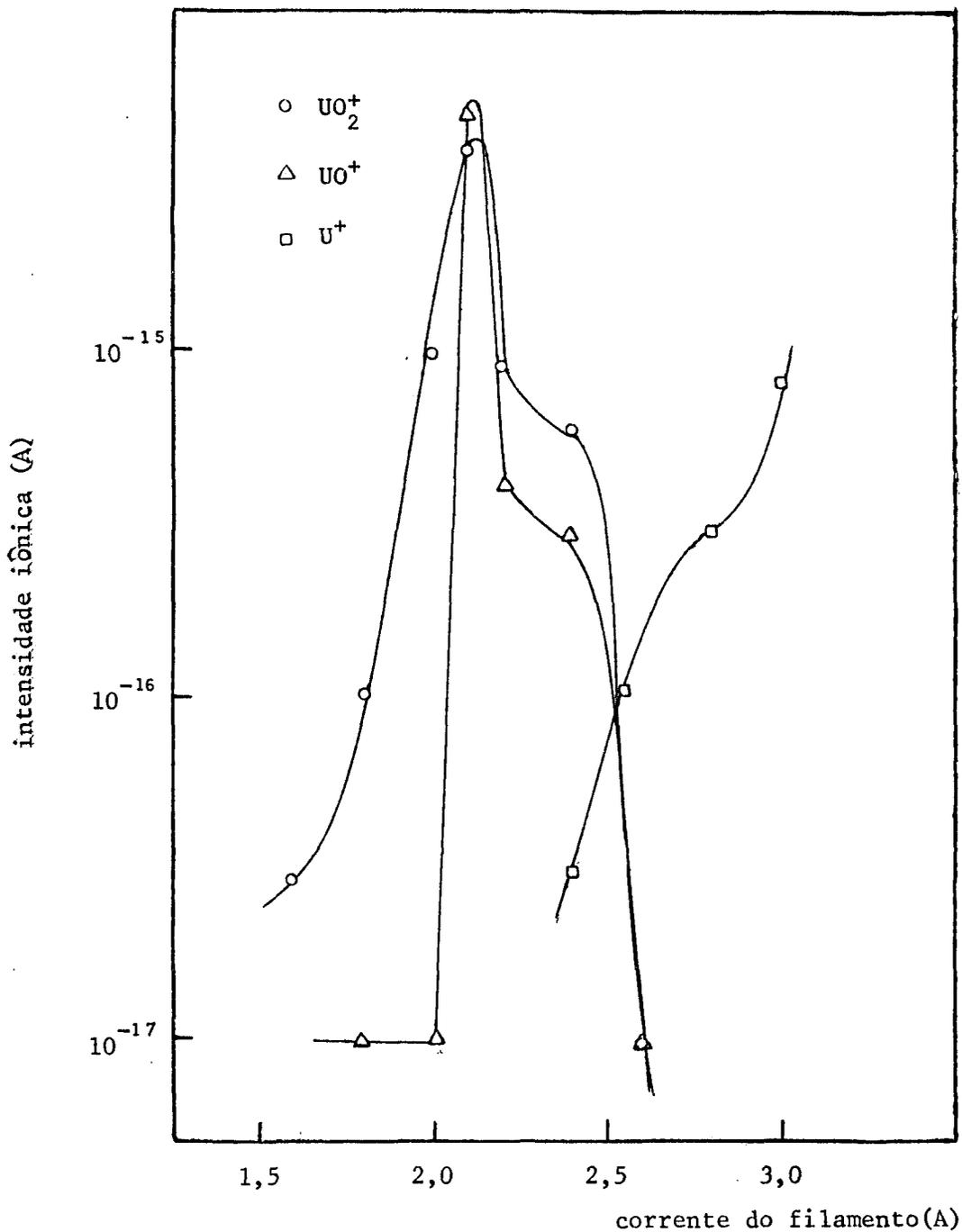


FIG.5 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO TERMO IÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSIÇÃO DE NITRATO DE URANILA.

pectiva intensidade de emissão termoiônica de urânio. A Figura 5 mostra a dependência das intensidades iônicas de U^+ , UO^+ e UO_2^+ com a corrente de filamento.

A partir da Figura 5, observa-se que em baixa temperatura de filamento, ocorre uma produção preferencial dos íons ôxidos em relação aos íons metálicos de urânio, sendo que os íons UO_2^+ ocorrem antes dos íons UO^+ . A produção desses íons atinge um máximo em aproximadamente 2,1 A, para em seguida iniciar um decaimento que praticamente termina em aproximadamente 2,6 A. Quando a produção dos íons ôxidos, UO_2^+ e UO^+ atinge um valor baixo, inicia-se a produção de íons U^+ , que mesmo em temperaturas mais altas não apresenta boa intensidade iônica para análise. Esse comportamento de emissão termoiônica concorda com as observações feitas por Baldock⁽⁴⁾, usando o mesmo tipo de depósito em filamento simples tipo γ .

A explicação para a baixa corrente iônica de íons U^+ é dada pela alta oxidação do urânio em presença de oxigênio adsorvido no filamento e/ou de oxigênio da atmosfera local da fonte iônica. Studier et al⁽³⁶⁾, demonstraram que uma admissão controlada de ar no local da fonte iônica, manifestava-se num aumento da formação de íons ôxidos de urânio. Fennner⁽¹²⁾ também observou esse mesmo resultado ao estudar a emissão de íons urânio com admissão de hidrogênio e oxigênio no local da fonte iônica.

- b) Depósito de urânio a partir de solução de fosfato de uranila.

Na Tabela 5, são apresentados a corrente de filamento e a correspondente temperatura, o tipo de íon e a respectiva intensidade de emissão termoiônica de urânio. A Figura

TABELA 5. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA DE URÂNIO DEPOSITA
DO NA FORMA DE FOSFATO DE URANILA.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ION | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 1,6 | 960 | UO ₂ ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 1,8 | 1050 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 3 x 10 ⁻¹⁷ 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,0 | 1090 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 3 x 10 ⁻¹⁶ 8 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,1 | 1120 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁵ 4 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,4 | 1190 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁵ 2 x 10 ⁻¹⁵ 3 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,6 | 1250 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 4 x 10 ⁻¹⁷ 8 x 10 ⁻¹⁷ 2 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,8 | 1300 | U ⁺ | 4 x 10 ⁻¹⁶ |
| 3,0 | 1390 | U ⁺ | 6 x 10 ⁻¹⁶ |

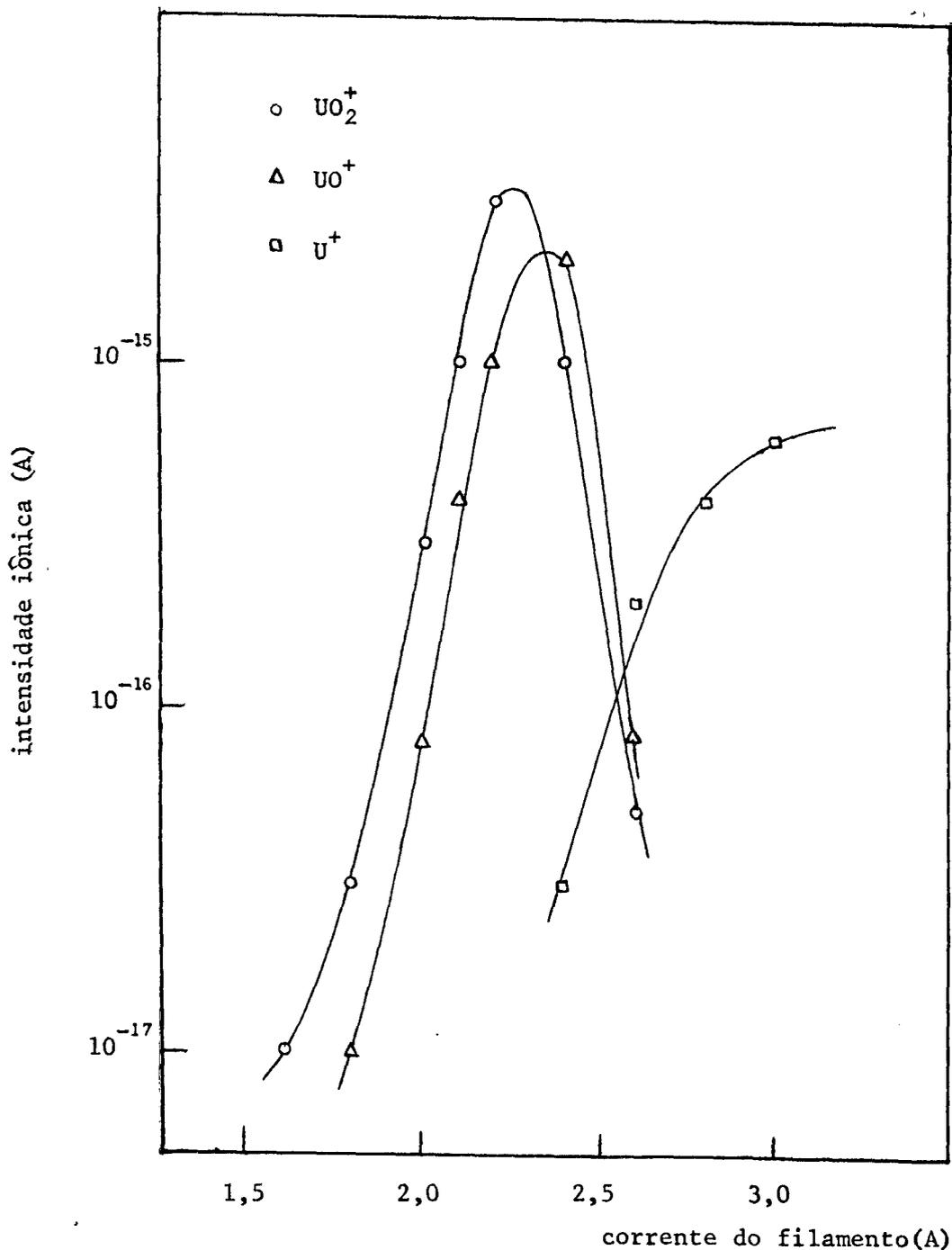


FIG.6 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO TERMO IÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSIÇÃO DE FOSFATO DE URANILA.

ra 6 mostra a dependência das intensidades iônicas de U^+ , UO^+ e UO_2^+ com a temperatura.

