

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

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
EM UF_6 USANDO ESPECTROMETRIA DE MASSA
POR QUADRÚPOLO

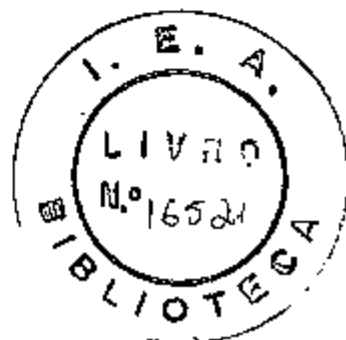
HELENA SUECO KUSAHARA

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. Claudio Rodrigues

SÃO PAULO
1979



Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear - PRONUCLEAR e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN pelo apoio financeiro e material concedidos.

Agradeço, em especial, ao Dr. Cláudio Rodrigues pela orientação dispensada.

Agradeço ao Dr. Alcidio Abrão, Helena M. Shigematsu, Noemia M. P. de Moraes e Wilson R. Martins pela colaboração prestada.

Agradeço, ainda, a todos que de alguma forma contribuíram na realização do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, medidas de razões isotópicas de urânio, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, em UF_6 são determinadas pela espectrometria de massa por quadrupolo. Ênfase especial é dada à caracterização operacional dos parâmetros que controlam a precisão dos resultados.

Procedimentos otimizados são estabelecidos no método da fluoração do óxido de urânio através da reação com trifluoreto de cobalto utilizado para a preparação das amostras de UF_6 bem como, no processo da destilação fracionada utilizado para a purificação das amostras.

Métodos estatísticos adequados são aplicados na análise dos resultados das medidas de razões isotópicas simples como também nos resultados de medidas de razões isotópicas duplas que resultaram numa precisão da ordem de 10^{-4} e uma exatidão da ordem de 0,3%, respectivamente. Estes valores concordam com os encontrados na literatura obtidos utilizando-se espectrômetros de massa magnéticos.

Os procedimentos e métodos estabelecidos neste trabalho são aplicáveis em análises isotópicas de urânio sistemáticas na forma de UF_6 .

ABSTRACT

In this work measurements of isotope ratios $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ in uranium hexafluoride are carried out using a quadrupole mass spectrometer. The operational parameters, which affect the final precision of the results, are standardized.

Optimized procedures for the preparation of uranium hexafluoride samples by fluorination of uranium oxides using cobalt trifluoride method are established. Careful attention is given to the process of purification of uranium hexafluoride samples by fractional distillation.

Adequate statistical methods for analysing the results obtained for single ratio measurements as well as the ratio of isotopic ratios of sample and standard are developed. A precision of about 10^{-4} for single ratio measurements and an accuracy of about 0,3% for the ratio of sample and standard ratios are obtained. These results agree with the values which have been obtained using magnetic mass spectrometers.

The procedures and methods established in this work can be employed in the systematic uranium isotope analysis in UF_6 form.

ABSTRACT

In this work measurements of isotope ratios $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ in uranium hexafluoride are carried out using a quadrupole mass spectrometer. The operational parameters, which affect the final precision of the results, are standardized.

Optimized procedures for the preparation of uranium hexafluoride samples by fluorination of uranium oxides using cobalt trifluoride method are established. Careful attention is given to the process of purification of uranium hexafluoride samples by fractional distillation.

Adequate statistical methods for analysing the results obtained for single ratio measurements as well as the ratio of isotopic ratios of sample and standard are developed. A precision of about 10^{-4} for single ratio measurements and a accuracy of about 0,3% for the ratio of sample and standard ratios are obtained. These results agree with the values which have been obtained using magnetic mass spectrometers.

The procedures and methods established in this work can be employed in the systematic uranium isotope analysis in UF_6 form.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| CAPÍTULO I | - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| CAPÍTULO II | - ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO POR ESPECTRO- METRIA DE MASSA QUADRUPOLO..... | 5 |
| II.1 | - IONIZAÇÃO E SELEÇÃO..... | 6 |
| II.2 | - ANÁLISE ISOTÓPICA - ANÁLISE DE IMPUREZAS... | 9 |
| II.3 | - PRECISÃO DAS MEDIDAS..... | 11 |
| II.3.1 | - Cálculo das variâncias..... | 12 |
| II.3.1.1 | - Variância interna..... | 12 |
| II.3.1.2 | - Variância externa..... | 12 |
| II.3.2 | - Precisão total do método..... | 13 |
| CAPÍTULO III | - PARTE EXPERIMENTAL..... | 15 |
| III.1 | - ESPECTRÔMETRO DE MASSA QMG511 E SISTEMA DE CONTROLE E PROCESSAMENTO DE DADOS PDP 11/ 04..... | 15 |
| III.1.1 | - Espectrômetro de massa QMG511..... | 15 |
| III.1.1a | - Sistema de introdução de gás..... | 16 |
| III.1.1b | - Sistema de análise..... | 19 |
| III.1.2 | - Sistema de controle e processamento de da dos PDP 11/04..... | 21 |
| III.2 | - PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS..... | 39 |
| III.2.1 | - Preparação de amostras de Hexafluoreto de Urânio..... | 39 |
| III.2.1.1 | - Equipamento..... | 40 |
| III.2.1.2 | - Reagentes..... | 41 |
| III.2.1.3 | - Preparação do sistema para a fluoração... | 43 |
| III.2.1.4 | - Fluoração do Óxido de Urânio..... | 46 |
| III.3 | - PROCEDIMENTO ANALÍTICO..... | 49 |
| III.3.1 | - Transferência e a desgascificação da amostra.. | 49 |
| III.3.2 | - Medida dos íons | 51 |
| CAPÍTULO IV | - RESULTADOS..... | 53 |

| | | |
|--------------|--|----|
| IV.1 | - RESULTADOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS U-235/ U-238 EM AMOSTRAS DE URÂNIO NATURAL..... | 53 |
| IV.2 | - DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO TOTAL DAS MEDI- DAS ISOTÓPICAS DE U-235/U-238 EM AMOSTRAS DE URÂNIO NATURAL..... | 57 |
| IV.3 | - RESULTADOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS U-235/ U-238 EM AMOSTRAS DE UF ₆ (URÂNIO NATURAL) DE PROCEDÊNCIA DIVERSA..... | 65 |
| IV.4 | - RESULTADOS PARA RAZÕES DUPLAS EM AMOSTRAS DE UF ₆ (URÂNIO NATURAL)..... | 69 |
| CAPÍTULO V | - CONCLUSÕES E DISCUSSÃO..... | 75 |
| APÊNDICE I | - FÍSICA DO QUADRUPOLO..... | 79 |
| APÊNDICE II | - QMG - BASIC - PROGRAMAS DE APLICAÇÃO.... | 85 |
| BIBLIOGRAFIA | - | 91 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA IV.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 1 DE UF ₆ (URÂNIO NATURAL) | 59 |
| IV.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 2 DE UF ₆ (URÂNIO NATURAL)..... | 61 |
| IV.3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 3 DE UF ₆ (URÂNIO NATURAL)..... | 63 |
| IV.4 - VALORES DE \bar{R}_j E VARIÂNCIA INTERNA DAS MEDIDAS ISOTÓPICAS U-235/U-238 EM AMOSTRAS DE URÂNIO NATURAL..... | 57 |
| IV.5 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE UF ₆ PROCEDÊNCIA DIVERSA (URÂNIO NATURAL).... | 67 |
| IV.6 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DIVERSA EM ALTERNÂNCIA COM A AMOSTRA 2 | 70 |
| IV.7 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 2 EM ALTERNÂNCIA COM A AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DIVERSA..... | 71 |
| IV.8 - RESULTADOS OBTIDOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS DUPLAS..... | 72 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | | |
|-------------|---|---|----|
| FIGURA II.1 | - | ANALISADOR DE MASSAS QUADRUPOLO..... | 8 |
| II.2 | - | DIAGRAMA DE ESTABILIDADE..... | 8 |
| III.1 | - | SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE GÁS..... | 18 |
| III.2 | - | SISTEMA DE ANÁLISE..... | 22 |
| III.3 | - | ETAPAS DE UMA ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO EM UF ₆ REALIZADAS COM OS PROGRAMAS | 37 |
| III.4 | - | ESPECTRO DE MASSAS DE UMA AMOSTRA DE UF ₆ | 38 |
| III.5 | - | REATOR E TUBO DE COLETA..... | 42 |
| IV.1 | - | DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA 1 EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO..... | 60 |
| IV.2 | - | DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA 2 EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO..... | 62 |
| IV.3 | - | DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA 3 EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO..... | 64 |
| IV.4 | - | DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DIVERSA EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO..... | 68 |
| IV.5 | - | DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DUPLAS EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO..... | 73 |
| A.1 | - | TRANSMISSÃO IÔNICA DOS ANALISADORES DE MASSAS MAGNÉTICO E QUADRUPOLO..... | 84 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A necessidade de se conhecer com precisão e exatidão a composição isotópica do urânio em todas as fases do ciclo do combustível é um requisito reconhecida-mente importante na caracterização desse material como combustível de reatores nucleares.

Em centrais de enriquecimento de urânio, o controle de qualidade dos processos e do produto final e o estabelecimento do balanço de materiais exigem o conhecimento preciso do conteúdo de ^{235}U no vapor de hexafluoreto de urânio.

Além dos aspectos relativos ao controle

da qualidade do hexafluoreto de urânio, a caracterização isotópica do urânio em centrais de enriquecimento isotópico, é ainda importante sob o ponto de vista das salvaguardas nucleares. Neste aspecto, centrais de enriquecimento para a produção industrial de urânio enriquecido a 3% representam um papel de destaque no que diz respeito ao potencial de uso inadequado em tais instalações. Para aquelas concernentes às salvaguardas em instalações de enriquecimento isotópico de urânio, uma das tarefas é o estabelecimento da contabilidade de material, que exige métodos precisos e rápidos para a determinação das concentrações de ^{235}U nos diferentes estágios da central.

A espectrometria de massa devido, principalmente, a sua precisão e exatidão tem provado ser a mais versátil das técnicas disponíveis para a determinação da composição isotópica de urânio.

Espectrômetros de massas magnéticos tem sido usados satisfatoriamente por muitos anos para medidas isotópicas precisas em hexafluoreto de urânio. Entretanto, por razões tais como compacidade, varredura rápida, preço baixo, facilidade de operação e manutenção e confiabilidade por longos períodos, espectrômetros de massa por quadrupolo parecem oferecer atrativas possibilidades para medidas rotineiras do conteúdo de ^{235}U em UF_6 .

Espectrômetros de massas por quadrupolo diferem, fundamentalmente, dos espectrômetros magnéticos

na técnica de seleção de massas. Naqueles a separação é conseguida pela aplicação simultânea de campos elétricos em R.F. e em D.C. numa região delimitada por quatro barras cilíndricas que constituem uma lente eletrostática.

O sistema de introdução de gases e a fonte de íons são similares aos espectrômetros de massa magnéticos. Um sistema duplo de entrada de gases permite a análise isotópica alternada de duas amostras de UF_6 , uma normalmente considerada como padrão. A introdução do gás hexafluoreto de urânio é por meio de fluxo molecular que, com o uso de técnicas e procedimentos adequados permite uma redução considerável do efeito memória.

O trabalho tem como objetivos:

a) caracterizar operacionalmente um espectrômetro de massa quadrupolo para medidas isotópicas em UF_6 .

b) otimizar os procedimentos e técnicas para determinação precisa e exata da abundância isotópica de urânio em UF_6 .

O espectrômetro de massa utilizado é uma unidade QMG511 da Balzers AG automaticamente controlado por uma unidade PDP 11/04 da Digital Equipment Corporation. A operação do espectrômetro em circuito fechado permite um controle automático total de seus diferentes sistemas bem como a aquisição e processamento de dados também automáticos.

São discutidos e estabelecidos procedimentos químicos e analíticos para obtenção de resultados com níveis de precisão e exatidão requeridos em análises dessa natureza. Testes estatísticos adequados são utilizados para uma avaliação correta dos erros envolvidos nos procedimentos adotados. Se bem que o nível de precisão alcançado em espectrômetros de massa por quadrupolo seja uma ordem de grandeza inferior ao obtido em espectrômetros de massa com campos magnéticos, é ainda perfeitamente aceitável para a maioria das aplicações.

No presente trabalho descreve-se também os procedimentos estabelecidos para obtenção de UF_6 a partir da fluoração do óxido de urânio com trifluoreto de cobalto.

CAPÍTULO II

ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO PELA ESPECTROMETRIA DE MASSA POR QUADRUPOLO

No ciclo do combustível nuclear, grande ênfase é dada às análises isotópicas de materiais que contêm nuclídeos físséis devido as suas precisões e exatidões. A espectrometria de massa é considerada a técnica mais adequada para a determinação isotópica de urânio²⁸⁾.

Os espectrômetros de massa com campo magnético projetados para as análises isotópicas de urânio, têm sido largamente usados em várias etapas do ciclo do combustível, inclusive em centrais de enriquecimento de urânio onde materiais de composições isotópicas diferentes

são analisadas com grande precisão.

Espectrômetros de massa por quadrupolo foram desenvolvidos como uma opção aos espectrômetros de massa com campo magnético para análises isotópicas de urânio na forma de UF_6 .

A técnica de quadrupolo, permite a obtenção de resultados para razões isotópicas de urânio natural no UF_6 com desvios padrão melhores que 1×10^{-3} 26). Esta precisão se bem que inferior à obtida pela espectrometria por campo magnético, é inteiramente satisfatória para a maioria das aplicações. Deve-se salientar que as precisões obtidas por espectrometria de massa por campo magnético nas análises isotópicas de U no UF_6 são da ordem de grandeza 10^{-4} devido, principalmente, a utilização de duplo coletor 16).

II.1. - IONIZAÇÃO E SELEÇÃO

A ionização nos espectrômetros de massa por quadrupolo para análise isotópica de U no UF_6 ocorre, como nos espectrômetros de massa com campo magnético, por impacto de elétrons.

O impacto de elétrons energéticos com moléculas de hexafluoreto de urânio resulta numa dissociação da molécula com remoção gradativa do fluor.

Cameron⁷⁾ usando uma corrente de emissão de elétrons de 5 a 8mA, encontrou uma abundância aproximada de 40% para o íon UF_5^+ ; 13% para o íon UF_4^+ ; 14% para o íon UF_3^+ ; 17% para o íon UF_2^+ ; 10% para o íon UF^+ e 6% para o íon U^+ . Visto que é conveniente que as medidas sejam feitas sobre o íon mais abundante, para reduzir a quantidade de amostra a ser introduzida na fonte, é evidente que o íon UF_5^+ deve ser usado para as análises isotópicas de urânico no UF_6 . As massas dos dois íons contendo os isótopos ^{238}U e ^{235}U são 333 e 330, respectivamente.

Na fonte de íons, os elétrons emitidos por um filamento de tungstênio, são acelerados e colimados para a câmara de ionização, onde chocam-se com as moléculas de UF_6 . Após serem formados, os íons são imediatamente acelerados e colimados em direção ao analisador de massas.

Nos espectrômetros de massa por quadrupolo, o analisador é constituído por quatro barras cilíndricas arranjadas simetricamente entre si (Figura II.1), onde a aplicação simultânea de um potencial de radio frequência e um potencial DC implica na seleção de massas.