Na Figura 6 observou-se que o comportamento da emissão termoiônica de urânio é praticamente semelhante à aquele obtido na emissão termoiônica a partir de deposição na forma de nitrato de uranila. A emissão dos íons óxidos inicia a uma temperatura baixa, atinge um máximo e em seguida cai a um valor muito baixo, quando se nota o aparecimento de emissão dos íons U^+ , que se apresenta com baixa intensidade decorrente do gasto da amostra na forma de íons óxidos.

Estes resultados mostram que a forma de deposição de urânio, tanto como nitrato ou fosfato não influi na produção de íons de urânio pela ionização de superfície.

- c) Depósito de urânio a partir de nitrato de uranila com aplicação de sílica gel.

As análises das amostras de urânio com aplicação das três concentrações de suspensão de sílica gel, apresentaram resultados idênticos.

Na Tabela 6, é apresentado um resultado típico, onde são indicados a corrente do filamento e a respectiva temperatura, o tipo de íon e a respectiva intensidade de emissão termoiônica de urânio. A Figura 7 mostra a dependência das intensidades iônicas de U^+ , UO^+ e UO_2^+ com a temperatura.

Através da Figura 7 pode-se observar que o comportamento de emissão termoiônica de urânio é praticamente análogo a aquele obtido sem o tratamento com sílica gel. O resultado esperado era um aumento da eficiência de ionização e estabilização das intensidades iônicas de urânio, baseado nos resultados obtidos em nosso laboratório⁽¹⁷⁾ para análises de

TABELA 6. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA DE URÂNIO DEPOSITADA NA FORMA DE NITRATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE SÍLICA GEL.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ÍON | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|
| 1,6 | 960 | UO_2^+ | 1×10^{-17} |
| 1,8 | 1050 | UO_2^+ UO^+ | 2×10^{-16} 1×10^{-16} |
| 2,0 | 1090 | UO_2^+ UO^+ | 7×10^{-16} 4×10^{-16} |
| 2,2 | 1140 | UO_2^+ UO^+ | 6×10^{-15} 7×10^{-16} |
| 2,4 | 1190 | UO_2^+ UO^+ U^+ | 1×10^{-15} 8×10^{-16} 1×10^{-17} |
| 2,6 | 1250 | UO_2^+ UO^+ U^+ | 1×10^{-16} 3×10^{-17} 6×10^{-17} |
| 2,8 | 1300 | U^+ | 2×10^{-16} |
| 3,0 | 1390 | U^+ | 4×10^{-16} |

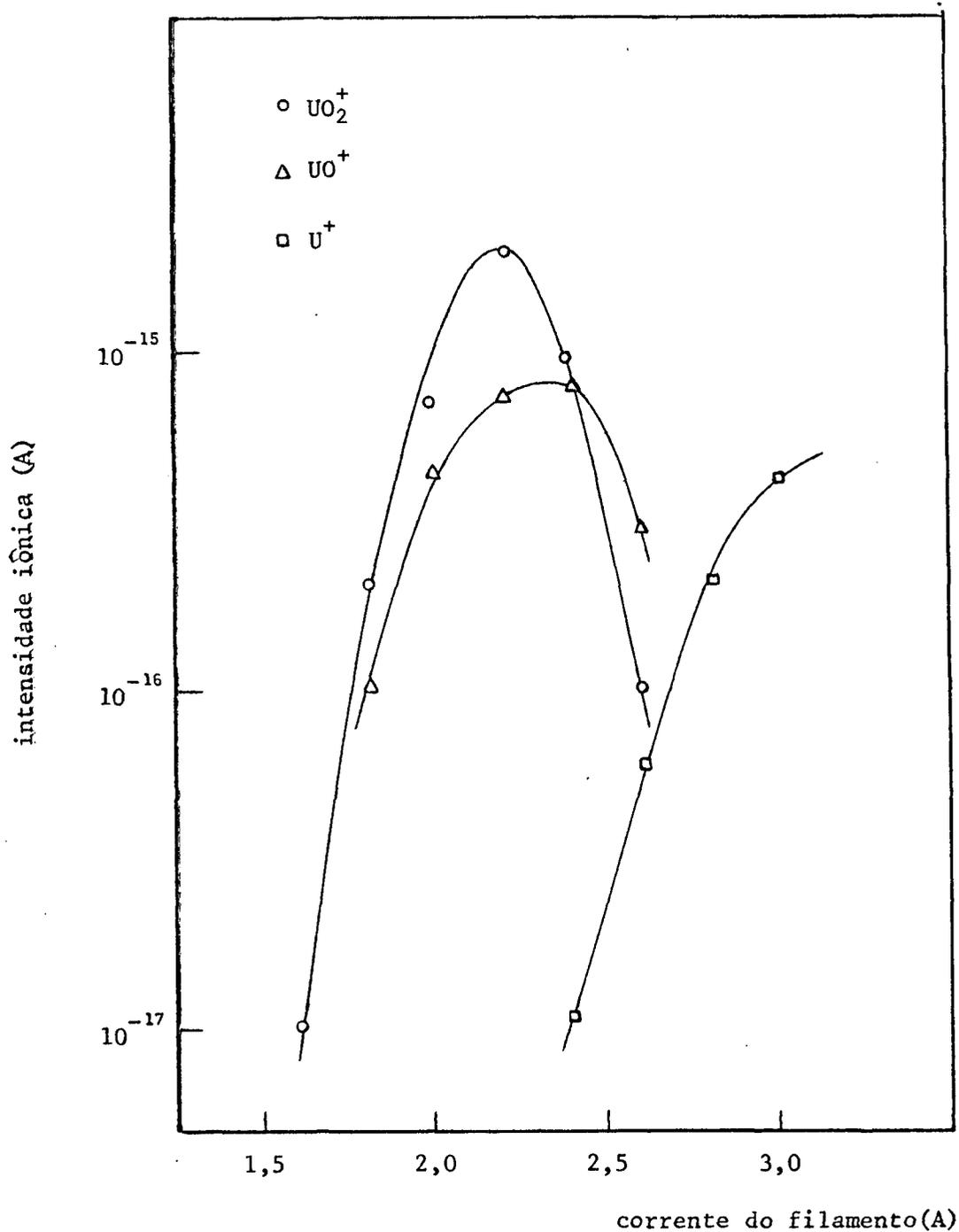


FIG.7 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO TERMO IÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSIÇÃO DE NITRATO DE URÂNIO COM PLACAGEM DE SÍLICA GEL.

chumbo com a utilização de sílica gel.

- d) Depósito de urânio a partir de fosfato de urânio com aplicação de sílica gel.

Nesse caso também, foram utilizadas três concentrações de suspensão de sílica gel, citadas anteriormente, e os resultados obtidos foram independentes da quantidade de sílica gel aplicada.

Na Tabela 7 é apresentado um resultado típico, onde são indicados a corrente do filamento e a respectiva temperatura, o tipo de íon e a respectiva intensidade da emissão termoiônica de urânio. A Figura 8 mostra a dependência das intensidades iônicas de U^+ , UO^+ e UO_2^+ com a temperatura.

Através da Figura 8, pode-se observar que não houve alteração significativa na emissão termoiônica de urânio em relação a deposição na forma de fosfato de urânio, concluindo-se portanto que a sílica gel não apresenta efeito catalisador na emissão termoiônica de urânio.

- e) Depósito de urânio a partir de nitrato de urânio com aplicação de grafita coloidal.

Foram feitas análises com as três concentrações de suspensão de grafita, citadas anteriormente, para estudar a influência da quantidade de grafita na emissão termoiônica de urânio. Para a concentração de grafita 8×10^{-3} g/g não foram observadas emissões termoiônicas de urânio nas temperaturas normalmente utilizadas na análise. Para a concentração de grafita 2×10^{-3} g/g foram observadas apenas escassas emissões termoiônicas de íons U^+ . Para a concentração de grafita 4×10^{-3} g/g os resultados são apresentados na Tabela 8 e Fig

TABELA 7. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE URÂNIO DEPOSITADO NA FORMA DE FOSFATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE SÍLICA GEL.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ÍON | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------|-------------------------------|---|---|
| 1,6 | 960 | UO ₂ ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 1,8 | 1050 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 2 x 10 ⁻¹⁷ 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,0 | 1090 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 3 x 10 ⁻¹⁶ 6 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,2 | 1140 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁵ 4 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,4 | 1190 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁵ 6 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,6 | 1250 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 7 x 10 ⁻¹⁶ 6 x 10 ⁻¹⁶ 6 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,8 | 1300 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁷ 1 x 10 ⁻¹⁷ 2 x 10 ⁻¹⁶ |
| 3,0 | 1390 | U ⁺ | 4 x 10 ⁻¹⁶ |

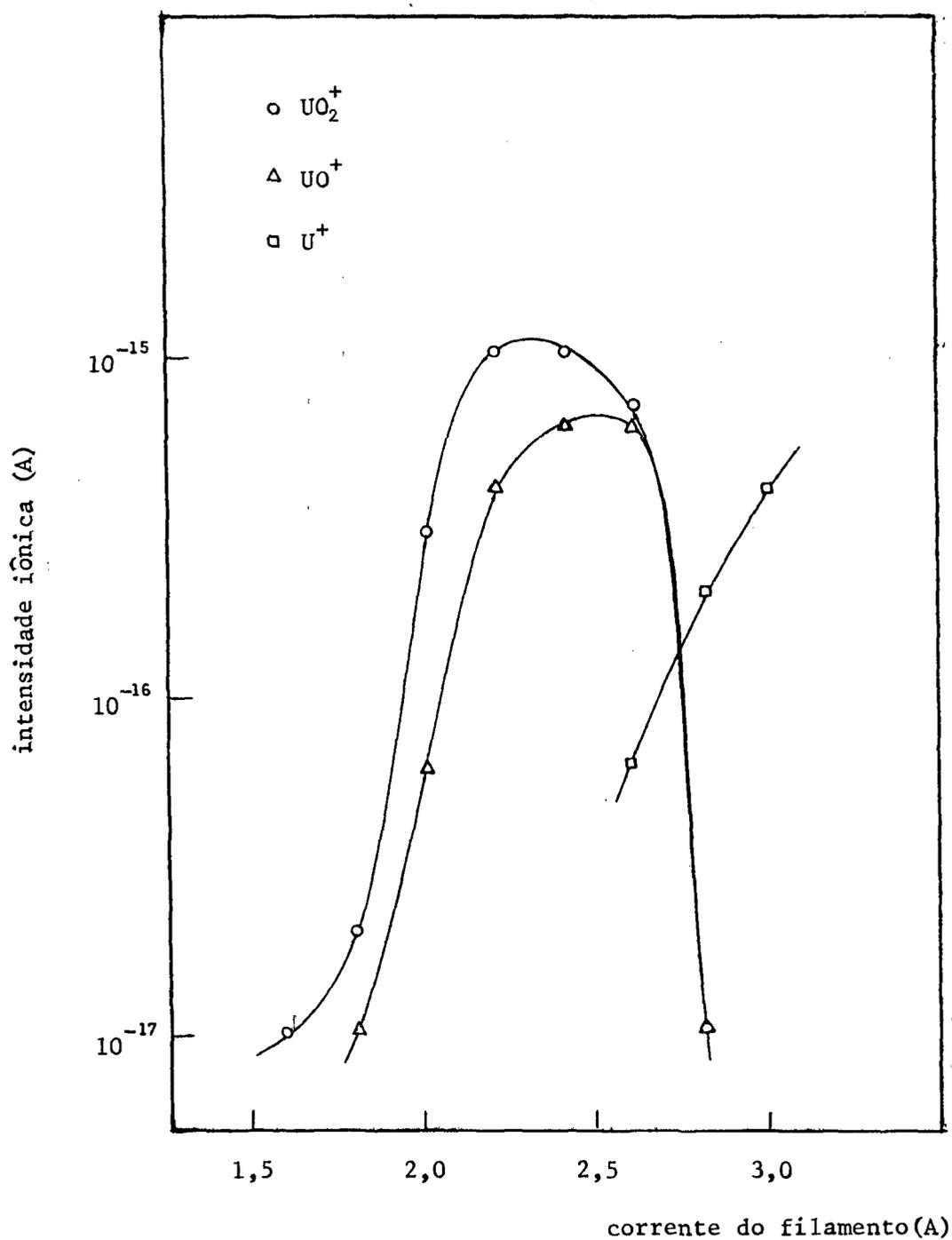


FIG.8 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO TERMO IÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSIÇÃO DE FOSFATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE SÍLICA GEL.

ra 9.

Esse estudo mostra que a concentração de grafita é um fator determinante para o estabelecimento de um método de análise de urânio como íons metálicos, U^+ . Uma concentração de grafita 8×10^{-3} g/g parece inibir a emissão de qualquer tipo de íons de urânio, por outro lado uma concentração de 2×10^{-3} g/g parece não produzir nenhum efeito. Uma concentração intermediária entre esses dois valores foi o que apresentou melhores resultados.

A partir da Figura 9 pode-se observar os seguintes aspectos quanto a emissão termoiônica de urânio:

- a emissão de íons óxidos de urânio, como no caso da deposição a partir de nitrato de uranila, continua significativa em baixa temperatura;
- a intensidade máxima das emissões dos íons óxido diminuiu de um fator de dez em relação ao depósito de nitrato de uranila, ou seja para cerca de 10^{-15} A;
- a temperatura de emissão de íons metálicos, U^+ , foi deslocada para uma faixa de temperatura mais baixa em relação ao depósito de nitrato de uranila;
- a relação íon metálico/íon óxido obtida para uma temperatura de filamento de aproximadamente 1250°C foi maior que 100:1 enquanto que para depósitos de urânio sem tratamento com grafita, essa relação para a mesma temperatura foi da ordem de 10:1.

TABELA 8. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA DE URÂNIO DEPOSITADO NA FORMA DE NITRATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE GRAFITA COLOIDAL.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ÍON | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------|-------------------------------|---|---|
| 1,6 | 960 | UO ₂ ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 1,8 | 1050 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ | 2 x 10 ⁻¹⁶ 2 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,0 | 1090 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 8 x 10 ⁻¹⁶ 5 x 10 ⁻¹⁶ 1 x 10 ⁻¹⁷ |
| 2,2 | 1140 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 7 x 10 ⁻¹⁶ 6 x 10 ⁻¹⁶ 3 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,4 | 1190 | UO ₂ ⁺ UO ⁺ U ⁺ | 5 x 10 ⁻¹⁶ 4 x 10 ⁻¹⁶ 7 x 10 ⁻¹⁶ |
| 2,8 | 1300 | UO ⁺ U ⁺ | 1 x 10 ⁻¹⁷ 7 x 10 ⁻¹⁵ |
| 3,0 | 1390 | U ⁺ | 9 x 10 ⁻¹⁵ |

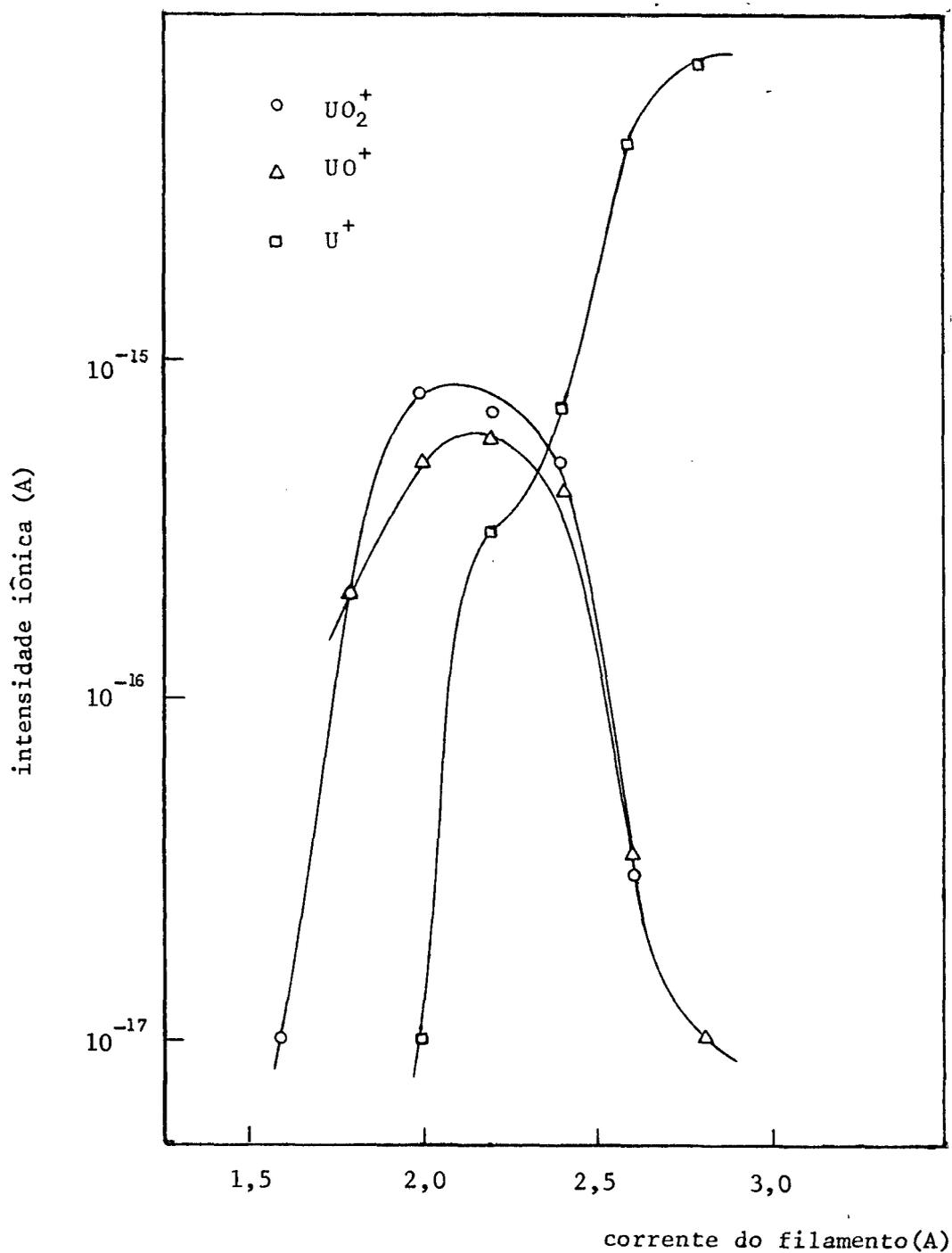


FIG.9 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO TERMO IÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSITÃO DE NITRATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE GRAFITA COLOIDAL.