Dentro do campo formado pelos potenciais aplicados, os íons descrevem trajetórias classificadas como estáveis no caso de atravessarem o campo e instáveis no caso de se chocarem com as barras.

As estabilidades dos íons, no campo do quadrupolo, podem ser resumidas pelo diagrama de estabilida-

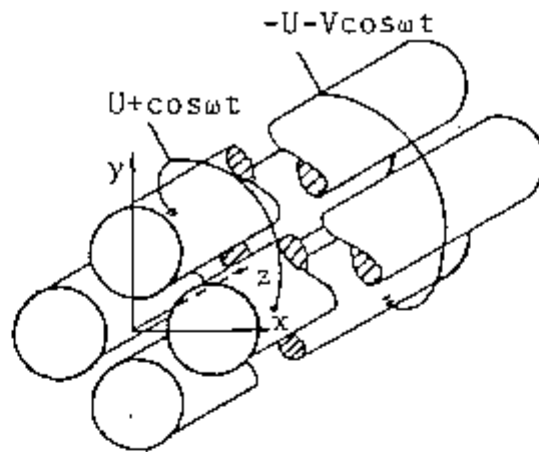
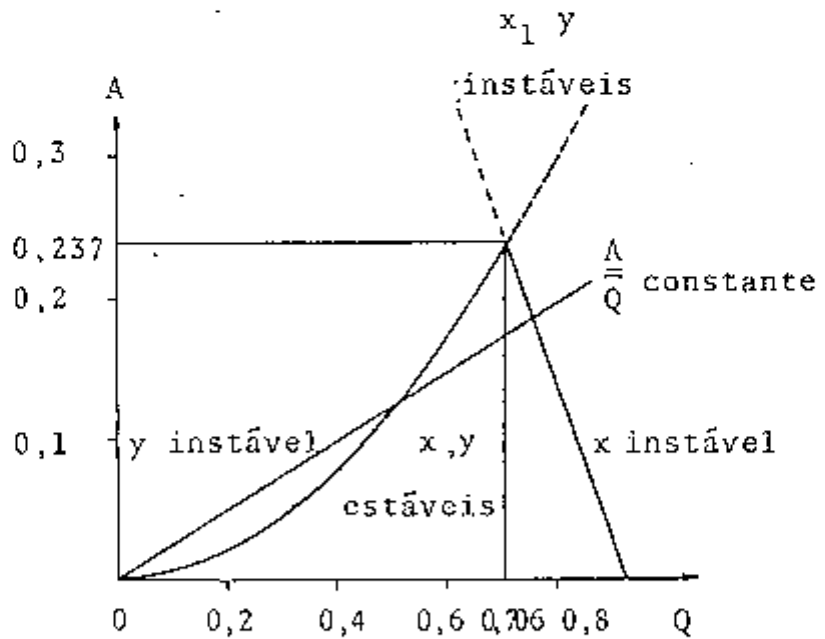


FIGURA II.2. - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE



de (Figura II.2). Por este diagrama podemos observar a existência de uma região de forma triangular onde os íons descrevem oscilações estáveis.

Para uma dada razão constante entre os pontos de operação A e Q, determina-se uma linha reta, que passa pela origem, sobre a qual estarão todos os pontos representativos das razões m/e. Entretanto, somente as massas sobre esta linha, dentro da área triangular, serão detetadas. A variação na relação entre os pontos de operação está diretamente ligada à transmissão do analisador de massas, e conseqüentemente à resolução. A resolução será máxima quando somente u'a massa for coletada, isto é, a linha reta terá atingido o ápice da área triangular.

Uma consideração geral sôbre a física do quadrupolo é feita no Apêndice II.

II.2. - ANÁLISE ISOTÓPICA - ANÁLISE DE IMPUREZAS

A utilização do espectrômetro de massa por quadrupolo permite a determinação da composição isotópica, e análise de impurezas do hexafluoreto de urânio.

A abundância isotópica do urânio é determinada a partir de medidas de razões $R (U-234/U-238)$; $R (U-235/U-238)$ e $R (U-236/U-238)$, avaliadas por meio de

medidas das intensidades dos picos de massa 329,330,331 e 333, correspondentes aos íons $^{234}\text{UF}_5^+$, $^{235}\text{UF}_5^+$, $^{236}\text{UF}_5^+$ e $^{238}\text{UF}_5^+$, respectivamente, com uma precisão melhor que 0,1%.

O arranjo do sistema de introdução de gás permite uma admissão alternada, na fonte de íons, do material a ser analisado, e do material tomado como padrão, resultando numa comparação direta entre ambos.

Na determinação isotópica de urânio na forma de UF_6 , por espectrometria de massa, ocorre o chamado efeito memória, que afeta diretamente a exatidão dos resultados de uma análise, visto que decorre de um depósito residual de um gás analisado previamente. Este depósito é formado, provavelmente, por compostos de urânio, óxidos fluorados e do próprio UF_6 , principalmente, na câmara de ionização da fonte,^{3,7)} dando origem a reações de troca isotópica com o gás a ser analisado.

Este efeito não pode ser eliminado totalmente, e depende do tipo de espectrômetro utilizado, sendo bem mais evidente em instrumentos não providos com sistema de introdução de gás em fluxo molecular e que não tenham armadilhas criogênicas instaladas nas proximidades da fonte de íons³⁾.

A redução deste efeito pode ser conseguida por meio de procedimentos otimizados^{6,7)}, e pode ser considerado desprezível, dentro da precisão da medida, no

espectrômetro utilizado, para amostras de 0,7% a 2,5% de enriquecimento em ^{235}U .

O limite de detecção, para impurezas é aproximadamente 10 ppm. No entanto, medidas significativas dessa ordem de grandeza requerem uma baixa contribuição de gás residual e um processo de adsorção-dessorção desprezível no sistema de introdução. Desta forma, cuidados devem ser tomados para minimizar tais efeitos o máximo possível, reduzindo-se as superfícies ativas e adotando-se processos de limpeza adequados. As condições de gás residual dependem, principalmente, da qualidade dos processos de extração adotados.

II.3. - PRECISÃO DAS MEDIDAS

A precisão das medidas é calculado a partir dos resultados do conjunto de medidas das razões isotópicas obtido experimentalmente. Consideram-se os fatores extrínsecos decorrentes do uso de diferentes ampolas, e fatores intrínsecos devido a flutuações dentro do conjunto de dados.

Esta precisão baseia-se no fato de que a média e a variância calculadas a partir desses dados, são estimativas dos parâmetros reais, porém desconhecidos. As

sim, a precisão final do método será considerada como a melhor estimativa do erro padrão da média dos conjuntos de medidas.

II.3.1. - CÁLCULO DAS VARIÂNCIAS

1. Variância Interna

As variações estatísticas que ocorrem durante as medidas em cada ampola podem ser consideradas por meio da variância interna. S_{in} , dada por:

$$S_{in}^2 = \frac{\sum (R_i - R_j)^2}{i(i-1)}$$

onde: R_i = razões medidas por ciclo em cada ampola

R_j = média das razões por grupo de 3 sequências de 3 ciclos em cada ampola

i = número de ciclos

2. Variância Externa

As variações que ocorrem dentre as medidas correspondentes a diferentes ampolas preparadas a partir de um mesmo material, são consideradas através da variância externa, S_{ex} , definida por:

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

onde: n = número de ampolas

\bar{R}_j = média das razões por ampola

$\bar{\bar{R}}_j$ = média das razões das ampolas

II.3.2. - PRECISÃO TOTAL DO MÉTODO

Uma estimativa da precisão total do método pode ser obtida através da comparação entre a variância interna e variância externa por meio de um teste de consistência, teste F, {2,8,19,21} que indica se a diferença entre a variância externa e a média da variância interna é estatisticamente significativa.

A razão F é definida como:

$$F = \frac{Sex^2}{\frac{1}{n} \sum Sin^2}$$

com (n-1) graus de liberdade para a variância externa e nj(i-1) graus de liberdade para a variância interna, onde n é o número de ampolas envolvido no cálculo de Sex, j é

número de grupos de sequências por \bar{R}_j , e i é o número de ciclos por R_j .

Se o valor de F tabelado for maior que o valor de F calculado, dizemos que as variâncias são consistentes pelo teste F, isto é, as variâncias são estatisticamente iguais dentro de um nível de significância considerado. Neste caso, a precisão total do método será dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{2n} \sum^n \text{Sin}^2 + \frac{1}{2} \text{Sex}^2$$

Se o valor de F tabelado for menor que o valor de F calculado, considerando-se o mesmo nível de significância, as variâncias não são consistentes, e a precisão total do método é dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum^n \text{Sin}^2 + \text{Sex}^2$$

O desvio padrão relativo ou coeficiente de variação é dado por:

$$\sigma_{\text{trel}} = \frac{\sigma_t}{\bar{R}_j} 100$$

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. - ESPECTRÔMETRO DE MASSA QMG511 E SISTEMA DE CONTROLE E PROCESSAMENTO DE DADOS PDP11/04.

III.1.1. - ESPECTRÔMETRO DE MASSA QMG511

O espectrômetro de massa utilizado para as análises de composição isotópica de urânio, em amostras de UF_6 , é um espectrômetro de massa por quadrupolo, tipo QMG511, da Balzers acoplado a uma unidade de controle e processamento de dados.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. - ESPECTRÔMETRO DE MASSA QMG511 E SISTEMA DE CONTROLE E PROCESSAMENTO DE DADOS PDP11/04.

III.1.1. - ESPECTRÔMETRO DE MASSA QMG511

O espectrômetro de massa utilizado para as análises de composição isotópica de urânio, em amostras de UF_6 , é um espectrômetro de massa por quadrupolo, tipo QMG511, da Balzers acoplado a uma unidade de controle e processamento de dados.

O QMG511 é constituído por duas sub-unidades a saber :

- a) sistema de introdução de gás, e,
- b) sistema de análise.

Estas sub-unidades são totalmente independentes entre si, e conseqüentemente, tem-se um alto grau de versatilidade para o sistema completo.

III.1.1.a. - SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE GÁS (Figura III.1)

O sistema de introdução de gás é constituído por duas secções paralelas, para admissão de amostras de gás e uma terceira secção para admissão contínua.

A adaptação de recipientes apropriados, contendo as amostras de UF_6 , é feita manualmente nas duas secções paralelas cujos princípios de funcionamento seguem o princípio da expansão volumétrica. Desta forma, o gás expande-se em tanques de armazenamento de capacidades aproximadas de 1,5 litros, até que uma pressão de 0,2 a 0,5 Torr seja atingida.

A ligação entre o sistema de introdução e o sistema de análise é feita por um adaptador de introdução de gás, localizado na unidade de análise e cuja ligação com os tanques de armazenamento é feita por tubulações flexíveis, com diâ-

metro interno de 1mm, por onde flui o gás expandido.

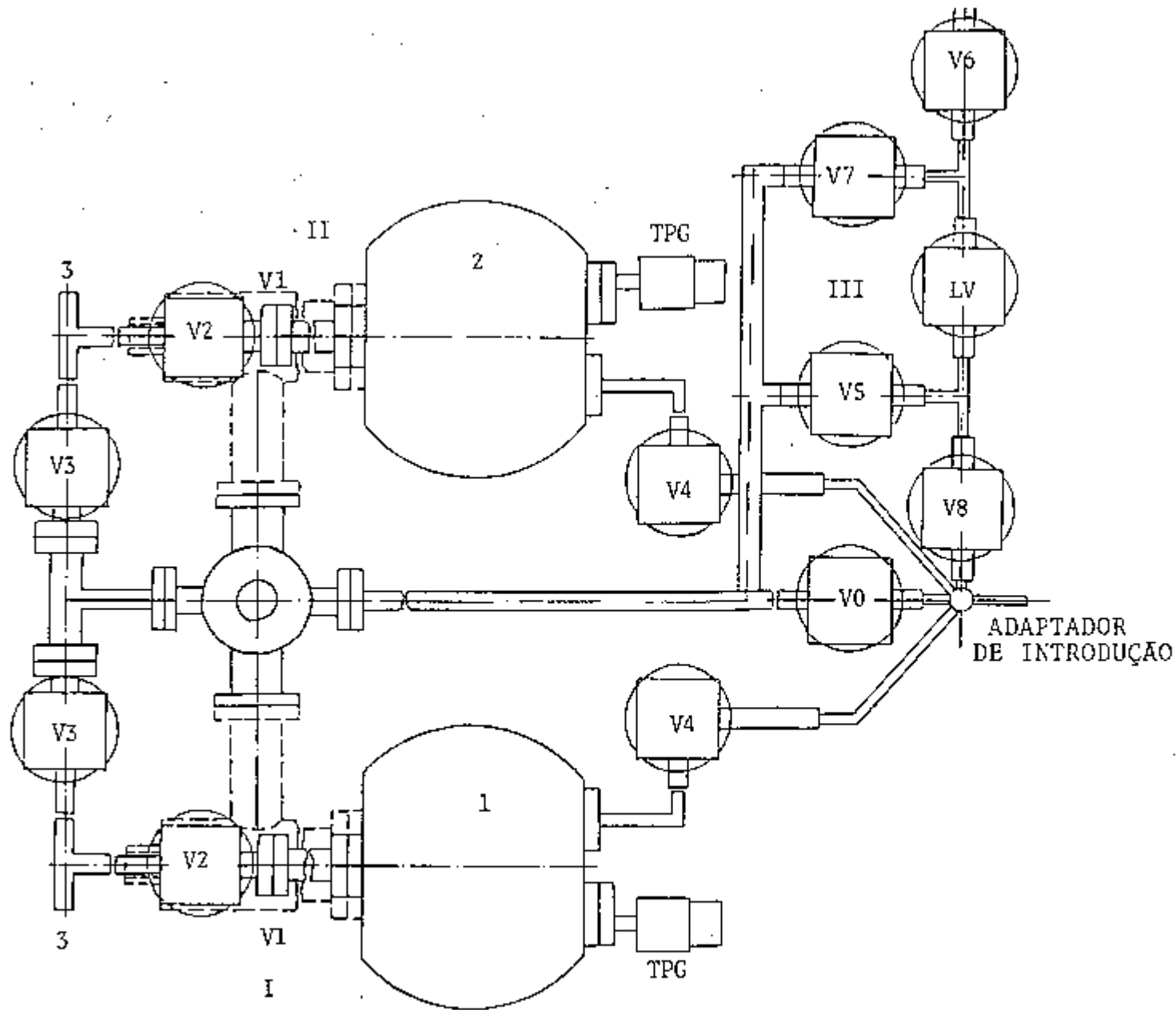
A uma pressão de 0,4 Torr no tanque de expansão, a intensidade da massa 333 correspondente ao íon $^{238}\text{UF}_5^+$, é próxima a $2 \times 10^{-10}\text{A}$, e o vale entre as massas 333 ($^{238}\text{UF}_5^+$) e 330 ($^{235}\text{UF}_5^+$), urânio natural, não é maior que 2 a 3% do pico 330.

A terceira secção é utilizada para uma introdução contínua de gás à uma pressão até 5 Torr, por meio de uma válvula variável de escape. Esta secção pode ser ligada diretamente à uma linha de produção ou enriquecimento de hexafluoreto de urânio.