Foi observado também que a estabilidade das intensidades iônicas de íons U^+ a uma temperatura de análise de cerca de $1250^{\circ}C$ decaiu de 5% em cerca de 40 minutos, que é bastante satisfatória para análises isotópicas de urânio, e a emissão de íons óxido de urânio durante o tempo de análise apresentou um decaimento de cerca de 90 - 100%.

Arden e Gale⁽²⁾, usando a mesma técnica conseguiram obter uma relação íon metálico/íon óxido de cerca de 1000:1, utilizando filamento simples tipo γ , e temperatura de análise da ordem de $1500 - 1600^{\circ}C$.

O trabalho de Studier et al⁽³⁶⁾ mostra que a temperatura de emissão de íons U^+ depende do tempo de carbonização quando se utiliza benzeno como agente redutor. Quando o tempo de carbonização era baixo, a emissão de íons U^+ era observada em temperatura menor que $1300^{\circ}C$, enquanto que para um tempo de carbonização mais prolongado, a emissão de íons U^+ era observada em temperaturas maiores do que $1800^{\circ}C$. Segundo Studier et al⁽³⁶⁾, a emissão de íons U^+ de baixa temperatura seria proveniente de urânio metálico, e a emissão de íons U^+ de alta temperatura, da decomposição de carbetos de urânio formados durante o aquecimento do filamento. A emissão termoiônica de íons U^+ observada neste estudo com a técnica de grafita coloidal parece ocorrer de acordo com o processo de emissão de baixa temperatura proposta por Studier et al⁽³⁶⁾.

f) Depósito de urânio a partir de fosfato de urani

TABELA 9. RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRA DE URÂNIO DEPOSITA
DO NA FORMA DE FOSFATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE
GRAFITA COLOIDAL.

| CORRENTE DO FILAMENTO (A) | TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C) | TIPO DE ÍON | INTENSIDADE IÔNICA (A) |
|---------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------------|
| 1,6 | 960 | UO_2^+ | 5×10^{-16} |
| | | UO^+ | 1×10^{-17} |
| 1,8 | 1050 | UO_2^+ | 8×10^{-16} |
| | | UO^+ | 5×10^{-17} |
| 2,0 | 1090 | UO_2^+ | 1×10^{-15} |
| | | UO^+ | 5×10^{-16} |
| | | U^+ | 5×10^{-17} |
| 2,2 | 1140 | UO_2^+ | 8×10^{-16} |
| | | UO^+ | 4×10^{-16} |
| | | U^+ | 6×10^{-16} |
| 2,4 | 1190 | UO_2^+ | 4×10^{-17} |
| | | UO^+ | 3×10^{-17} |
| | | U^+ | 1×10^{-15} |
| 2,6 | 1250 | UO_2^+ | 1×10^{-17} |
| | | UO^+ | 1×10^{-17} |
| | | U^+ | 6×10^{-15} |
| 2,8 | 1300 | U^+ | 7×10^{-15} |
| 3,0 | 1390 | U^+ | 8×10^{-15} |

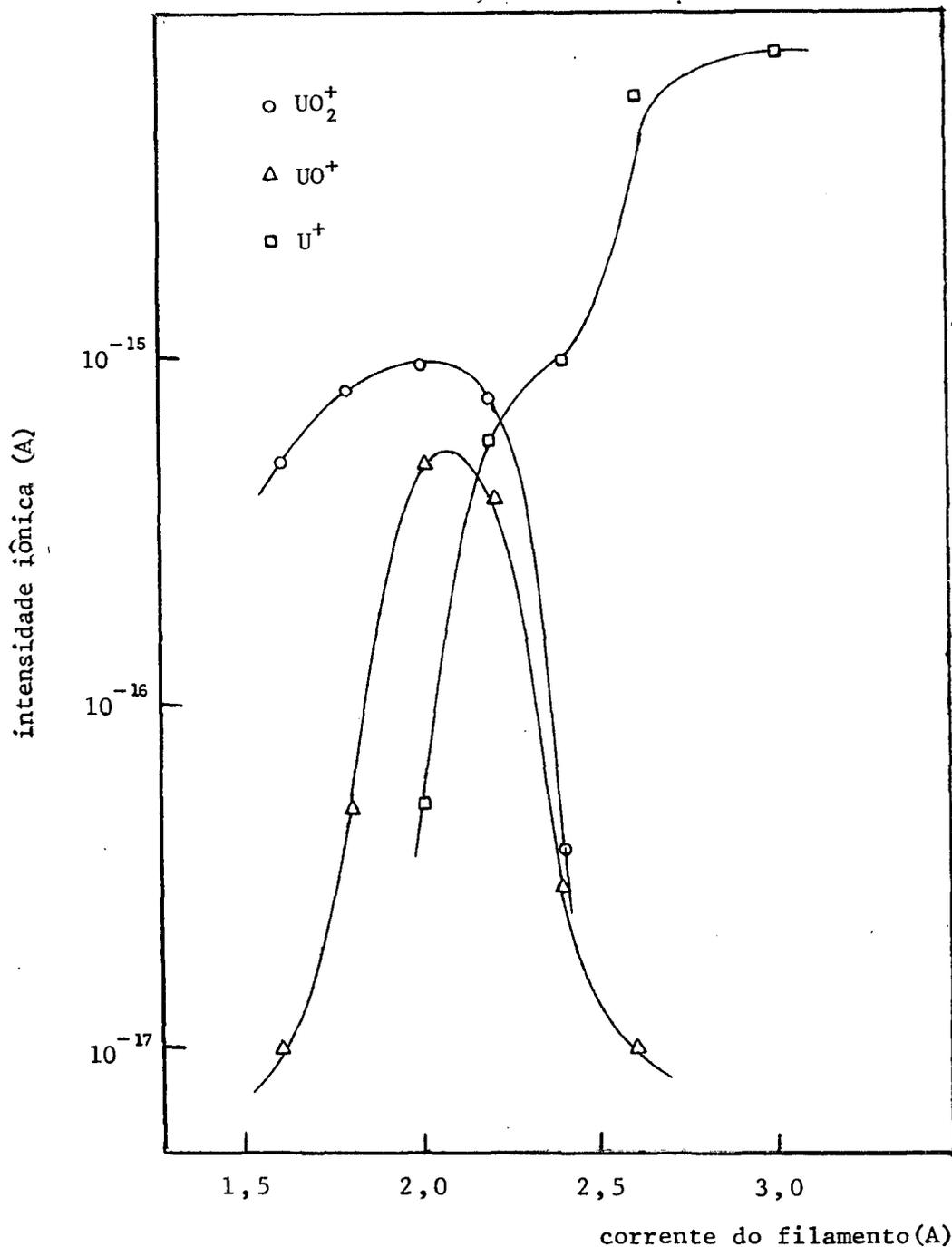


FIG.10 - CURVAS DE DEPENDÊNCIA DE INTENSIDADES DE EMISSÃO TERMOIÔNICA DOS ÍONS UO_2^+ , UO^+ E U^+ COM A CORRENTE DO FILAMENTO, PARA DEPOSIÇÃO DE FOSFATO DE URANILA COM APLICAÇÃO DE GRAFITA COLOIDAL.

la com aplicação de grafita coloidal.

Nesse caso também, foram utilizadas três concentrações de suspensão de grafita, anteriormente descritas. Do mesmo modo que para deposição de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal, para a maior concentração, não foram detetados nenhum tipo de íons de urânio, e para a menor concentração não foi presenciado nenhum efeito de ação da grafita. Para a concentração de grafita 4×10^{-3} g/g, os resultados são apresentados na Tabela 9 e na Figura 10.

A partir da Figura 10, observa-se que o comportamento de emissão termoiônica de urânio é semelhante ao comportamento observado para a deposição de urânio a partir de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal.

Assim, a deposição de urânio no filamento, como nitrato ou como fosfato de uranila, ambas com tratamento com grafita coloidal, parece não influir no processo de formação de íons U^+ , pois observou-se também neste caso, a emissão termoiônica de urânio metálico de baixa temperatura com intensidade e estabilidade satisfatória.

1.2. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ROCHAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA-DILUIÇÃO ISOTÓPICA

Como foi exposto no capítulo III, para a determinação da concentração de urânio em amostras de rochas foram abordados os seguintes aspectos: determinação do termo de discriminação de massa, calibração do traçador NBS-U970, determinação do branco, determinação das razões $^{235}U/^{238}U$ nas misturas amostra-traçador e cálculos das concentrações de urânio nas amostras.

a) Determinação do termo de discriminação de massa

Foram feitas várias medidas das razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o padrão isotópico NBS-U500, a fim de determinar o termo de discriminação de massa. Os valores medidos para as razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o padrão NBS-U500 foram: 0,994; 0,993; 0,996; 1,000; 0,999 ; 0,998; 0,993; 1,000; 0,996. O valor médio obtido foi $0,996 \pm 0,003$. Utilizando-se a expressão (4) (capítulo II) obteve-se o valor $0,999 \pm 0,003$ para o termo de discriminação de massa, que foi empregado para a correção das razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtidas.

Esse valor próximo de 1,000, mostra que o fracionamento isotópico de urânio em filamento simples utilizando a técnica desenvolvida é pequena. Isso indica que a técnica empregada não introduz erros significativos nas medidas das razões isotópicas de urânio para discriminação de massa.

b) Calibração do traçador.

A determinação precisa de urânio pela técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica requer o emprego de uma solução de traçador de urânio, cuja concentração deve ser conhecida com a melhor precisão possível.

De um modo geral, as concentrações das soluções estoques variam com o decorrer do tempo, devido a evaporação da solução. Para evitar erros na determinação de urânio introduzidos por um falso valor da concentração os traçadores deveriam ser calibrados frequentemente antes das análises. Para evitar o inconveniente de realização de calibrações frequentes, o grupo NBS⁽²⁷⁾ tomou precauções adequadas, tanto para guardar como para retirar alíquotas de uma solução estoque, dessa forma conseguiu utilizá-la por um período de 1 ano sem

observar mudança na sua concentração. O método adotado neste trabalho foi tomar algumas precauções quanto a retirada de alíquotas e realização de calibrações mais frequentes.

O traçador empregado foi o padrão NBS-U970 e o padrão usado para a calibração foi o NBS-U950a.

Na tabela 10 são apresentados os valores das razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o traçador (R_T), para o padrão (R_p), e para as misturas (R_M) de m_T gramas do traçador e m_p gramas do padrão medidos em um intervalo de cerca de 6 meses, e as respectivas concentrações calculadas (C_T). As concentrações foram calculadas empregando-se a expressão (3).

O erro envolvido nas determinações das concentrações de urânio na solução do traçador foi calculado por propagação de erro⁽³⁾ aplicado à expressão (3). O desenvolvimento da propagação do erro é exposto no apêndice C.

Os resultados mostram que não houve variação significativa na concentração do traçador dentro do intervalo de 6 meses em que esta solução foi utilizada. A variação no valor da concentração entre as duas medidas está dentro do erro calculado, indicando que a evaporação parece não ser significativa.

c) Prova em branco.

Foi feita uma mistura traçador e reagentes, processada com as mesmas quantidades de reagentes empregados na dissolução e separação de urânio das amostras de rochas. A quantidade de urânio determinada, aplicando a técnica de diluição isotópica foi $(0,036 \pm 0,003) \times 10^{-6}$ g. Esse alto valor encontrado pode ser atribuído a contaminações de várias fontes como: reagentes, resina e meio ambiente. O nível de

TABELA 10. CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TRAÇADOR NBS-U970

| DATA DE CALIBRAÇÃO | m_T (g) | m_P (g) | R_P | R_T | R_M | | R_M MÉDIO | C_T ($g/g \times 10^{-5}$) |
|--------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------|-------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|
| | | | | | AMOSTRA 1 | AMOSTRA 2 | | |
| 07/79 | 1,01471 | 0,98344 | 0,00726 $\pm 0,00006$ | 186,7 $\pm 1,5$ | 0,816 | 0,816 | 0,816 $\pm 0,004$ | 1,036 $\pm 0,010$ |
| | | | | | $\pm 0,005$ | $\pm 0,003$ | | |
| 02/80 | 1,93916 | 2,31656 | 0,00728 $\pm 0,00007$ | 184,9 $\pm 2,0$ | 0,659 | 0,657 | 0,658 $\pm 0,004$ | 1,037 $\pm 0,013$ |
| | | | | | $\pm 0,003$ | $\pm 0,004$ | | |

contaminação poderia ser abaixada processando-se as amostras em laboratório limpo classe 100 e com a utilização de reagentes e resinas com alto grau de purificação, empregando por exemplo, o processo de destilação por sub-ebulição para os ácidos. Essas facilidades, porém, não são disponíveis em nosso laboratório.

d) Medidas das razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura traçador e amostra e cálculo das concentrações.

O valor de R_A utilizado para o cálculo da concentração de urânio nas amostras de rochas foi obtida pela análise isotópica de uma amostra genérica GM-1 (78,58), e o valor médio encontrado foi $0,00723 \pm 0,00009$.

O valor médio utilizado para R_T foi $184,9 \pm 2,0$.

O valor médio da concentração de traçador C_T , utilizado foi $(1,036 \pm 0,010) \times 10^{-5}$ g de urânio por grama de solução.

Nas tabelas 11 e 12 são apresentados os valores das razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para a mistura (R_M) de m_T gramas do traçador e m_A gramas da amostra com as respectivas concentrações de urânio calculadas (C_A).

A amostra de rocha GM-1 (50,11) foi analisada para dois tipos de granulação: uma grossa, correspondendo a uma granulação maior que 100 mesh e uma fina correspondendo a uma granulação entre 140 a 200 mesh. Essa granulação utilizada foi considerada satisfatória para a dissolução das amostras, tendo sido observado um tempo de dissolução menor e mais completo em relação a amostra com granulação 50 a 100 mesh. A grande variação no valor encontrado pode ser atribuída a uma incompleta extração do urânio das rochas para as amostras com

TABELA 11. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NAS AMOSTRAS DE ROCHAS PADRÃO DA USGS.

| AMOSTRA | m_T (g) | m_A (g) | R_M | C_A (ppm) |
|---------|--------------|--------------|------------------|-----------------|
| AGV-1 | 2,67105 | 0,51785 | $22,12 \pm 0,12$ | $2,03 \pm 0,04$ |
| GSP-1 | 2,71461 | 0,50127 | $25,73 \pm 0,10$ | $1,78 \pm 0,03$ |

TABELA 12. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NAS AMOSTRAS DE ROCHAS GRANÍTIICAS DA REGIÃO DE WYOMING, USA.

| AMOSTRA | m_T (g) | m_A (g) | R_M | C_A (ppm) |
|------------------|--------------|--------------|---------------------|-----------------|
| MS-1 | 1,78660 | 0,53587 | $1,972 \pm 0,008$ | $16,7 \pm 0,2$ |
| DDH-7 | 1,88259 | 0,51904 | $8,533 \pm 0,054$ | $3,62 \pm 0,04$ |
| GM-1 (20,43) | 1,70830 | 0,54284 | $2,055 \pm 0,012$ | $15,1 \pm 0,3$ |
| *GM-1 (50,11) | 2,34005 | 0,02295 | $0,809 \pm 0,006$ | 1289 ± 12 |
| GM-1 (50,11) | 1,74972 | 0,07033 | $0,1676 \pm 0,0014$ | 1581 ± 30 |
| GM-1 (78,58) | 1,88250 | 0,30006 | $2,204 \pm 0,012$ | $28,0 \pm 0,3$ |
| GM-1 (87,17) | 1,60907 | 0,14763 | $1,821 \pm 0,009$ | $59,0 \pm 0,7$ |
| GM-1 (230,95) | 1,77676 | 0,54985 | $2,762 \pm 0,016$ | $11,3 \pm 0,1$ |

(*) Granulação grossa - 140 a 200 mesh.

tamanho de partículas maiores.

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os valores obtidos neste trabalho e os valores da literatura para as rochas padrões da USGS e para as rochas graníticas da região de Wyoming, U.S.A., respectivamente.

A Tabela 13 mostra que os valores obtidos neste trabalho estão dentro das faixas de valores obtidos por vários autores (apresentado entre parênteses), que foram compilados e apresentados como média por Flanagan⁽¹³⁾.

Para verificar a aceitabilidade de um método analítico, McFarren et al⁽²⁵⁾ apresentaram um critério de julgamento baseado no cálculo do erro total. A fórmula do erro total proposta é dada por:

$$\text{erro total} = \frac{\text{erro médio absoluto} + 2 (\text{desvio padrão})}{\text{valor verdadeiro}} \times 100 \quad (5)$$

Baseado no valor do erro total, o método pode ser classificado em três categorias: excelente (erro total de 25% ou menor), aceitável (erro total de 50% ou menor) e inaceitável (erro total maior que 50%).

Foi aplicado esse critério para as duas rochas padrão da USGS analisadas, tomando-se como valor verdadeiro os valores médios recomendados por Flanagan⁽¹³⁾. O erro total calculado nas análises das rochas padrão foi 12,2% para AGV-1 e GSP-1, que portanto pode classificar o método dentro deste critério, como excelente.

A Tabela 14 mostra que há uma variação de até 14,6% em relação aos valores obtidos por Stuckless e Ferreira⁽³³⁾. Os valores obtidos por outros autores também não mostram concordância nos resultados, indicando possivelmente um

TABELA 13. ANÁLISES COMPARATIVAS DE URÂNIO EM AMOSTRAS DE ROCHAS PADRÃO DA USGS.

| AMOSTRA | NESTE TRABALHO (ppm) | USGS (FLANAGAN, 1969) (ppm) |
|---------|-------------------------|-----------------------------------|
| AGV-1 | 2,03 ±0,04 | 1,88 (1,4 a 2,1) |
| GSP-1 | 1,78 ±0,03 | 1,96 (1,7 a 2,15) |

TABELA 14. ANÁLISES COMPARATIVAS DE URÂNIO EM AMOSTRAS GRANÍTIICAS DA REGIÃO DE WYOMING, USA.

| AMOSTRA | E.M.D.I. NESTE TRABALHO (ppm) | E.M.D.I. STUCKLESS E FERREIRA (ppm) | E.M.D.I. BPI (ppm) | D.I.E- α USGS (ppm) | N.A. USGS (ppm) | N.A. CAEC (ppm) |
|---------------|-------------------------------------|---|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| MS-1 | 16,7 | 15,15 | - | 15,37 | 15,4 | 16,2 |
| DDH-7 | 3,62 | 3,69 | - | 3,62 | - | - |
| GM-1 (20,43) | 15,1 | 13,08 | - | 12,91 | - | - |
| *GM-1 (50,11) | 1289 | - | - | - | - | - |
| GM-1 (50,11) | 1581 | 1459 | - | 1380 | - | - |
| GM-1 (78,58) | 28,0 | 27,32 25,71** | 26,13 | 26,30 | - | - |
| GM-1 (87,17) | 59,0 | 56,21 58,18** | 56,69 | 56,43 | 56,5 | - |
| GM-1 (230,95) | 11,3 | 11,13 | - | 11,17 | 10,9 | 12,1 |

(*) Granulação grossa. (**) valores obtidos para lote diferente da amostra bruta.