O sistema de vácuo, desta sub-unidade, é constituída por uma unidade de bombeamento formada por uma bomba de difusão à óleo refrigerada a água. A capacidade total dessa unidade é de 75 litros por segundo sendo que o pré-vácuo é feito por uma bomba mecânica de $4,6\text{m}^3$ por hora.

Uma armadilha de nitrogênio líquido com recarga automática e controle de níveis feito por sensor especial, é empregada com o propósito de impedir que resíduos de UF_6 atinjam a unidade vácuo. A remoção desta armadilha, para descontaminação, pode ser executada sem que interfira na operação normal do espectrômetro.

Todo controle desta sub-unidade é feita por meio de válvulas pneumáticas.



- V0
- V2
- V3
- V4
- V5
- V6
- V7
- V8
- Válvulas pneumáticas
- LV. Válvula variável
- TPG. Indicador de pressão
- 1
- 2
- Tanques de expansão
- 3. Conexões para introdução de UF₆
- I
- II
- III
- Secções do sistema de introdução

III.1.1.b. - SISTEMA DE ANÁLISE (Figura III.2.)

O sistema de análise é constituído pelos seguintes componentes:

1. analisador de massas quadrupolo com um detetor tipo Faraday;
2. fonte de íons por impacto de elétrons, com sistema de introdução de gás em fluxo molecular;
3. adaptador de introdução de gás ligado a quatro válvulas que determinam a operação de admissão do gás e limpeza do sistema de introdução;
4. armadilha de nitrogênio líquido com sistema de controle, e
5. sistema de vácuo.

Por meio do sistema de introdução, o UF_6 atinge o sistema de análise, através de uma linha de conexão, interior ao sistema de fluxo molecular.

Na passagem pela fonte de íons, o fluxo molecular de UF_6 é ionizado por um feixe de elétrons, colimados eletromagneticamente e direcionados perpendicularmente ao fluxo. Os elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio aquecido por uma corrente de 2 a 4A, o que resulta numa corrente de emissão entre 0,02 a 2 mA. A voltagem de aceleração dos elétrons é ajustada entre 5 a 120V. O fluxo molecular atravessando a fonte de íons não

entra em contato com as superfícies críticas da câmara de ionização, evitando formações de películas que resultariam em problemas de efeito memória e deterioração do filamento.

Após serem formados, os íons são extraídos da câmara de ionização por um potencial de extração, que varia entre 0 e -300V e são dirigidos para o filtro de massa ou quadrupolo. O potencial de aceleração varia entre 0 e +15V.

A seleção das massas é feita pela aplicação simultânea de um potencial de radio-frequência e um potencial D.C. nas barras que constituem o quadrupolo. As barras possuem 8mm de comprimento e um raio interno entre si de 3,45mm. Este espectrômetro foi projetado para análises de massas (m/e) no intervalo de 0 a 511, com um poder de resolução $m/\Delta m > 1000$ (onde Δm é a largura do pico à meia altura) para a massa 500.

Os íons selecionados são detetados por um detetor ou coletor tipo Faraday. As correntes iônicas são convertidas em sinais analógicos que podem ser amplificados até 100 vezes por um pré-amplificador, que seleciona o ganho de amplificação automaticamente, durante a operação de análise. O limite de detecção com o detetor tipo Faraday é da ordem de 3ppm em relação à intensidade da espécie iônica $^{238}\text{UF}_5^+$.

As moléculas de UF_6 não ionizadas, são re-
tidas por uma armadilha de nitrogênio líquido que atua co-
mo uma bomba criogênica eficaz para as espécies condensá-
veis. Essa armadilha envolve a fonte de íons e o sistema
de fluxo molecular, e a recarga e o controle de níveis
são feitos de maneira análogas aos da armadilha do siste-
ma de vácuo da unidade de introdução.

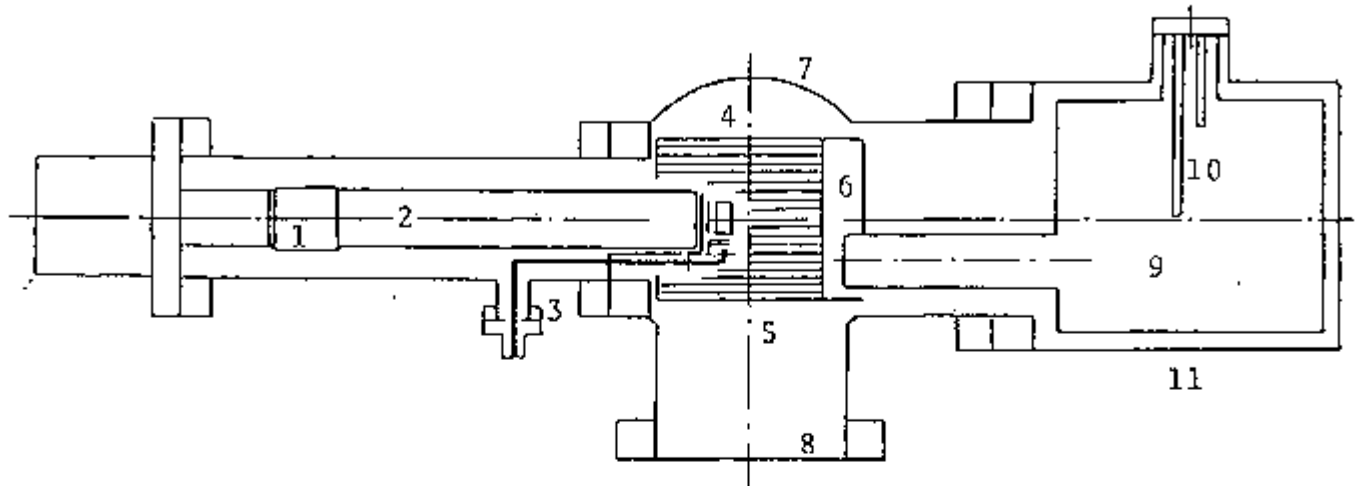
O sistema de vácuo principal é constituído
por uma unidade semelhante a do sistema de introdução, po-
rém, com uma capacidade superior, 180 litros por segundo.
A exaustão inicial é feita por uma bomba mecânica de
 $4,6m^3$ por hora.

Durante a medida, a pressão total nas duas
sub-unidades do espectrômetro é da ordem de 10^{-7} Torr.

III.1.2. - SISTEMA DE CONTRÔLE E PROCESSAMENTO DE DADOS PDP11/04

O espectrômetro de massa por quadrupolo
QMG511 possui um módulo, BUFFER BFS11, cuja função é faci-
litar a ligação do próprio espectrômetro às funções como :
processamento de dados, processos de controle, sistemas de
aquisição de dados, sistemas de controle remoto, etc. Este
armazenamento de registro de dados e funções de controle,

FIGURA III.2. - SISTEMA DE ANÁLISE



1. - Coletor
2. - Analisador de massa quadrupolo
3. - Tubo de introdução de gás
4. - Câmara de ionização
5. - Unidade de fluxo molecular
6. - Armadilha refrigerado com nitrogênio líquido
7. - Recipiente central
8. - Conexão para a linha de vácuo principal
9. - Recipiente de nitrogênio líquido
10. - Indicador de níveis
11. - Revestimento externo da armadilha

permite um diálogo conveniente entre o espectrômetro de massa e o sistema de computação. Todos os controles e ajustes do QMG511 são acessíveis através desse módulo, bem como todos os dados gerados, pelo QMG511, são avaliados numa forma digital em curto intervalo de tempo. Essa única ligação permite a construção de um sistema em circuito fechado, novo na espectrometria de massa, onde os parâmetros do espectrômetro podem ser alterados por meio de programas de controle, eliminando a influência da operação manual na qualidade dos resultados⁹⁾.

O sistema de computação, utilizado junto ao espectrômetro de massa QMG511, consiste de um mini-computador PDP11/04 da Digital Equipment Corporation (DEC) com 16K de memória, sistema de disco e um teletipo, modelo LA36.

A monitoração e o controle do QMG511 assim como a aquisição de dados pelo PDP11/04 são feitos por meio da linguagem de programação QMG-BASIC, que é uma extensão da linguagem da programação BASIC. O QMG-BASIC compreende todas as rotinas necessárias para que o QMG511 possa ser operado completamente pelo computador. Assim, dispõe-se de uma série de programas de aplicação que engloba os diferentes modos de operação requeridos especialmente para análise isotópicas de UF_6 e impurezas.

Os programas de aplicação podem ser divididos nos seguintes grupos:

A. - INTRODUÇÃO

A.1. - BTCHIN.BAS (BATCH INLET)

(BTINØ1, BTINØ2)

A.2. - ADJPIN.BAS (ADJPRESSURE, INLET)

(ADJPØ1, ADJPØ 2)

A.3. - CONTIN.BAS (CONTINUOUS INLET)

A.4. - CHNGIN.BAS (CHANGE INLET)

(CHINØ1, CHINØ2)

B. - MEDIDA

B.1. - IRATIO.BAS (ISOTOPE RATIO)

(IRATØ1, IRATØ2)

B.2. - CORRSP.BAS (CORRECTION for SIDE
PEAKS)

(CORRØ1, CORRØ2)

B.3. - CALB.BAS (CALIBRATION-MASS SPECTRA)
SPEC.BAS

C. - UTILIDADE

C.1. - CHAIN.BAS (CHAIN TO NEXT PROGRAM)

C.2. - SLMCON.BAS (SELECT MASS SPECTROMETER
CONSOLE)

- C.3. - MASSCL.BAS (MASS SCALE CALIBRATION)
- C.4. - CNDSL.N.BAS (CONDITION SAMPLE LINE)
- C.5. - IRAPAR.BAS (PARAMETERS FOR ISOTOPIC
RATIO MEASUREMENT)

Para ciclos de medidas completamente automáticos, programas especiais foram derivados dos programas originais. São os que se encontram entre parênteses na listagem acima e tem o sufixo Ø1 ou Ø2, que indica a secção 1 ou 2 do sistema de introdução. Esses programas operam numa forma cíclica sem qualquer intervenção do operador.

Normalmente, para uma análise isotópica, utiliza-se três desses programas de aplicação, a saber: um programa de introdução, por exemplo BTCHIN.BAS, e dois programas de medidas: IRATIO.BAS e CORRSP.BAS.

Será descrito, em linhas gerais, o princípio de operação de cada programa usado.

1. - BTCHIN. BAS (Batch Inlet)
(BTINØ1, BTINØ2)

BTCHIN constitui o principal programa para operação com as duas secções de introdução. O programa dispõe dos procedimentos necessários para a conexão ou troca de ampelas de amostras; para eliminar ar ou amostras já a

nalizadas, e para ajustar a pressão de amostra nos tanques de expansão até que um valor de corrente devido aos íons $^{238}\text{UF}_5^+$, medidos no espectrômetro, esteja dentro de limites estabelecidos. O efeito memória é minimizado por procedimentos de fluxos rápidos apropriados.

BTINØ1(Ø2) usado para ciclos de medidas automáticos, não permite a troca de ampolas de amostras. Remove a amostra, já analisada do tanque de expansão, recarregando-o com nova amostra da mesma ampola. Esse procedimento reduz efeitos memória originários da adsorção do material pelas superfícies do tanque de expansão.

2. - IRATIO, BAS (Isotope ratio determination)

(IRATØ1, IRATØ2)

Este programa determina a razão isotópica $R(\text{U-235}/\text{U-238})$ por meio das intensidades dos picos de número de massa 330 ($^{235}\text{UF}_5^+$) e 333 ($^{238}\text{UF}_5^+$). Calcula o valor médio e o desvio padrão de j^2 medidas de razões simples, onde j constitui o número de medidas da razão $R(\text{U-235}/\text{U-238})$ por sequência de medidas. Cada sequência é constituída de 3 ciclos de medidas. Opcionalmente, pode-se ter uma correção para a contribuição dos picos dos isótopos raros ^{234}U e ^{236}U na intensidade do pico correspondente ao isótopo ^{235}U . Essa correção não é necessária

se amostras com razões $R(U-235/U-238)$, $R(U-234/235)$ e $R(U-236/U-235)$ similares são comparadas.

O íon a ser analisado, deve ser estável o suficiente para evitar erros em medidas sequenciais da intensidade de um pico. Os resultados são corrigidos para uma intensidade constante e no caso de instabilidades indevidas os resultados são rejeitados.

Um ciclo de medidas consiste das seguintes etapas:

a) determinação do número de massa exato do pico 333;

b) medida da intensidade da linha de base no número de massa 237, após 10 segundos. Intensidade média por ciclo = $\bar{z}_1(i)$;

c) medida da intensidade do pico em 330, após 3 segundos. Intensidade média por ciclo = $\bar{z}_2(i)$, e

d) medida da intensidade do pico em 333, após 3 segundos. Intensidade média por ciclo = $\bar{z}_3(i)$.

Um ciclo requer cerca de 35 segundos. $\bar{z}_1(i)$, $\bar{z}_2(i)$ e $\bar{z}_3(i)$ são médias aritméticas de 450 medidas simples consecutivas, equivalentes a uma integração, por pico, de 2 segundos.

Esses valores estão sujeitos a uma flutuação devido a instabilidades das intensidades dos picos. Esta flutuação é calculada pela seguinte relação:

$$\bar{z}_3 = \frac{\bar{z}_3(i) - \bar{z}_3(i-1)}{T(i) + T(i-1)} \cdot T(i-1)$$

onde: $T(i)$ e $T(i-1)$ são os tempos de correção para intensidades constantes e $\bar{z}_3(i-1)$ é a média aritmética de 450 medidas simples da intensidade do pico 333, no ciclo de medidas anterior

Assim, a razão isotópica corrigida é dada pela relação:

$$R \frac{U-235}{U-238} = \frac{\bar{z}_2 - \bar{z}_1}{\bar{z}_3 - \bar{z}_1} \times 100 = R_i$$

sendo: $\bar{z}_1 = \bar{z}_1(i)$

$\bar{z}_2 = \bar{z}_2(i)$

A programação do IRATIO.BAS inclui, além das determinações de razões isotópicas, um tratamento matemático das medidas efetuadas, determinando a validade das mesmas.

O seguinte tratamento matemático é efetuado: após uma sequência de 3 ciclos de medidas, calcula-se a razão média da sequência, o desvio médio padrão e o desvio padrão relativo. Matematicamente temos:

$$R_j = \sum_{i=1}^3 \frac{R_i}{3}$$

$$S_j^2 = \frac{1}{i-1} \sum_{i=1}^3 (R_j - R_i)^2$$

$$S_{jrel} = \frac{S_j}{R_j} \times 100$$

Analogamente, após 3 sequências teremos:

$$R_n = \sum_{j=1}^3 \frac{R_j}{3}$$

$$S_n^2 = \frac{1}{j-1} \sum_{j=1}^3 (R_n - R_j)^2$$

$$S_{nrel} = \frac{S_n}{R_n} \times 100$$

Os números de ciclos e sequências utilizados neste trabalho são os mesmos e iguais a 3.

3. - CORRSP.BAS (Correction for side peak contribution)
(CORRØ1, CORRØ2)

A correção da razão isotópica R (U-235/U-238) devido a contribuição dos isótopos raros ^{234}U ($\underline{p_i}$)

co 329) e ^{236}U (pico 331) na intensidade do pico 330 (^{235}U) é feita por este programa, que determina um fator de correção.