E.M.D.I. Espectrometria de massa-diluição isotópica.

D.I.E. α Espectrometria alfa-diluição isotópica.

N.A. Neutrons atrasados.

CAEC

Canadian Atomic Energy Commission - Canadá

BPI

Bernard Price Institute - Africa do Sul

erro de amostragem. O urânio nessas rochas graníticas não está distribuído uniformemente, isto é, ele está localizado em minerais acessórios como o zircão, apatita, monazita, biotita e magnetita, como indicaram os estudos por "fission track"⁽³⁴⁾, dessa forma as quantidades de urânio nas amostras de rochas dependem das quantidades de minerais acessórios distribuídas nas mesmas.

A Tabela 14 apresenta valores diferentes para as amostras de rochas GM-1(78,58) e GM-1(87,17) obtidas por Stuckless e Ferreira⁽³³⁾. Segundo Stuckless⁽³⁵⁾, estas variações nos resultados, em torno de 6 e 3% respectivamente, maiores que a precisão analítica da técnica, cerca de 2% (2σ), podem ser atribuídas a um erro de amostragem. Stuckless⁽³⁵⁾, comenta ainda que as amostras enviadas foram retiradas de uma porção original de fração grossa bruta e que dessa forma os resultados das análises poderiam ser diferentes dos valores encontrados pelo seu grupo.

No estudo de Ingamels et al⁽¹⁵⁾ sobre o erro causado pela amostragem e divisão de amostras de rochas e minerais na determinação de um elemento mostram que o erro pode chegar até 100% ou mais.

A Figura 11 mostra uma comparação entre os valores de urânio para amostras de rochas graníticas obtidas neste trabalho e no trabalho de Stuckless e Ferreira⁽³³⁾ que empregou também a técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica.

Da Figura 11 observa-se que os valores obtidos para as amostras DDH-7, GM-1(230,95) e GM-1(78,58) são concordes dentro da precisão analítica com os valores apresentados por Stuckless e Ferreira⁽³³⁾, por outro lado os valores

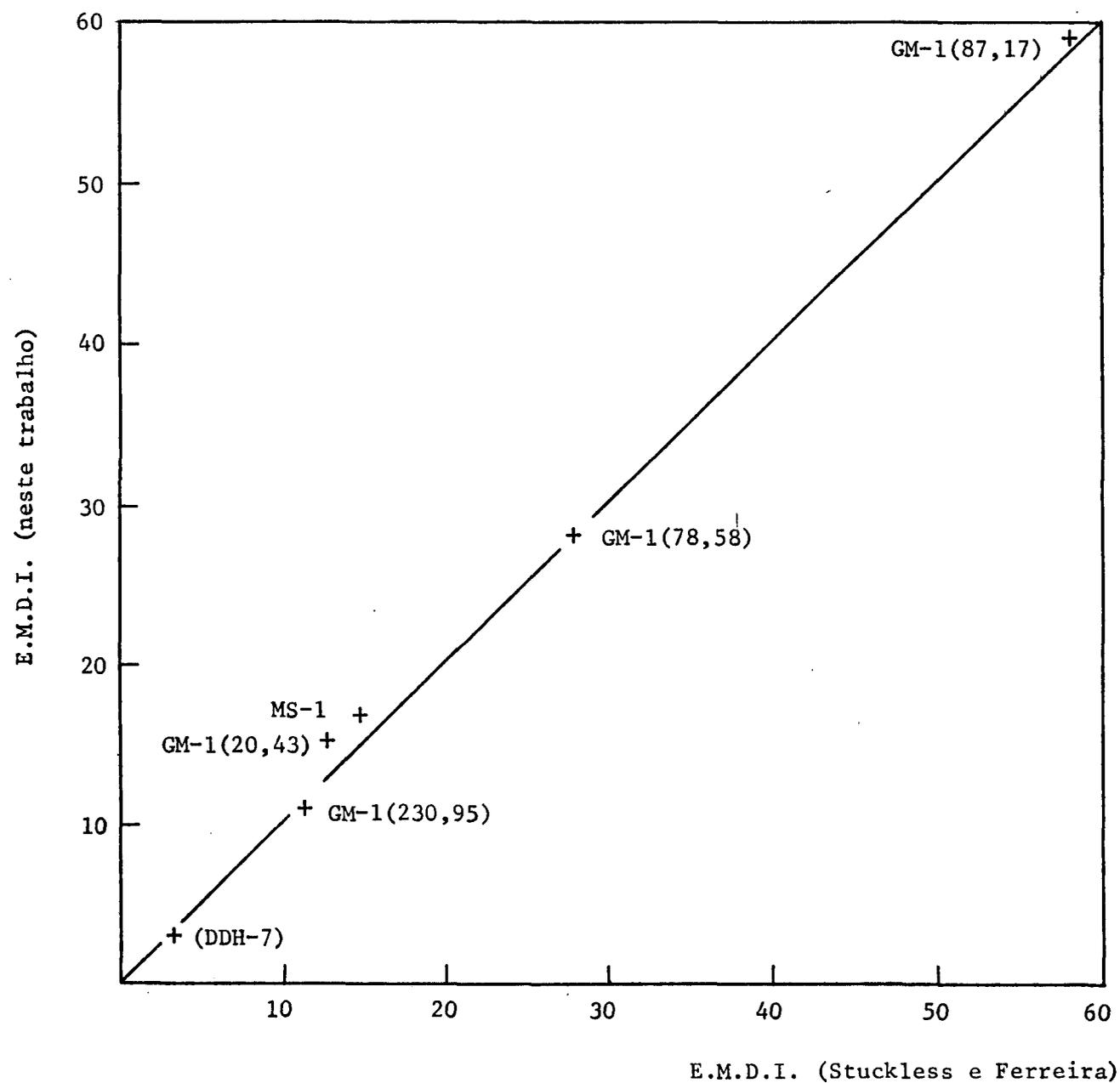


FIG.11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS CONTEÚDOS DE URÂNIO EM AMOSTRAS DE ROCHAS OBTIDOS NESTE TRABALHO E OBTIDOS POR STUCKLESS E FERREIRA. REPRESENTA-SE UMA LINHA 1:1 PARA REFERÊNCIA.

obtidos para as amostras GM-1(20,43), MS-1 e GM-1(87,17) difererem ao redor de 5 a 15%, o que faz supor existir um erro de amostragem particularmente nestas amostras.

CAPÍTULO V

1. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados relativos à influência da forma do depósito na emissão termoiônica dos íons de urânio para filamento simples, tipo plano, mostrou-se que as características de emissão termoiônica de íons U^+ , UO^+ , e UO_2^+ para deposições de amostras de urânio como nitrato de uranila, como fosfato de uranila, como nitrato de uranila com aplicação de sílica-gel, e como fosfato de uranila com aplicação de sílica-gel, de modo geral são semelhantes. Pode-se notar emissões abundantes de íons UO_2^+ , UO^+ , em temperaturas baixas, ao redor de 1100 a 1200°C, e a quase ausência de íons U^+ nesse intervalo de temperatura. A baixa emissão de íons U^+ , pode ser explicada pelo alto grau de oxidação do urânio em presença de oxigênio adsorvido no filamento, o que resulta numa maior emissão de íons UO_2^+ e UO^+ em comparação aos íons U^+ . A propriedade ativadora da sílica gel, comprovada nos trabalhos de Akishin et al⁽¹⁾, e do Grupo NBS⁽²⁷⁾ na produção termoiônica de íons chumbo, não pode ser aplicada a amostras de urânio, para resultar em uma melhora da eficiência de ionização como era esperada. Além disso, as características da emissão termoiônica de íons U^+ , UO^+ e UO_2^+ para deposição de amostras de urânio como nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal e como fosfato de uranila com aplicação de grafita coloidal também são

semelhantes. A partir deste estudo, verificou-se que a adição da grafita coloidal aumentou de um fator 100, a emissão de U^+ , em relação a emissão de íons UO_2^+ ou UO^+ em baixas temperaturas, ou seja, em torno de $1250^\circ C$. A grafita coloidal reduz também o campo de estabilidade da emissão de íons UO_2^+ e UO^+ . Nos dois tipos de deposição de amostra com aplicação de grafita coloidal, o comportamento das emissões de íons UO_2^+ e UO^+ foi análogo, isto é, ocorrendo um aumento gradual de intensidade iônica com o aumento da temperatura, atingindo um máximo e prosseguindo em declínio até ocorrer o término dessas emissões. Essa inversão de comportamento de emissão dos íons de urânio, pode ser atribuída ao resultado da ação redutora da grafita sobre os óxidos de urânio. Contrariando investigações feitas por Arden e Gale⁽²⁾, pode-se observar que a emissão termoiônica de íons U^+ foi bem sucedida, mesmo quando utilizou-se deposições de amostras de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal.