O programa determina as razões entre os picos $R(329/330)$ e $R(331/330)$ que são idênticos as razões isotópicas $R(\text{U-234}/\text{U-235})$ e $R(\text{U-236}/\text{U-235})$, respectivamente, através das quais o fator de correção é determinado. A precisão desta determinação é alta, suficientemente, para os propósitos do programa não sendo, portanto, incluído nenhum tratamento estatístico de dados.

Assim, são definidos nos programas:

$$R \left(\frac{329}{330} \right) = \frac{Z_n(1)}{Z_n(2)} \times 100 \quad (\%)$$

$$R \left(\frac{331}{330} \right) = \frac{Z_n(3)}{Z_n(2)} \times 100 \quad (\%)$$

Intensidade do número de massa 333-1

$$333 - 1 = \frac{Z_n(4)}{Z_n(5)} \times 100 \quad (\% \text{ do pico } 333)$$

Intensidade do número de massa 333+1

$$333+1 = \frac{Z_n(6)}{Z_n(5)} \times 100 \quad (\% \text{ do pico } 333)$$

onde: $z_n(1)$ = intensidade do número de massa 329, por grupo de sequências (3 sequências),
 $z_n(2)$ = intensidade do número de massa 330, por grupo de sequências,
 $z_n(3)$ = intensidade do número de massa 331, por grupo de sequências,
 $z_n(4)$ = intensidade do número de massa 332, por grupo de sequências,
 $z_n(5)$ = intensidade do número de massa 333, por grupo de sequências, e
 $z_n(6)$ = intensidade do número de massa 334, por grupo de sequências.

As contribuições são calculadas pelas seguintes relações:

contribuição do pico 331 no pico 330

$$330 = z_6 = \frac{z_n(1)}{z_n(2)} \times \frac{z_n(6)}{z_n(5)}$$

contribuição do pico 329 no pico 330

$$330 = z_7 = \frac{z_n(3)}{z_n(2)} \times \frac{z_n(4)}{z_n(5)}$$

O fator de correção será dado por:

$$\text{fator de correção} = x = \frac{1}{1 + z_6 + z_7}$$

A determinação dos números de massa exatos e a medida das intensidades por integração são feitas de maneira similar ao programa IRATIO.

O exemplo a seguir, mostra a execução sequencial dos programas citados, com os comandos utilizados na medida.

Execução dos Programas:

OLD "BTCHIN"

READY

RUN

BATCH SAMPLE REPLACEMENT

SELECT SECTION 1 OR 2? 1

CLOSE SAMPLE VALVE - TYPE Y? Y

AMPOLE TO BE REPLACED? (Y OR N)? N

OPEN SAMPLE VALVE? Y

(NO PRESSURE INDICATION?)

TANK 1: .3132TORR

NEXT PROGRAM? - TYPE 'Y', '<CR>' OR 'END'

CORRSP ?Y

CORR. FOR SIDE PEAKS

RESOL.50: PEAK RATIO R (329/330): .763661%

R (331/330): .0397609%

RESOL.40: INTENSITY AT 333-1: . 266359% OF PEAK 333
333+1: 6.65339%

CORRECTION FACTOR: .999491

ISOTOPE RATIO

MAG: x 100

ISOTOPE RATIO:R(235/238) STANDARD DEVIATION .PEAK 333(V)

| R (%) | R(MEAN) (%) | +/- S | S/R | INTENSITY |
|----------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| . 732634 | | | | |
| . 732011 | | | | |
| . 731628 | | | | |
| | . 732091 | 5.07800E-04 | 6.93630E-04 | 8.63818 |
| . 732046 | | | | |
| . 731859 | | | | |
| . 731813 | | | | |
| | . 731906 | 1.23817E-04 | 1.69171E-04 | 8.50224 |
| . 730956 | | | | |
| . 73052 | | | | |
| . 731146 | | | | |
| | . 730874 | 3.20894E-04 | 4.39056E-04 | 8.39251 |

MEAN OF 3 RUNS

. 731624 6.55993E-04 8.96626E-04 8.51097

CORR. FOR SIDE PEAKS

R(MEAN) (%) = .731251

Nesse exemplo, o programa utilizado para a introdução do gás no tanque de expansão foi o BTCHIN

porém, todos os programas de introdução podem ser utilizados indiscriminadamente. Exceção é feita para o programa CONTIN.BAS utilizado somente para introdução contínua.

A Figura III.3. mostra graficamente as etapas de uma análise isotópica de UF_6 .

Ainda entre os programas de medidas, temos o programa CALB-SPEC através do qual, podemos efetuar uma análise de impurezas de uma amostra de UF_6 . Este programa fornece uma listagem das massas de todas as espécies iônicas formadas, bem como as intensidades de correntes iônicas correspondentes e a intensidade relativa de cada pico, comparado ao pico de maior intensidade (pico base). Como opção, tem-se ainda, diferentes modos de normalização dos resultados. No exemplo a seguir, podemos observar uma listagem com todas as opções de normalizações possíveis:

Execução do programa SPEC.BAS

```
PROGRAM SPEC.BAS
CHANGE CONSOLE PARAMETERS (Y OR N)? N
TO START SCAN HIT < CR > KEY ?
NUMBER OF PEAKS                38
TABLE                          ?Y
STANDARD FORMAT                 ? N
M/E                             ? Y
EL. CURR.                       ? Y
```

REL.INT. TO BASE PEAK ? Y
 REL.INT. TO M/E ? Y
 M/E = ? 119
 REL.INT. TO TOTAL ION CURRENT ? Y

TIME 45:15:26

| M/E | BL.CURR. | REL.IN. TO BASE PEAK | REL.INT. TO M/E | REL.INT. TO TIC. |
|-------|-------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
| 13.9 | 1.21000E-12 | .2 | 1.1 | .073 |
| 15.9 | 1.17000E-12 | .2 | 1 | .07 |
| 18.9 | 3.49000E-12 | .6 | 3.2 | .21 |
| 19.9 | 6.60000E-13 | .1 | .6 | .039 |
| 28 | 1.16000E-11 | 2 | 10.8 | .701 |
| 31.9 | 5.52000E-12 | .9 | 5.1 | .333 |
| 39.8 | 3.80000E-13 | 0 | .3 | .022 |
| 43.8 | 2.70000E-13 | 0 | .2 | .016 |
| 47.5 | 3.20000E-13 | 0 | .2 | .019 |
| 59.5 | 3.41000E-12 | .5 | 3.1 | .206 |
| 79.3 | 2.44000E-11 | 4.2 | 22.8 | 1.474 |
| 85.7 | 4.46000E-12 | .7 | 4.1 | .269 |
| 92 | 2.27000E-12 | .3 | 2.1 | .137 |
| 98.4 | 5.90000E-13 | .1 | .5 | .035 |
| 117.6 | 8.20000E-13 | .1 | .7 | .049 |
| 119.1 | 1.07000E-10 | 18.5 | 100 | 6.466 |

| | | | | |
|-------|-------------|------|-------|--------|
| 127.1 | 6.50000E-13 | .1 | .6 | .039 |
| 128.6 | 8.34000E-11 | 14.4 | 77.9 | 5.04 |
| 136.4 | 4.60000E-13 | 0 | .4 | .027 |
| 138.1 | 5.92000E-11 | 10.2 | 55.3 | 3.577 |
| 146.1 | 4.60000E-13 | 0 | .4 | .027 |
| 147.7 | 6.07000E-11 | 10.5 | 56.7 | 3.668 |
| 155.7 | 3.90000E-13 | 0 | .3 | .023 |
| 157.2 | 4.84000E-11 | 8.3 | 45.2 | 2.924 |
| 166.8 | 2.50000E-13 | 0 | .2 | .015 |
| 235.2 | 5.50000E-13 | 0 | .5 | .033 |
| 238.2 | 7.05000E-11 | 12.1 | 65.8 | 4.26 |
| 254.2 | 8.00000E-13 | .1 | .7 | .048 |
| 257.1 | 1.05000E-10 | 18.1 | 98.1 | 6.345 |
| 273.1 | 1.28000E-12 | .2 | 1.1 | .077 |
| 276.1 | 1.69000E-10 | 29.2 | 157.9 | 10.213 |
| 292.1 | 1.10000E-12 | .1 | 1 | .066 |
| 295.1 | 1.43000E-10 | 24.7 | 133.6 | 8.641 |
| 311.1 | 1.16000E-12 | .2 | 1 | .07 |
| 314 | 1.54000E-10 | 26.6 | 143.9 | 9.306 |
| 330 | 4.23000E-12 | .7 | 3.9 | .255 |
| 333 | 5.78000E-10 | 100 | 540.1 | 34.929 |
| 351.9 | 4.65000E-12 | .8 | 4.3 | .281 |

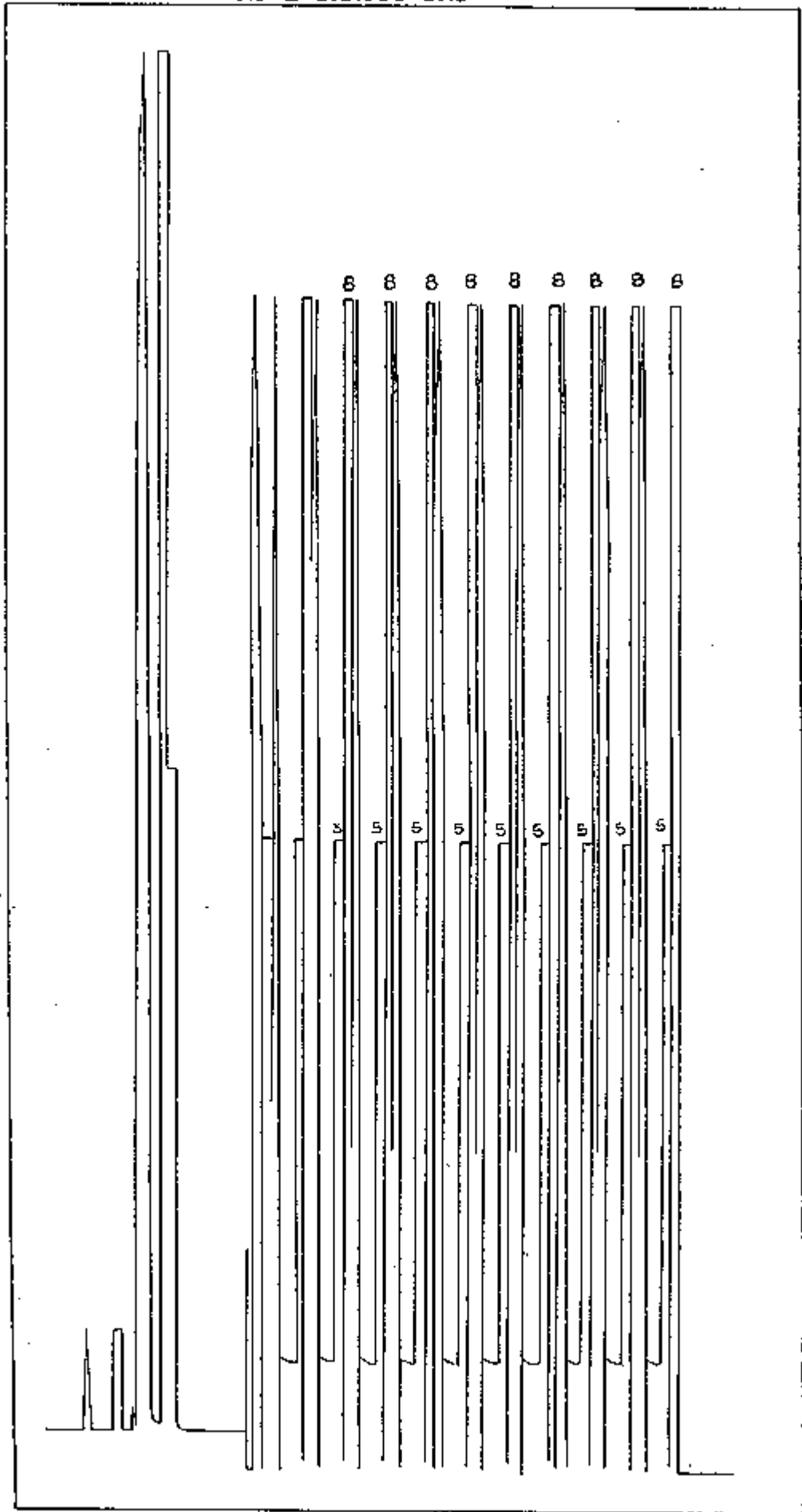
TABLE ? N

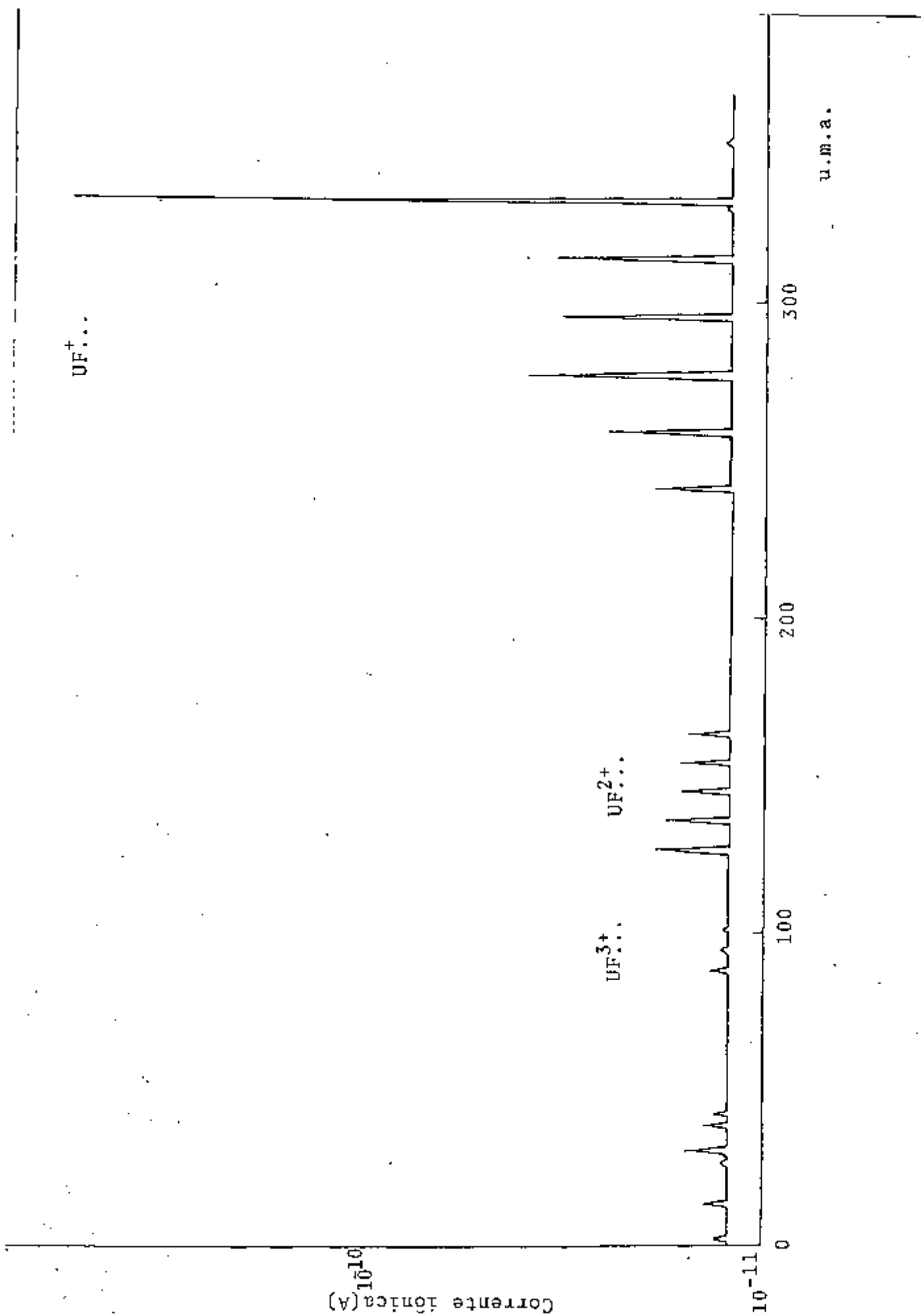
PLOT ? N

NEXT SCAN ? N

EM UF₆ REALIZADA COM OS PROGRAMAS CORRSP-
BAS E IRATIO-BAS

Intensidade iônica (A)





CALIBRATION ? N

READY

O espectro total de uma amostra de UF_6 , fornecido por este programa de medida, pode ser observado na Figura III.4.

Os princípios de operação dos programas de aplicação restantes, poderão ser vistos no Ap.II.

III.2. - PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS

III.2.1. - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO.

Para a análise de composição isotópica, pela técnica de espectrometria de massa por impacto de elétrons os compostos de urânio devem ser preparados ou convertidos na forma de UF_6 .

Existem vários métodos válidos para esta conversão (11,15), porém, de modo geral, estes métodos recaem em dois métodos gerais de preparação: reações de desproporcionamento e reações que necessitam, de alguma forma, do uso de fluor.

Neste trabalho, o método utilizado envolve

a fluoração do óxido de urânio (U_3O_8) com o agente fluo-
rante trifluoreto de cobalto^{12,20,25)}. O óxido normalmente obtido
da calcinação do diuranato de amônio a $900^{\circ}C$, é mais sa-
tisfatório para a fluoração em comparação com o UO_3 , que
contém mais impurezas voláteis¹³⁾, uma vez que o diura-
nato de amônio é aquecido a uma temperatura menor ($300^{\circ}C$)
para sua obtenção. O UO_3 apresenta, ainda, uma instabili-
dade acima de $450^{\circ}C$ decompondo-se e dando U_3O_8 .²⁷⁾ Esta
decomposição resulta numa desvantagem na fluoração onde
uma temperatura de $500^{\circ}C$ é empregada.

A preparação do UF_6 com agentes fluorantes
derivados de halogênios, como o BrF_3 , também pode ser rea-
lizada, porém, este método em particular, apresenta algu-
mas dificuldades na purificação do UF_6 dos compostos de
bromo que, por sua vez, dificultam as análises isotópicas
de UF_6 .²⁸⁾

III.2.1.1. - EQUIPAMENTO

A unidade usada para a conversão consiste
de uma linha de alto vácuo construída de aço com cinco
saídas de tal modo que até cinco amostras de UF_6 podem
ser processadas simultaneamente. Uma bomba de vácuo rota-
tiva da Edwards, modelo EW20, em série com uma armadilha

de nitrogênio líquido, é utilizada para a exaustão da unidade de preparação de UF_6 até um vácuo de aproximadamente 20μ .

A reação ocorre em um reator ligado ao tubo de coleta, ambos constituídos com tubos pyrex, cujas dimensões são vistas na Figura III.5.

Reatores de pyrex, assim dimensionados, são introduzidos em elementos de aquecimento onde tem-se um controle automático de temperatura.

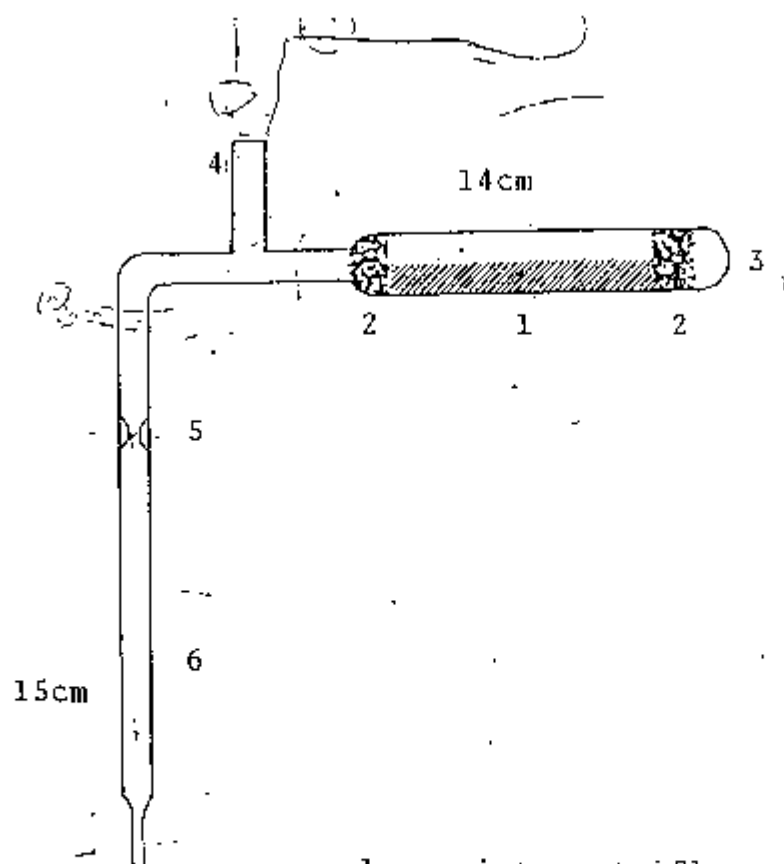
Os elementos de aquecimento são constituídos de 5 tubos de aço Kanthal A_1 (liga de CrAlFeCo de Aços Kanthal Ltda) ligados em série por barras de cobre e alimentados eletricamente por um transformador de 110 volts com saída de até 500 à 5 volts.

A temperatura, controlada por um controlador automático de temperatura, para intervalo de 0 a $600^\circ C$, é medida por um termopar de Fe-Constantã.

III.2.1.2. - REAGENTES

Os reagentes utilizados na conversão são:

a) Trifluoreto de cobalto: é importante que o trifluoreto de cobalto contenha um teor de fluor próximo a 100%. Por ser higroscópico, deve ser mantido isolado do



1. - mistura trifluoreto de cobalto-
óxido de urânio (U_3O_8)
2. - lã de vidro
3. - extremidade selada após a intro-
dução da amostra
4. - conexão para o sistema de vácuo
5. - constrição
6. - tubo de coleta

vapor de água presente na atmosfera, evitando-se assim, sua decomposição.

Utilizou-se para a reação o trifluoreto de cobalto da Research organic/inorganic chemical corp. com um teor de 98% de fluor.

b) Óxido de urânio: em todas as amostras preparadas, o óxido de urânio foi aquecido a 900°C por 1 hora em um cadinho aberto, e resfriado em um dissecador. Este procedimento resulta numa estequiometria do U_3O_8 reprodutível, independente do histórico do material inicial.¹⁰⁾

c) Mistura gelo-seco-álcool etílico: a mistura é preparada misturando-se gelo seco pulverizado e álcool etílico até que uma pasta levemente consistente se ja formada. A mistura assim preparada tem uma temperatura aproximada de -80°C e é utilizada para a purificação do UF_6 por destilação fracionada.

III.2.1.3. - PREPARAÇÃO DO SISTEMA PARA A FLUORAÇÃO

A preparação do sistema para a fluoração consiste, basicamente, da operação inicial da unidade de conversão e da preparação da mistura reagente a ser colocada no reator de pyrex.

As etapas para o procedimento da operação inicial da unidade de conversão são:

a) Conectar a armadilha de nitrogênio líquido ao sistema de vácuo,

b) Iniciar o funcionamento da bomba mecânica;

c) Adaptar os reatores de pyrex às válvulas de alto vácuo na linha principal com tubos de nalgon (tubos de PVC da Nalgere). Os reatores foram previamente descontaminados com uma solução nítrica, lavados com água destilada repetidas vezes, e secados a uma temperatura aproximada de 120°C .

d) Ligar o indicador de pressão,

e) Testar vazamentos com um teste tipo spark;

f) Aquecer levemente com um maçarico os reatores de pyrex em todas suas extensões. Esta etapa, visa, principalmente, a eliminação da umidade adsorvida nas paredes internas dos reatores.

Após estas etapas, os reatores são desconectados e transferidos para uma "glove box" adaptada para a preparação de mistura reagente e para o carregamento dos reatores em atmosfera de argônio, a uma percentagem de umidade relativa média de 15% mantida por meio do agente desidratante P_2O_5 , cuja eficiência é da ordem de 2,5mg de água residual por litro de gás a 25°C .

A utilização da glove box é necessária tendo em vista que o trifluoreto de cobalto sofre decomposição em presença de vapor de água presente na atmosfera, com formação de HF, adquirindo uma coloração marron-escura inadequada para a conversão.²⁹⁾

A mistura é preparada individualmente para cada amostra de U_2O_8 a ser convertida, da seguinte forma:

a) Homogeneizar 0,5g de U_3O_8 , previamente aquecido e resfriado; com aproximadamente 2,5g de CoF_3 em um cadinho de porcelana,

b) Colocar uma pequena quantidade de lã de vidro no interior da câmara de conversão, previamente testada contra vazamentos, fixando-a com uma baqueta,

c) Transferir a mistura para a câmara de conversão seguida de outra porção de lã de vidro,

d) Conectar novamente o reator ao sistema de vácuo a selar a extremidade aberta, por onde foi introduzida a mistura. Antes da selagem, coloca-se um frasco térmico com nitrogênio líquido ao redor da armadilha criogênica do sistema de exaustão,

e) Após a selagem, é necessário novo teste de vazamento no reator, e

f) Introduzir a câmara de conversão em um dos elementos do forno.

Após esses procedimentos, inicia-se a reação de conversão do óxido de urânio em UF_6 .

III.2.1.4. - FLUORAÇÃO DO ÓXIDO DE URÂNIO

Em seguida ã introdução de todas as amostras a serem convertidas nos elementos de aquecimento, dá-se início ã etapa de pré-aquecimento das amostras, visando principalmente a remoção de gases residuais, água e HF presentes no vidro e na mistura reagente até um nível que não possam interferir na reação.

As amostras são desgaseificadas por aproximadamente 35 minutos antes da fluoração.

A etapa da desgaseificação tem início com a elevação da temperatura nos elementos do forno ajustada, primeiramente, em 100°C e mantida por 10 minutos, seguida de outro ajuste em 200°C conservado pelo mesmo intervalo de tempo. Finalmente eleva-se a temperatura para 300°C que é mantida por 15 minutos e após os quais a região exposta do reator de vidro é aquecida levemente a fim de expulsar as impurezas para a armadilha de nitrogênio líquido, onde ficam retidas. Este procedimento é iniciado a uma indicação de pressão menor que 50 μ , e devido a volatilização das impurezas, é terminada a uma pressão menor que 150 μ , necessária para iniciar a fluoração.

Após o período de desgaseificação, as válvulas de alto vácuo são fechadas e a temperatura é elevada para 500°C. Neste ponto, imerge-se aproximadamente me-

tade de cada tubo de coleta, abaixo da constrição, em frascos contendo nitrogênio líquido.

Numerosos cristais de UF_6 serão coletados acima do nível de nitrogênio líquido, sendo necessário que os frascos refrigerantes sejam deslocados de 1/4 do tamanho do tubo para baixo, e os 3/4 restantes sejam aquecidos levemente. Esta ação fará com que os cristais se dirijam para baixo, e os frascos refrigerantes deverão ser recolocados nas posições iniciais.

Tem-se uma conversão completa após um intervalo aproximado de 20 a 30 minutos de coleta.

Após a conversão, o forno é desligado e os tubos de reação são resfriados mantendo-se os frascos de nitrogênio líquido nas posições de coleta. Em seguida, as válvulas de vácuo são abertas lentamente, eliminando os gases não retidos na região refrigerada, e são novamente fechados.

O hexafluoreto de urânio obtido após esses procedimentos não pode ser considerado puro pois, existe uma probabilidade de ocorrência de três reações concorrentes, durante a conversão, a saber:⁷⁾:

- a) reação do fluor com o óxido,
- b) reação do fluor com o vidro aquecido do reator, e
- c) reação do hexafluoreto de urânio com o vidro.

Assim, são feitas purificações das amostras produzidas, pelo processo da destilação fracionada, com os reatores, ainda, conectados ao sistema de vácuo.

As destilações das amostras são feitas trocando-se os frascos de nitrogênio líquido por frascos contendo uma mistura de gelo seco e álcool etílico. Abrindo-se lentamente as válvulas de vácuo as impurezas voláteis na temperatura da mistura (aproximadamente - 80°C), contidas nas amostras são eliminadas. A esta temperatura, a pressão de vapor do UF_6 é da ordem de 10^{-3} Torr, por conseguinte, o tempo de bombeamento deve ser pequeno a fim de se evitar perda de material. Desta forma, à uma indicação de pressão menor que 20 μ , as válvulas são novamente fechadas, e os tubos de coleta são selados na constrição.

Amostras assim processadas permanecem estáveis por longo intervalo de tempo, mesmo em contato com o pyrex, indicando a ausência de água e HF pois, ambos os materiais poderiam iniciar uma reação em cadeia, decompondo completamente as amostras.

Após a adaptação de um tubo de nalgon, de aproximadamente 5cm de comprimento, nas extremidades dos tubos de coleta, as amostras estão prontas para serem conectadas ao espectrômetro de massa.

III.3. - PROCEDIMENTO ANALÍTICO

III.3.1. - TRANSFERÊNCIA E DESCASEIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Concluídos os procedimentos de preparação de amostra, o tubo contendo o UF_6 é ligado ao sistema de introdução do espectrômetro de massa por um tubo de nalgon.

Antes da admissão do gás no espectrômetro, é feita uma transferência do mesmo, do tubo de pyrex para uma ampola de aço inox. Esta transferência ocorre através de um sistema de aço, com formato de um T, onde a parte alongada é conectada ao sistema de introdução. Tanto a ampola como o tubo de pyrex são ligados ao "T" por meio de válvulas de alto vácuo.

O diâmetro dos tubos empregados para a fabricação do sistema de transferência e das ampolas é de 1/4 de polegada coincidindo com o diâmetro requerido para ligação com a válvula de vácuo usada. No caso do tubo de pyrex, o tubo de nalgon serve como junção entre aquele e um outro tubo de aço inox, de mesmo diâmetro, por onde será feita a ligação. A necessidade deste novo tubo de aço inox, com aproximadamente 5cm de comprimento, é devida ao fato do tubo de PVC não servir para unir o tubo

de amostra à válvula.

Terminada a operação inicial para a transferência, com as válvulas das ampolas abertas e sem quebrar a extremidade do tubo de amostra, evacua-se todo sistema de introdução, inclusive os tanques de expansão.