Desses resultados, pode-se concluir que:

- a) é possível fazer análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa com o emprego de filamento simples tipo plano, para amostras tão pequenas quanto 10^{-7} g;
- b) a utilização de técnica de deposição de urânio com aplicação de grafita, facilita na análise isotópica de urânio por fornecer um espectro de massas como íons U^+ , que é bastante simples, comparada ao espectro de massas como íons óxidos UO_2^+ ou UO^+ ;
- c) a boa estabilidade e intensidade de emissão termoiônica conseguidas para os íons U^+ , cerca de 1 hora e 10^{-14} A, respectivamente permitem obtenção de medidas isotópi

cas bastante precisas.

Utilizando o método de deposição de urânio na forma de nitrato de uranila com aplicação de grafita coloidal, desenvolvido neste trabalho, realizou-se a determinação precisa de pequenas quantidades de urânio, em inúmeras amostras de rochas, empregando a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa.

Dentre as várias etapas de aplicação da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa na determinação de urânio em rochas, um fator importante é a dissolução das amostras. Com o uso da bomba de dissolução, além de se conseguir uma dissolução completa sem problemas de contaminação, muito comum em sistema aberto, pode-se diminuir consideravelmente o tempo total gasto nas análises.

Outro fator importante a ser considerado diz respeito a granulação das amostras, que pode fornecer resultados discordantes, como foi observado nas análises. Para granulação da ordem de 100 a 150 mesh ocorre provavelmente uma incompleta extração de urânio das rochas. Observa-se que uma granulação fina da ordem de 200 mesh foi satisfatória para a realização das análises.

A precisão obtida para os valores de concentrações de urânio foi da ordem de 1%.

Um aspecto importante a destacar é a pequena quantidade de amostra necessária para uma análise, ou seja, da ordem de 500 mg para amostras contendo 2 ppm de urânio. Isto se constitui numa vantagem para a aplicação na determinação de urânio em amostras de combustível nuclear irradiado, levando em consideração o aspecto positivo da eliminação de riscos de radiação para o analista.

A utilização de filamento simples tipo plano para a deter
minação de urânio pela técnica de diluição isotópica por es
pectrometria de massa provou ser aplicável em amostras conten
do até 2 ppm de urânio, com boa precisão, podendo futuramente
ser aplicado para a determinação de urânio em outros materi
ais.

APÊNDICE A

DEDUÇÃO DA FÓRMULA PARA O CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DO URÂNIO PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DILUIÇÃO ISOTÓPICA USANDO TRAÇADOR ENRIQUECIDO EM ^{235}U

Seja N_A o número de átomos-grama de urânio na alíquota da solução amostra, estabelecida com base em peso; seja N_T o número de átomos-grama de urânio no traçador adicionado à alíquota.

As medidas com o espectrômetro de massa permitem obter as porcentagens de abundância isotópica de ^{235}U e de ^{238}U na amostra, traçador e mistura (amostra e traçador). Sejam $(235)_A$ e $(238)_A$, $(235)_T$ e $(238)_T$, $(235)_M$ e $(238)_M$ estas porcentagens expressas em átomos e $\left(\frac{235}{238}\right)_M$, $\left(\frac{235}{238}\right)_A$, $\left(\frac{235}{238}\right)_T$ as razões isotópicas entre o ^{235}U e o ^{238}U na mistura, na amostra e no traçador, respectivamente.

Para uma mistura de alíquotas de traçador e amostra, podemos estabelecer:

$$\left(\frac{235}{238}\right)_M = \frac{N_A (235)_A + N_T (235)_T}{N_A (238)_A + N_T (238)_T}$$

$$\left(\frac{235}{238}\right)_M = \frac{N_A (238)_A \left(\frac{235}{238}\right)_A + N_T (238)_T \left(\frac{235}{238}\right)_T}{N_A (238)_A + N_T (238)_T}$$

De onde:

$$N_A (238)_A \left[\left(\frac{235}{238} \right)_M - \left(\frac{235}{238} \right)_A \right] = N_T (238)_T \left[\left(\frac{235}{238} \right)_T - \left(\frac{235}{238} \right)_M \right]$$

$$N_A = N_T \frac{(238)_T \left(\frac{235}{238} \right)_T - \left(\frac{235}{238} \right)_M}{(238)_A \left(\frac{235}{238} \right)_M - \left(\frac{235}{238} \right)_A} \quad (\text{A-1})$$

Sejam: C_A e C_T as concentrações de urânio total das soluções amostra e traçador, respectivamente (g/g); m_A e m_T os pesos das alíquotas de amostra e traçador; M_A e M_T as massas atômicas do urânio total para amostra e traçador.

Temos portanto:

$$N_A = \frac{C_A m_A}{M_A} \quad (\text{A-2})$$

$$N_T = \frac{C_T m_T}{M_T} \quad (\text{A-3})$$

Substituindo (A-2) e (A-3) na expressão (A-1) e resolvendo para C_A , temos:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(238)_T \left(\frac{235}{238} \right)_T - \left(\frac{235}{238} \right)_M}{(238)_A \left(\frac{235}{238} \right)_M - \left(\frac{235}{238} \right)_A} \quad (\text{A-4})$$

Para maior simplicidade as relações $\left(\frac{235}{238} \right)_M$, $\left(\frac{235}{238} \right)_A$, $\left(\frac{235}{238} \right)_T$ foram reescritas como R_M , R_A e R_T , respectivamente, portanto a fórmula final se torna:

APÊNDICE B

MEDIDA DAS RAZÕES ISOTÓPICAS $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ PELO MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO ALTERNADA

A varredura automática das intensidades dos íons U^+ é feita de maneira tal a se obter um conjunto de registros gráficos partindo do isótopo ^{235}U para o isótopo ^{238}U , repetindo-se a varredura a partir do isótopo ^{238}U para o isótopo ^{235}U e assim sucessivamente. A varredura automática feita desse modo fornece um espectro de massas do tipo apresentada na Figura B-1. A partir desse espectro de massas, as razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ são obtidas aplicando-se o método da interpolação alternada, a fim de corrigir pequenas tendências de declínio ou ascensão das intensidades iônicas.

A razão isotópica R_i entre o isótopo ^{235}U e o isótopo ^{238}U é obtida dividindo-se $\overline{A_i B_i}$ tomada na intersecção da linha vertical que passa pelo centro do pico com a linha horizontal que une dois picos adjacentes de mesma massa, pela altura $\overline{A_i C_i}$. Assim, as razões isotópicas são calculadas da seguinte forma:

$$R_1 = \frac{\overline{A_1 B_1}}{\overline{A_1 C_1}} ; R_2 = \frac{\overline{A_2 B_2}}{\overline{A_2 C_2}} ; R_3 = \frac{\overline{A_3 B_3}}{\overline{A_3 C_3}} \quad \text{e} \quad R_i = \frac{\overline{A_i B_i}}{\overline{A_i C_i}}$$

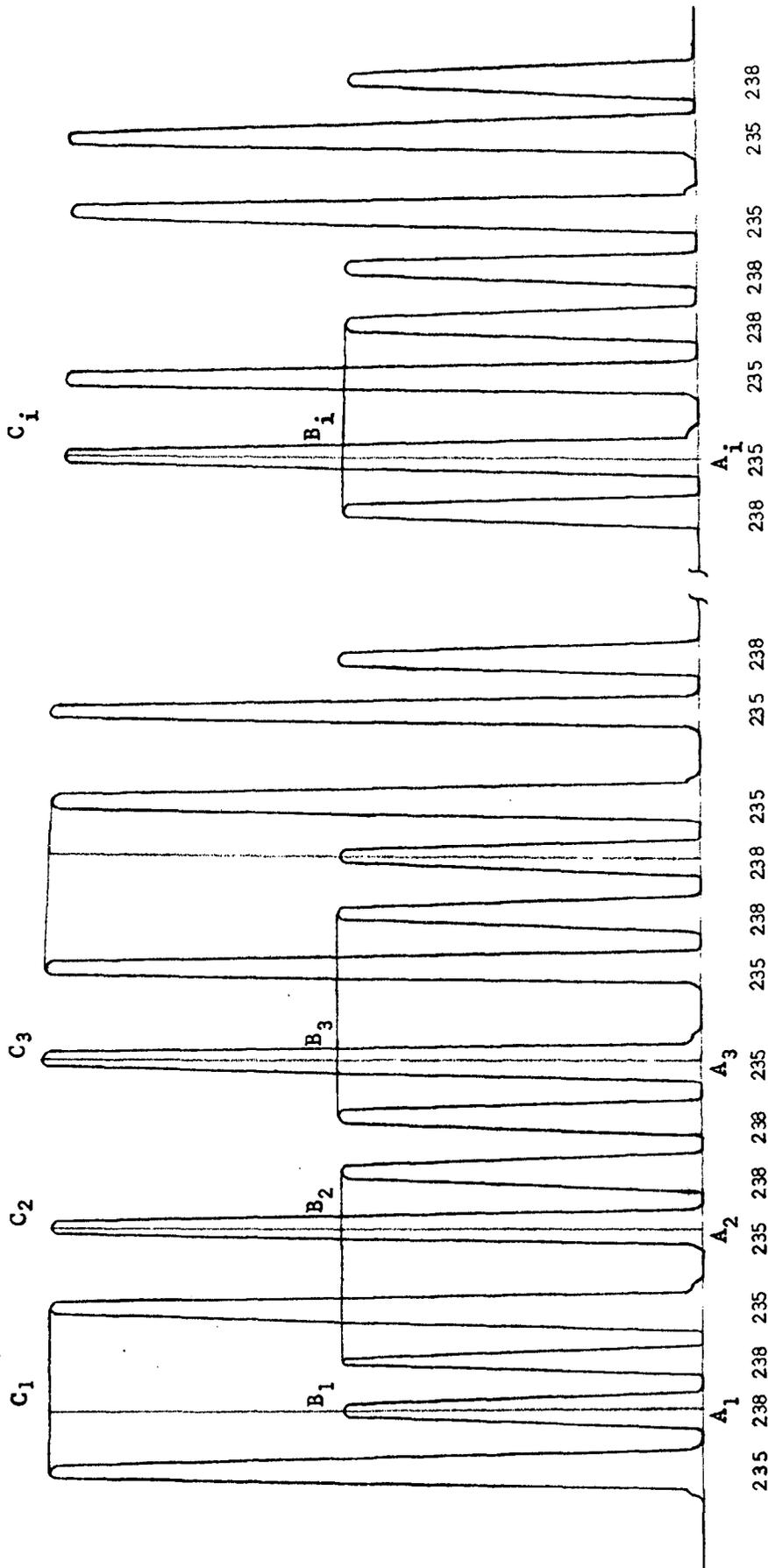


FIG. B-1 - ESPECTRO DE MASSAS DO URÂNIO PARA UMA AMOSTRA GENÉRICA

APÊNDICE C

DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DA PROPAGAÇÃO DO ERRO NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA-DILUIÇÃO ISOTÓPICA

A expressão empregada para o cálculo da concentração de urânio total na amostra é dada por:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(238)_T}{(238)_A} \left(\frac{R_M - R_T}{R_A - R_M} \right)$$

Para facilidade de tratamento matemático, esta expressão pode ser colocada na forma simplificada:

$$C_A = A \frac{B}{C} \tag{C-1}$$

onde:

$$A = \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(238)_T}{(238)_A}$$

$$B = C_T (R_M - R_T)$$

$$C = (R_A - R_M)$$

O erro envolvido na determinação do fator A pode ser considerado desprezível, pois a maior fonte de erro reside na determinação das razões isotópicas. Portanto, aplicando-se a lei de propagação de erro à expressão (C-1) resulta:

$$\sigma_{C_A}^2 = \left(\frac{\partial C_A}{\partial B} \right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial C} \right)^2 \sigma_C^2 \quad (C-2)$$

onde:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial B} \right)^2 = \left(\frac{A}{C} \right)^2$$

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial C} \right)^2 = \left(\frac{A B}{C^2} \right)^2$$

$$\sigma_B^2 = C_T^2 \sigma_{(R_M - R_T)}^2 + (R_M - R_T)^2 \sigma_{C_T}^2$$

$$\sigma_C^2 = (\sigma_{R_M} + \sigma_{R_A})^2$$

Substituindo esses valores na expressão (C-2), temos:

$$\sigma_{C_A}^2 = \frac{A^2 B^2}{C^2} \left[\frac{C_T^2 \sigma_{(R_M - R_T)}^2 + (R_M - R_T)^2 \sigma_{C_T}^2}{B^2} \right] + \frac{(\sigma_{R_M} + \sigma_{R_A})^2}{C^2}$$

Substituindo-se os fatores A, B e C na expressão acima obtêm-se a expressão final para o cálculo do erro na determinação de urânio na amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKISHIN, P.A.; NIKITIN, O.T.; PANCHENKOV, G.M. A new effective ionic emitter for the isotopic analysis of lead. Geochemistry (USSR), 5: 500-505, 1957.
2. ARDEN, J.W. & GALE, N.H. Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass spectrometric isotope dilution. Anal. Chem., 46 (6): 687-691, 1974.
3. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1978. (IEA-Inf.60).
4. BALDOCK, R. Some problems relating to the thermal emission of ions in the mass spectrometric determination of isotopic abundances for neutron cross-section measurements. In: MEAD, W.L. Advances in mass spectrometry. London, The Institute of Petroleum, 1966. p.749 - 754.
5. BOASE, D.G. & FOREMAN, J.K. The separation of sub-microgram amounts of uranium from milligram amounts of iron, aluminium and plutonium. Talanta, 8: 187-190, 1961.
6. BROWN, H.; INGHAM, M.; LARSEN, E.; PATTERSON, C.; TILTON, G. Geol. Soc. Amer., Bull, Nov., 1951 apud INGHAM, M.G. Trace element determination by mass spectrometer. J. Phys. Chem., 57: 809-814, 1953.
7. CADIGAN, R.A. & FELMLEE, J.K. Uranium source potential estimated from radium and radon concentrations in waters in an area of radioactive hot springs. ASSOCIATION OF EXPLORATION GEOCHEMISTS. Geochemical exploration 1978: proceedings of the seventh international geochemical exploration symposium.

8. CAMERON, A.E.; SMITH, D.M.; WALKER, R.L. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. Anal. Chem., 41(3): 525-526, 1969.
9. CHAKRAVORTY, M. & KHOPKAR, S.M. Anion-exchange separation of uranium (VI) from thorium, zirconium, titanium, lanthanides and other elements in malonic and ascorbic acid media. Chromatographia, 10 (7): 372-376, 1977.
10. DAHLKAMP, F.J. The time related occurrence of uranium deposits. Miner. Deposita (Berl.), 15: 69-79, 1980.
11. FEIGL, F. Spot tests in inorganic analysis. Netherlands, Elsevier, 1958. p.204-210.
12. FENNER, N.C. A method of increasing the production of uranium ions in a mass spectrometer source. J. Sci. Instrum., 41: 48-49, 1964.
13. FLANAGAN, F.J. U.S. Geological Survey Standards II-First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. Geochim. Cosmochim. Acta , 33: 81-120, 1969.
14. GORIS, P.; DUFFY, W.E.; TINGEY, F.H. Uranium determination by isotope dilution technique. Anal. Chem. 29 (11): 1590-1592, 1957.
15. INGAMELS, C.O.; ENGELS, J.C.; SWITZER, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: GEOCHEMISTRY. International geological congress, 24th, Montréal, 1972. p.405-415.
16. INGRAM, M.G. Trace element determination by mass spectrometer. J. Phys. Chem., 57: 809-814, 1953.
17. IYER, S.S.S.; MORAES, N.M.P.; KAKAZU, M.H.; RODRIGUES, C. Lead isotope analyses of galenas using solid source single and double filament assemblies. Proc. VIII Inter. Mass. Spectr. Conf. Oslo, 1979. (a ser publicado).

18. KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its applications. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall ; 1965. p.301-307.
19. KORKISCH, J. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Hungary, Pergamon, 1969.
20. KROGH, T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 485-494, 1973.
21. KRTIL, J.; MENCL, J.; MORAVEC, A. The sorption of uranium on strongly basic anion-exchange resins I. The values of distribution ratios in HCl and HNO₃ media. Radiochem. Radioanal. Lett., 21: 115-120, 1975.
22. KRTIL, J.; SUS, F.; MENCL, J. Mass-spectrometric determination of uranium by means of isotope dilution analysis. J. Radioanal. Chem., 28: 109-118, 1975.
23. LUCAS, M. Dosage de l'uranium par dilution isotopique. Saclay, Commissariat a l'Energie Atomique, Décembre, 1975 (CEA-CONF-3562).
24. McDOWELL, C.A., ed. Mass spectrometry. New York, N.Y. , McGraw-Hill, 1963.
25. McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42 (3): 358-365, 1970.
26. MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica). (I. E.A-DT-115).
27. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. Analytical mass spectrometry section. Nov. 1970. (NBS technical note 546).

28. PALMER, G.H. The thermal emission ion source in solid source mass spectrometry. J. Nuclear Energy, 7:1-12, 1958.
29. 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).
30. RICHARDS, J.R. Comunicação pessoal.
31. SCHUHMANN, S.; PHILIPOTTS, J.A.; FRYER, P. Suppression of monoxide interference in surface ionization mass spectrometry of rare-earth elements. Anal.Chem., 52: 214-216, 1980.
32. STEVENS, C.W. Isotopic analysis of solid sample by surface ionization. In: RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C.U.S. Gov. Printing Office, 1964. p.1010-82.
33. STUCKLESS, J.S. & FERREIRA, C.P. Labile uranium in granitic rocks. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Exploration of uranium ore deposits: proceedings of a symposium on ... held ... in Vienna, 29 March 2 April 1976. Vienna, 1976. p.717-730.
34. STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR., H.T.; BUNKER, C.M.; NKOMO, I.T.; ROSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR., C.; KEIL, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium, and potassium in granitic rocks. J.Research U.S.Geol. Survey, 5(1):83-91, 1977.
35. STUCKLESS, J.S. Comunicação pessoal.
36. STUDIER, M.H.; SLOTH, E.N.; MOORE, L.P. The chemistry of uranium in surface ionization sources. J. Phys.

Chem., 66: 133-134, 1962.

37. TATSUMOTO, M. Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima and Japan. J. Geophys. Res., 71(6): 1721-1733, 1966.
38. TURNBULL, A.H. Surface ionisation techniques in mass spectrometry. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, March, 1963 (AERE-R 4295).
39. WEAST, R.C. (ed.). CRC handbook of chemistry and physics, 58th, Cleveland, Ohio, CRC, 1977. E-62 e E-82.
40. WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J.D. Advances in mass spectrometry. New York, The Macmillan, 1956. p. 103-119.
41. ZANDBERG, E. Ya. & IONOV, N.I. Surface ionization. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1971.