À uma indicação de pressão da ordem de 10^{-7} Torr, pelo sistema de vácuo da sub-unidade de introdução, as válvulas pneumáticas são fechadas isolando o sistema de transferência do espectrômetro de massa.

A transferência tem início após a colocação de um frasco de nitrogênio líquido ao redor da ampola de aço e da quebra da extremidade delgada da ampola de pyrex. Com este gradiente de temperatura a amostra é transferida do tubo de pyrex para a ampola de aço, o que pode ser observado visualmente.

Em seguida à transferência total, a válvula da ampola de vidro é fechada e os gases residuais são removidos, bombeando-se a ampola de aço inox refrigerada com nitrogênio líquido.

Com o propósito de assegurar a ausência de HF, aquece-se a amostra à temperatura de -80°C , processando-se novamente a destilação fracionada.

III.3.2. - MEDIDA DOS ÍONS

Em continuidade à etapa de transferência de amostra, o procedimento de análise é iniciado com a admissão do gás no espectrômetro de massa.

Como toda operação do espectrômetro de massa QMG511 é feita automaticamente, a válvula da ampola permanece aberta enquanto a análise está sendo processada, tendo-se o cuidado de evitar condensação de amostra no tubo de conexão mantendo-se sua temperatura levemente mais alta que a da ampola. Esta diferença de temperatura pode ser conseguida, por exemplo, resfriando-se a ampola com uma mistura de gelo e água.

Por meio de operações de introdução, pró - prias do espectrômetro, o fluxo de amostra na fonte iônica é ajustado até que a corrente iônica esteja dentro dos limites adequados. A intensidade iônica mínima para a indicação de ausência de UF_6 é de 0,5V, e é observada através da mensagem "No UF_6 ".

No caso de se obter essa mensagem após um ciclo de introdução, o ajuste de pressão é feito automaticamente com novos ciclos até que a intensidade iônica atinja o intervalo entre o limite de tolerância mínimo e máximo, isto é, de 7,6 a 7,8V. Se após 20 ciclos de introdução, o limite mínimo não for atingido, tem-se a mensa -

gem "NOT ENOUGH SAMPLE?".

A intensidade da corrente iônica é medida varrendo-se o intervalo de massa de 331,32 a 334,32 com a velocidade de 1 segundo por unidade de massa.

Uma vez terminada a etapa de introdução de gás, um novo comando é dado ao computador introduzindo os programas de correção de picos: CORRSP.BAS e o de medidas IRATIO.BAS, já descritos no item III.1.2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

As análises isotópicas do hexafluoreto de urânio foram executadas, segundo o procedimento químico-analítico descrito, registrando-se para cada amostra, vinte grupos de três sequências de medidas isotópicas para as quais foram determinadas a precisão e exatidão.

IV.1. - RESULTADOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS U-235/U-238 EM AMOSTRAS DE URÂNIO NATURAL

Amostras de urânio natural foram preparadas e analisadas conforme os procedimentos de análise es-

tabelecidos.

Os resultados obtidos destas análises são apresentados nas Tabelas IV.1., IV.2. e IV.3 que mostram as razões U-235/U-238 para cada grupo de sequências de medidas com os desvios médios padrão respectivos, correspondentes a 9 ciclos de medidas realizadas em cada grupo. São apresentados, ainda, os fatores de correção para os isótopos raros U-234 e U-236, e as razões U-235/U-238 corrigidas por estes fatores.

Assim, temos uma variância para cada grupo de três sequências com 9 ciclos, e uma variância referente aos vários grupos de sequências feitas da mesma ampola.

A comparação entre as duas variâncias, pelo teste F , nos dará uma indicação de suas igualdades estatísticas, o que permitirá a avaliação da variância total para cada ampola, considerada neste trabalho como variância interna (Sin).

Para amostra 1 temos então:

\bar{S}_1 = variância média para os grupos de sequências.

S_2 = variância entre os diferentes grupos de 3 sequências.

$$\bar{S}_1^2 = 4.2850087 \times 10^{-8}$$

$$S_2^2 = 3.3411697 \times 10^{-8}$$

$$F_{\text{exp}} = 1,28 \quad F_{0,95}(\infty, 19) = 1,88$$

Como $F_{\text{tab}} > F_{\text{exp}}$,

$$S_{\text{in}}^2 = \frac{1/j \sum S_{1j}^2 + S_2^2}{2}$$

$$S_{\text{in}}^2 = 3.8130892 \times 10^{-8}$$

Na figura IV.1. estão representados os desvios das razões isotópicas da Tabela IV.1. em relação ao valor médio. As barras de erro indicam os desvios médios padrão dos grupos de sequências, recalculados para $\sigma/3$.

Analogamente para amostra 2, temos:

\bar{S}_1 = variância média para os grupos de sequências.

S_2 = variância entre os diferentes grupos de 3 sequências

$$\bar{S}_1^2 = 7.8751816 \times 10^{-8}$$

$$S_2^2 = 9.0968505 \times 10^{-9}$$

$$F_{\text{exp}} = 8.66$$

$$F_{0,95}(\infty, 19) = 1,88$$

Como $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$,

$$S_{\text{in}}^2 = \frac{1}{j} \sum S_{1j}^2 + S_2^2$$

$$S_{\text{in}}^2 = 8.7848667 \times 10^{-8}$$

Na Figura IV.2. estão representados os des

vios das razões isotópicas da Tabela IV.2. em relação ao valor médio. As barras de erro indicam os desvios médios padrão dos grupos de sequências recalculados para $\sigma/3$.

Da mesma forma, para amostra 3, temos:

S_1 = variância média dos grupos de 3 sequências.

S_2 = variância entre os diferentes grupos de 3 sequências

$$S_1^2 = 1.623841 \times 10^{-8}$$

$$S_2^2 = 4.3882900 \times 10^{-9}$$

$$F_{\text{exp}} = 3,76$$

$$F_{0,95} (\infty, 19) = 1,88$$

Como $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$,

$$\text{Sin}^2 = 2.0626709 \times 10^{-8}$$

$$\text{Sin}^2 = \frac{1}{j} \sum S_{1j}^2 + S_2^2$$

Na Figura IV.3. estão representados os desvios das razões isotópicas da Tabela IV.3. em relação ao valor médio. As barras de erro indicam os desvios médios padrão dos grupos de sequências recalculados para $\sigma/3$.

Na Tabela IV.4. são dados os valores obtidos para \bar{R}_j (U-235/U-238) e Sin^2 para cada amostra.

TABELA IV.4. - VALORES DE \bar{R}_j E VARIÂNCIA INTERNA DAS MEDI-
DAS ISOTÓPICAS U-235/U-238 EM AMOSTRAS DE
URÂNIO NATURAL

| AMOSTRA | \bar{R}_j (%) | $S_{in}^2 \times 10^{-8}$ |
|---------|-----------------|---------------------------|
| 01 | 0.723393 | 3.8130892 |
| 02 | 0.721927 | 8.7848667 |
| 03 | 0.723766 | 2.0626709 |

IV.2. - DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO TOTAL DAS MEDIDAS ISOTÓ-
PICAS DE U-235/U-238 EM AMOSTRAS DE URÂNIO NATU-
RAL

Através da comparação da igualdade estatís-
tica entre a variância interna e externa pelo teste F , a
precisão total das medidas pode ser determinada.

Os graus de liberdade do sistema são dados
por $(n-1)$ para a variância externa e $nj(i-1)$ para a va-
riância interna média pois temos n amostras com j grupos
de sequências realizadas com i ciclos por grupo de sequên-
cia. Desta forma, para um nível de confiabilidade de
95% e $nj(i-1) = 480$, o valor de F tabelado é:

$$F_{0,95}(2,00) = 3,00.$$

O valor de F experimental é obtido pela relação:

$$F_{\text{exp}} = \frac{\text{Sex}^2}{\text{Sin}^{-2}}$$

onde

$$\text{Sin}^{-2} = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{\text{Sin}}{\sqrt{j}} \right)^2$$

$$\text{Sin}^{-2} = 2,4434378 \times 10^{-9}$$

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

$$\text{Sex}^2 = 9,4503433 \times 10^{-7}$$

Substituindo, temos:

$$F_{\text{exp}} = 386,76$$

Portanto, $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$ indicando a desigualdade estatística entre as variâncias

Neste caso, o desvio padrão será dado pela soma das variâncias:

$$\sigma_t^2 = \text{Sin}^{-2} + \text{Sex}^2$$

$$\sigma_t^2 = 9,4747777 \times 10^{-7}$$

$$\sigma_t = 9,7338470 \times 10^{-4}$$

TABELA IV.1. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 1 DE UF₆
(URÂNIO NATURAL)

| Nº de grupos de 3 sequências | fator de correção (f) | R $\left(\frac{U-235}{U-238}\right)$ (%) | $\sigma \times 10^{-3}$ | R $\left(\frac{U-235}{U-238}\right) \times f$ (%) |
|------------------------------|-----------------------|--|-------------------------|---|
| 01 | 0.999949 | 0.724522 | 0.035929 | 0.724485 |
| 02 | 0.999969 | 0.724404 | 0.106573 | 0.724281 |
| 03 | 0.999943 | 0.724185 | 0.271601 | 0.724143 |
| 04 | 0.999956 | 0.724180 | 0.114106 | 0.724148 |
| 05 | 0.999950 | 0.723764 | 0.307097 | 0.723728 |
| 06 | 0.999959 | 0.722573 | 0.566302 | 0.722543 |
| 07 | 0.999960 | 0.723529 | 0.326226 | 0.723500 |
| 08 | 0.999952 | 0.722948 | 0.370046 | 0.722913 |
| 09 | 0.999948 | 0.722783 | 0.213172 | 0.722745 |
| 10 | 0.999949 | 0.723239 | 0.909370 | 0.723202 |
| 11 | 0.999963 | 0.722645 | 0.114134 | 0.722618 |
| 12 | 0.999960 | 0.722164 | 0.487419 | 0.722135 |
| 13 | 0.999962 | 0.722153 | 0.445734 | 0.722125 |
| 14 | 0.999964 | 0.722144 | 0.163554 | 0.722118 |
| 15 | 0.999965 | 0.724304 | 1.862570 | 0.724279 |
| 16 | 0.999963 | 0.724179 | 0.291755 | 0.724152 |
| 17 | 0.999967 | 0.724268 | 0.583643 | 0.724244 |
| 18 | 0.999970 | 0.723761 | 0.661111 | 0.723739 |
| 19 | 0.999966 | 0.723691 | 0.750820 | 0.723667 |
| 20 | 0.999958 | 0.723017 | 0.753281 | 0.722986 |

$$R \left(\frac{U-235}{U-238} \right) = (0,723393 \pm 0,000183)\%$$

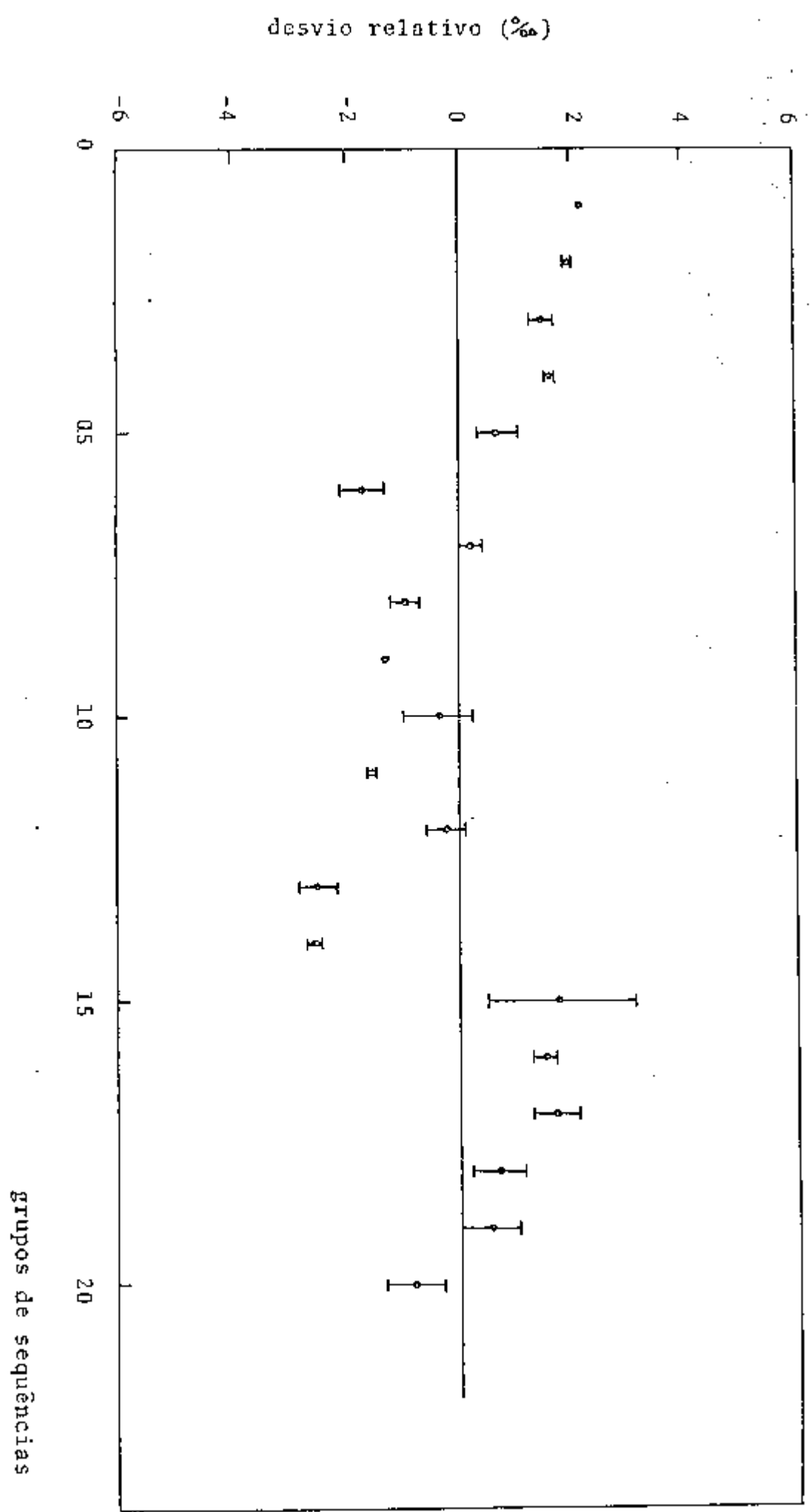


TABELA IV.2. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 2 DE UF₆
(URÂNIO NATURAL)

| Nº de gru pos de 3 seqüências | fator de correção | R _($\frac{U-235}{U-238}$) (%) | $\sigma \times 10^{-3}$ | R _{($\frac{U-235}{U-238}$)xf} (%) |
|-------------------------------------|----------------------|---|-------------------------|---|
| 01 | 0.999945 | 0.722195 | 0.258404 | 0.722155 |
| 02 | 0.999936 | 0.722503 | 0.411513 | 0.722457 |
| 03 | 0.999931 | 0.722240 | 0.787334 | 0.722190 |
| 04 | 0.999929 | 0.722177 | 0.192250 | 0.722126 |
| 05 | 0.999902 | 0.722285 | 0.493908 | 0.722215 |
| 06 | 0.999883 | 0.722430 | 0.804811 | 0.722345 |
| 07 | 0.999865 | 0.722571 | 1.003480 | 0.722474 |
| 08 | 0.999897 | 0.722369 | 0.259098 | 0.722295 |
| 09 | 0.999884 | 0.722056 | 0.360878 | 0.721972 |
| 10 | 0.999890 | 0.721759 | 0.964711 | 0.721679 |
| 11 | 0.999844 | 0.721343 | 1.412340 | 0.721230 |
| 12 | 0.999919 | 0.721776 | 0.552097 | 0.721718 |
| 13 | 0.999864 | 0.721478 | 0.599467 | 0.721380 |
| 14 | 0.999886 | 0.722420 | 0.303822 | 0.722338 |
| 15 | 0.999863 | 0.721449 | 1.003510 | 0.721350 |
| 16 | 0.999879 | 0.721079 | 0.347259 | 0.721079 |
| 17 | 0.999879 | 0.721934 | 1.031040 | 0.721846 |
| 18 | 0.999871 | 0.722079 | 1.551200 | 0.721986 |
| 19 | 0.999847 | 0.722273 | 1.405380 | 0.722162 |
| 20 | 0.999836 | 0.721665 | 0.828871 | 0.721547 |

$$\bar{R} \left(\frac{U-235}{U-238} \right) = (0,721927 \pm 0,000091)\%$$

FIGURA IV.2. - DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA 2 EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO

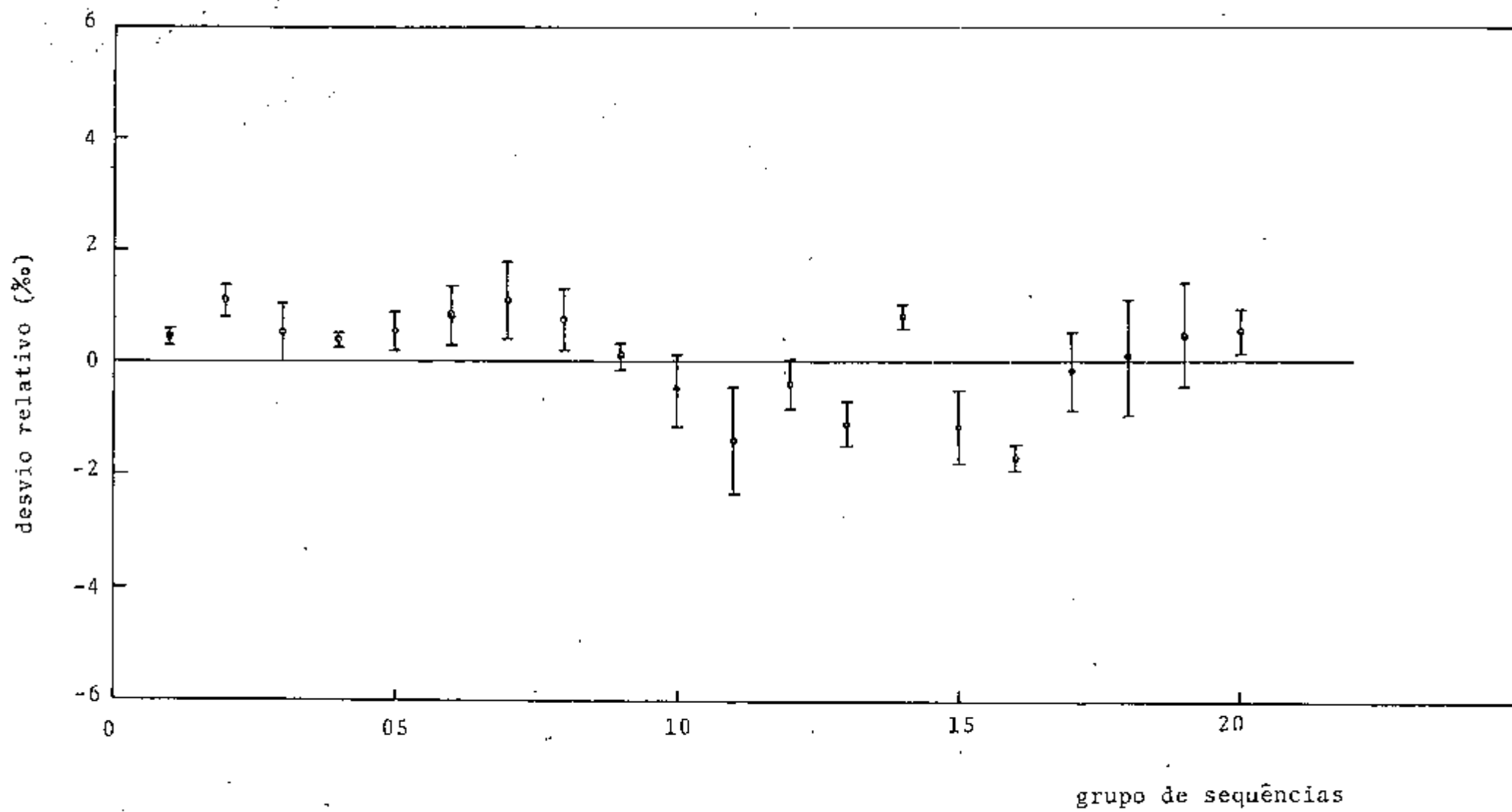
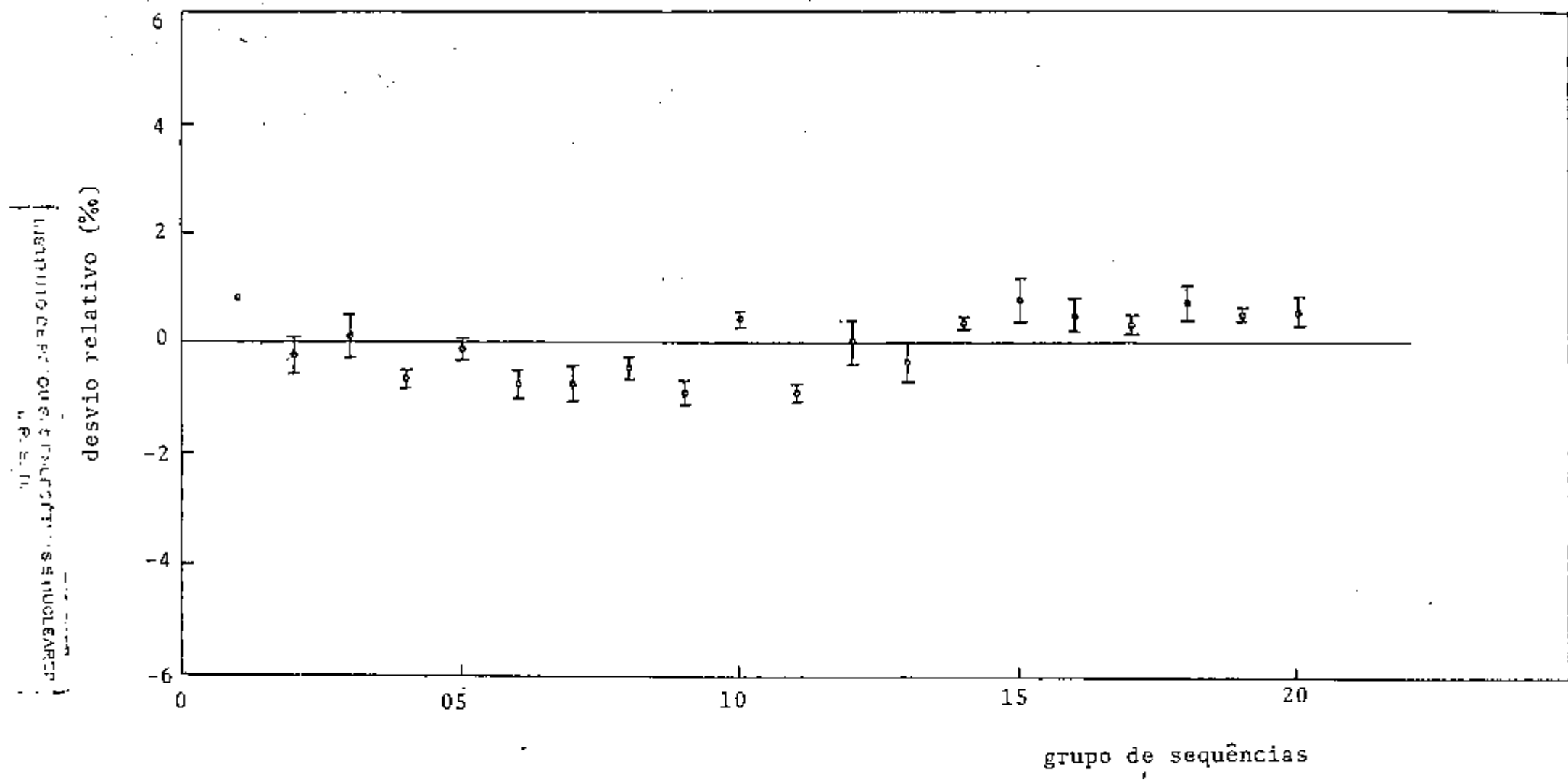


TABELA IV.3. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 3 DE UF₆
(URÂNIO NATURAL)

| Nº de gru pos de 3 sequências | fator de correção (f) | R $\left(\frac{U-235}{U-238}\right)$ (%) | $\sigma \times 10^{-3}$ | R $\left(\frac{U-235}{U-238}\right) \times f$ (%) |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------|---|
| 01 | 0.999918 | 0.724223 | 0.0594188 | 0.724164 |
| 02 | 0.999898 | 0.723729 | 0.417085 | 0.723655 |
| 03 | 0.999876 | 0.723917 | 0.604447 | 0.723827 |
| 04 | 0.999926 | 0.723489 | 0.207461 | 0.723436 |
| 05 | 0.999896 | 0.723779 | 0.292302 | 0.723703 |
| 06 | 0.999946 | 0.723427 | 0.361559 | 0.723388 |
| 07 | 0.999908 | 0.723462 | 0.445927 | 0.723396 |
| 08 | 0.999930 | 0.723575 | 0.259995 | 0.723524 |
| 09 | 0.999931 | 0.723365 | 0.328269 | 0.723315 |
| 10 | 0.999913 | 0.724047 | 0.236144 | 0.723984 |
| 11 | 0.999938 | 0.723353 | 0.237291 | 0.723308 |
| 12 | 0.999942 | 0.723824 | 0.605249 | 0.723782 |
| 13 | 0.999894 | 0.723670 | 0.513284 | 0.723593 |
| 14 | 0.999938 | 0.723994 | 0.166370 | 0.723949 |
| 15 | 0.999942 | 0.724195 | 0.582735 | 0.724153 |
| 16 | 0.999909 | 0.724076 | 0.473178 | 0.724010 |
| 17 | 0.999949 | 0.723972 | 0.234230 | 0.723935 |
| 18 | 0.999952 | 0.724163 | 0.443368 | 0.724128 |
| 19 | 0.999980 | 0.724034 | 0.186869 | 0.724020 |
| 20 | 0.999919 | 0.724115 | 0.356765 | 0.724056 |

$$\bar{R} \left(\frac{U-235}{U-238} \right) = (0,723766 \pm 0,000066) \%$$

FIGURA IV.3. - DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA 3 EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO



$$\sigma_{\text{trel}} = \frac{\sigma_t}{\bar{R}_j} \cdot 100$$

$$\sigma_{\text{trel}} = 0,1346 \%$$

IV.3. - RESULTADOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS U-235/U-238 EM AMOSTRA DE UF₆ (URÂNIO NATURAL) DE PROCEDÊNCIA DIVERSA

Hexafluoreto de urânio de procedência diversa (não preparado em nosso laboratório) foi analisado de forma análoga, e os resultados são apresentados na tabela IV.5.

A amostra já condicionada em ampola de aço é conectada ao sistema de introdução e o gás é admitido no tanque de expansão segundo os procedimentos já descritos assim como, também os procedimentos de análise. Foram realizados 10 grupos de 3 sequências de medidas sendo dados os desvios médios padrão de cada grupo e o fator de correção para contribuição dos isótopos raros ²³⁴U e ²³⁶U.

Esta amostra foi utilizada posteriormente numa análise pelo método de razões isotópicas duplas com a amostra 2, resultando numa reprodutividade de dados dentro de um desvio da ordem de 0,1%.

A variância interna das medidas da Tabela

IV.5. é calculada considerando-se a variância média dos grupos de sequências e a variância entre os diferentes grupos de sequências. Assim, temos:

\bar{S}_1^2 = variância média dos grupos de 3 sequências

S_2^2 = variância entre os diferentes grupos de 3 sequências.

$$\bar{S}_1^2 = 1.1371951 \times 10^{-8}$$

$$S_2^2 = 2.4935537 \times 10^{-7}$$

$$F_{\text{exp}} = 21,93$$

$$F_{0,95}(9,80) = 1,98$$

Como $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$

$$S_{\text{in}}^2 = \frac{1}{j} \sum_i S_{1j}^2 + S_2^2$$

$$S_{\text{in}}^2 = 2,6072732 \times 10^{-7}$$

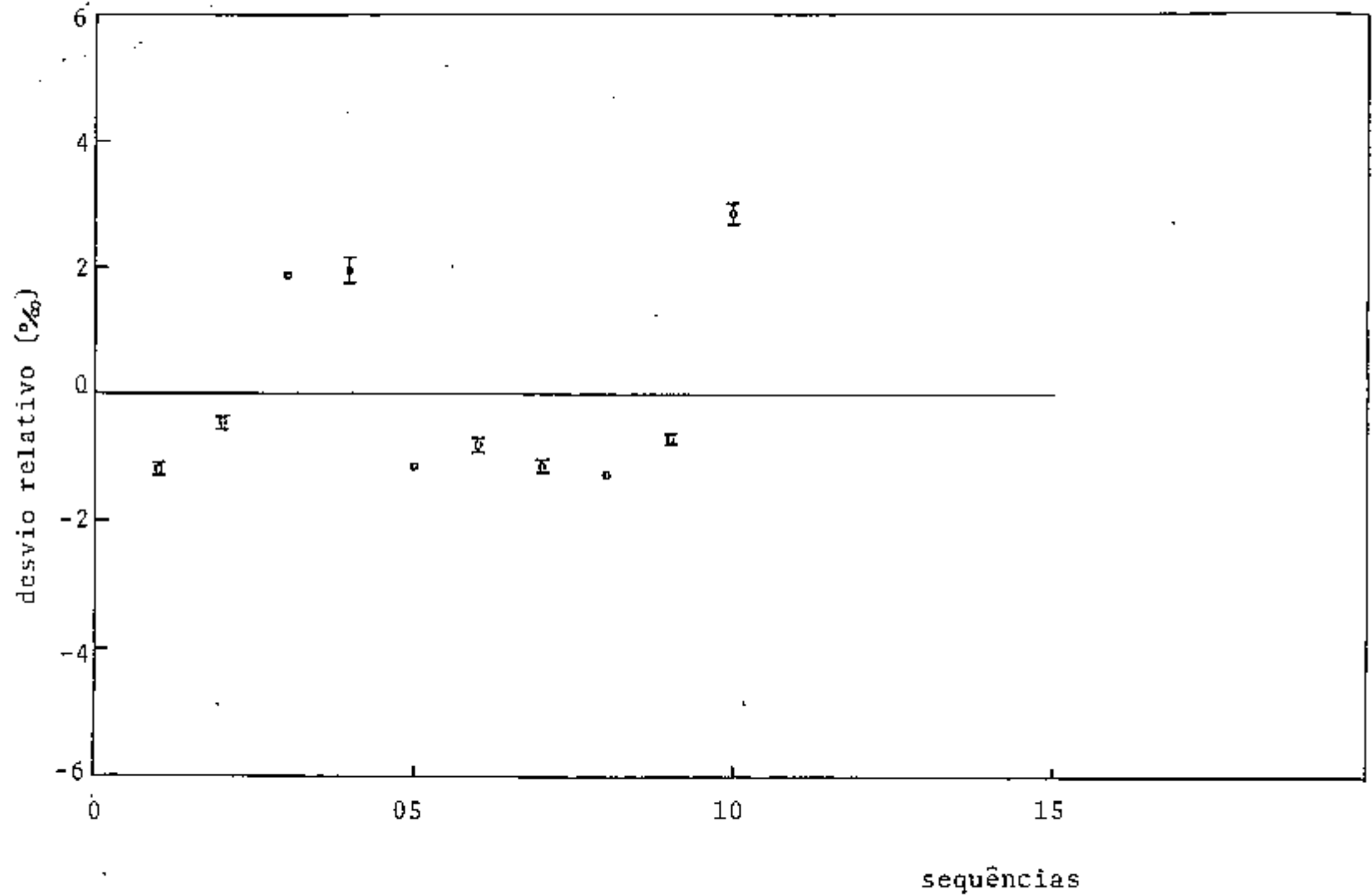
Na figura IV.4. estão representados os desvios das razões isotópicas da Tabela IV.5. em relação ao valor médio. As barras de erro indicam os desvios \bar{m}_e

TABELA IV.5. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE UF₆
DE PROCEDÊNCIA DIVERSA (URÂNIO NATURAL)

| Nº de gru pos de 3 sequências | fator de correção (f) | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} (\%)$ | $\sigma \times 10^{-3}$ | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} \times f (\%)$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|--|
| 01 | 0.999959 | 0.720914 | 0.274913 | 0.720884 |
| 02 | 0.999926 | 0.721689 | 0.252278 | 0.721635 |
| 03 | 0.999925 | 0.724000 | 0.238818 | 0.723945 |
| 04 | 0.999945 | 0.724046 | 0.569476 | 0.724007 |
| 05 | 0.999953 | 0.720967 | 0.149462 | 0.720933 |
| 06 | 0.999925 | 0.721313 | 0.314124 | 0.721259 |
| 07 | 0.999905 | 0.721006 | 0.234072 | 0.720937 |
| 08 | 0.999939 | 0.720841 | 0.354079 | 0.720797 |
| 09 | 0.999936 | 0.721410 | 0.221772 | 0.721364 |
| 10 | 0.999926 | 0.724992 | 0.526022 | 0.724938 |

$$\bar{R}_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} = (0,722070 \pm 0,000499) \%$$

FIGURA IV.4. - DESVIO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DA AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DIVERSA EM RELAÇÃO AO VALOR MEDIO



dios padrão dos grupos de sequências recalculados para $\sigma/3$.

IV.4. - RESULTADOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS DUPLAS EM AMOSTRAS DE UF_6 (URÂNIO NATURAL)

As medidas de razões isotópicas duplas pelo espectrômetro de massa por quadrupolo são efetuadas por meio da admissão alternada, na fonte de íons, das amostras a serem comparadas. Para cada admissão é feito um grupo de 9 ciclos de medidas e após o término de um par de grupos de medidas é calculada a razão entre as razões isotópicas das duas amostras consideradas.

Cabe salientar que cada razão isotópica envolvida no cálculo da razão dupla é medida do mesmo modo que o utilizado para as medidas anteriores. Desta forma, temos nas Tabelas IV.6 e IV.7. as razões isotópicas da amostra de procedência diversa e da amostra 2, respectivamente, consideradas para a determinação da razão isotópica dupla, os fatores de correção para os isótopos raros ^{234}U e ^{236}U e os desvios médios padrão de cada grupo de medidas determinado. Na Tabela IV.8. são apresentados os resultados das razões isotópicas duplas. Foram feitas 15 determinações de razões isotópicas duplas, para as

TABELA IV.6. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DIVERSA EM ALTERNÂNCIA COM A AMOSTRA 2

| Nº de grupos de 3 sequências | fator de correção | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} (\%)$ | $\sigma \times 10^{-3}$ | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} \times f (\%)$ |
|------------------------------|-------------------|---|-------------------------|--|
| 01 | 0.999936 | 0.730073 | 0.7748896 | 0.730026 |
| 02 | 0.999911 | 0.726482 | 0.349827 | 0.726418 |
| 03 | 0.999897 | 0.726505 | 0.262041 | 0.726430 |
| 04 | 0.999903 | 0.726277 | 0.663644 | 0.726207 |
| 05 | 0.999912 | 0.726769 | 0.758532 | 0.726705 |
| 06 | 0.999922 | 0.726959 | 0.997804 | 0.726902 |
| 07 | 0.999942 | 0.726170 | 0.052322 | 0.726128 |
| 08 | 0.999934 | 0.725839 | 0.254184 | 0.725791 |
| 09 | 0.999940 | 0.726353 | 0.146443 | 0.726310 |
| 10 | 0.999947 | 0.725408 | 0.329732 | 0.725370 |
| 11 | 0.999946 | 0.726830 | 0.552672 | 0.726791 |
| 12 | 0.999939 | 0.724825 | 0.301516 | 0.724781 |
| 13 | 0.999917 | 0.725713 | 0.028143 | 0.725653 |
| 14 | 0.999930 | 0.725091 | 0.423381 | 0.725040 |
| 15 | 0.999924 | 0.724749 | 0.286542 | 0.724693 |

TABELA IV.7. - RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA 2 EM AL-
TERNÂNCIA COM A AMOSTRA DE PROCEDÊNCIA DI-
VERSA

| Nº de gru pos de 3 sequências | fator de correção | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)}(\%)$ | $\sigma \times 10^{-3}$ | $R_{\left(\frac{U-235}{U-238}\right)} \times f(\%)$ |
|-------------------------------------|----------------------|--|-------------------------|---|
| 01 | 0.999913 | 0.725509 | 0.388455 | 0.725446 |
| 02 | 0.999904 | 0.723888 | 0.268479 | 0.723819 |
| 03 | 0.999924 | 0.724405 | 0.812941 | 0.724349 |
| 04 | 0.999905 | 0.724558 | 1.093084 | 0.724489 |
| 05 | 0.999931 | 0.725371 | 0.804714 | 0.725321 |
| 06 | 0.999927 | 0.724387 | 0.445839 | 0.724335 |
| 07 | 0.999930 | 0.723799 | 1.430880 | 0.723748 |
| 08 | 0.999925 | 0.724675 | 0.454189 | 0.724621 |
| 09 | 0.999930 | 0.723932 | 0.322578 | 0.723881 |
| 10 | 0.999927 | 0.724485 | 0.137828 | 0.724432 |
| 11 | 0.999946 | 0.723037 | 2.705360 | 0.722998 |
| 12 | 0.999931 | 0.723959 | 0.376456 | 0.723909 |
| 13 | 0.999937 | 0.723108 | 0.561497 | 0.723063 |
| 14 | 0.999933 | 0.722096 | 2.081560 | 0.722047 |
| 15 | 0.999938 | 0.722821 | 1.313250 | 0.722777 |

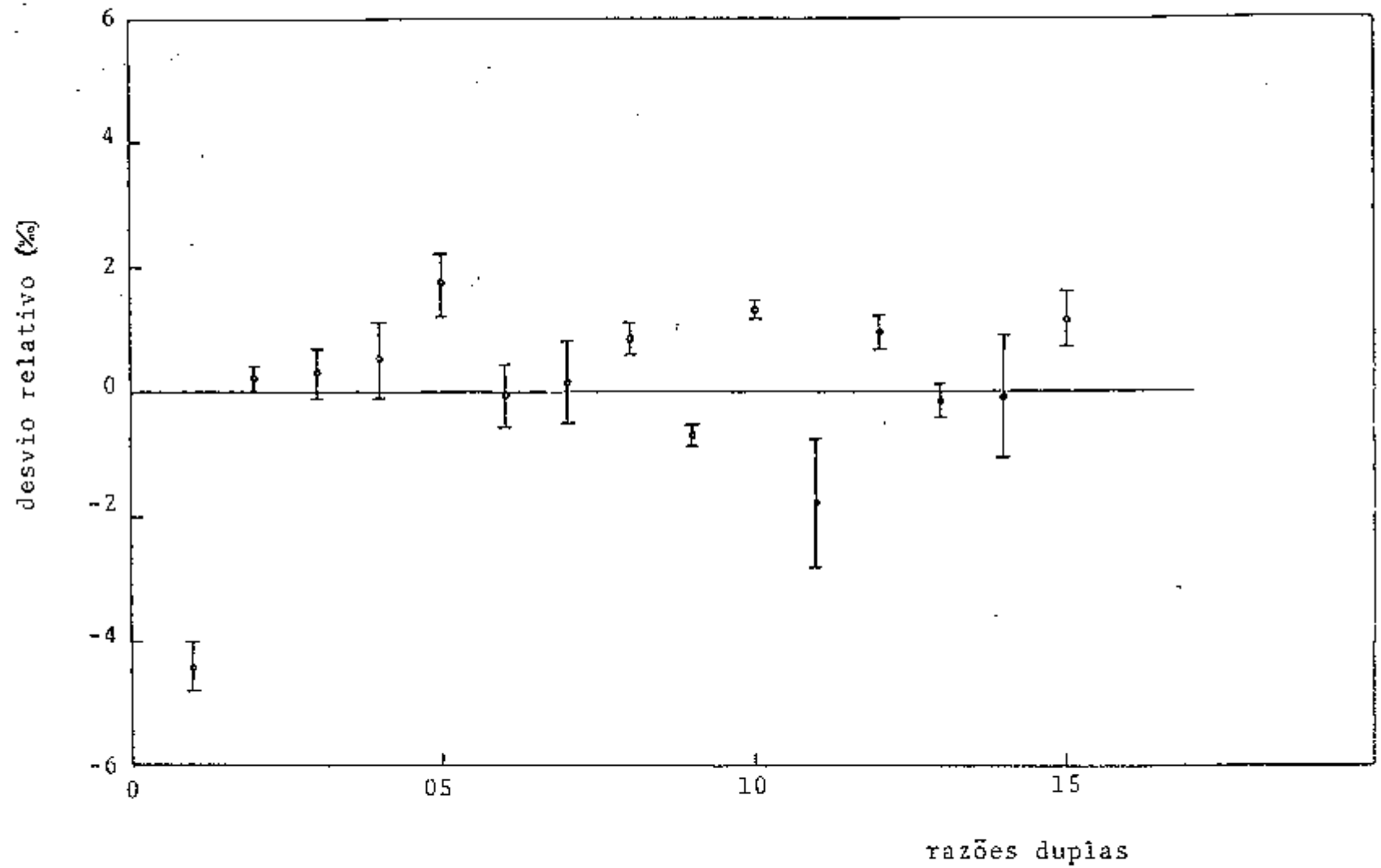
TABELA IV.8. - RESULTADOS OBTIDOS PARA RAZÕES ISOTÓPICAS
DUPLAS

| Nº de ra- zões isotó- picas du- plas | $R_{A_2} \left(\frac{U-235}{U-238} \right) (\%)$ | $R_{A_D} \left(\frac{U-235}{U-238} \right) (\%)$ | $R_{A_2}/R_{A_D}^{(*)}$ | $\sigma \times 10^{-3}$ |
|---|---|---|-------------------------|-------------------------|
| 01 | 0.725446 | 0.730026 | 0.991768 | 0.393031 |
| 02 | 0.723819 | 0.726418 | 0.996383 | 0.201889 |
| 03 | 0.724349 | 0.726430 | 0.996463 | 0.391561 |
| 04 | 0.724489 | 0.726207 | 0.996671 | 0.586320 |
| 05 | 0.725321 | 0.726705 | 0.997924 | 0.506709 |
| 06 | 0.724335 | 0.726902 | 0.996085 | 0.499491 |
| 07 | 0.723748 | 0.726128 | 0.996343 | 0.657040 |
| 08 | 0.724621 | 0.725791 | 0.996979 | 0.238613 |
| 09 | 0.723881 | 0.726310 | 0.995441 | 0.170689 |
| 10 | 0.724432 | 0.725370 | 0.997456 | 0.163842 |
| 11 | 0.722998 | 0.726791 | 0.994362 | 1.265607 |
| 12 | 0.723909 | 0.724781 | 0.997108 | 0.221343 |
| 13 | 0.723063 | 0.725653 | 0.996016 | 0.258141 |
| 14 | 0.722047 | 0.725040 | 0.996046 | 0.976592 |
| 15 | 0.722771 | 0.724693 | 0.997327 | 0.341833 |

$$\bar{R}_D = 0,996158 \pm 0,000386$$

(*) Valores já corrigidos para mesma intensidade iônica

FIGURA IV:5. - DESVIO DAS RAZÕES DUPLAS EM RELAÇÃO AO VALOR MÉDIO



quais foram calculados os desvios médios padrão, por propagação de erros.

Para que seja válida a comparação entre as amostras, os valores de razões duplas obtidos são corrigidos diretamente pelo programa para uma mesma intensidade iônica. Nestas determinações utilizou-se o programa CHNGIN.BAS. que alterna a admissão da amostra, na fonte de íons.

Na Figura IV.5. estão representados os desvios de razões isotópicas duplas da Tabela IV.8. em relação ao valor médio. As barras de erro indicam os desvios médios padrão de cada razão dupla.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E DISCUSSÃO

O espectrômetro de massa por quadrupolo, modelo QMG511 da Balzers AG, foi caracterizado operacionalmente para determinações de razões isotópicas de urânio em UF_6 e suas impurezas, aparecendo como uma ótima opção aos espectrômetros de massa com campo magnético para análises desta natureza, devido a sua versatilidade e pela qualidade de resultados apresentada. A precisão das medidas feitas com este espectrômetro atingiu o nível exigido para análises isotópicas em UF_6 ¹⁶⁾ o que o torna potencialmente útil para caracterizações rotineiras do material.

O controle dos parâmetros de operação do espectrômetro foi feito através de programas de aplicação a-

dequados, especialmente desenvolvidos para este fim, executados por meio de um mini computador PDP 11/04, da Digital Equipment Corporation, acoplado ao espectrômetro. A operação em circuito fechado destes sistemas, permitiu a otimização dos parâmetros operacionais avaliados por meio dos dados adquiridos das medidas isotópicas efetuadas com uma mesma reprodutibilidade, o que garantiu uma precisão sem qualquer interferência de natureza manual.

A partir dos resultados das análises feitas com o espectrômetro otimizado, observamos uma variância externa nas medidas, maior que a variância interna em razão do resultado obtido na análise da amostra 2. Este resultado por ser justificado, se considerarmos uma possível diferença entre as pressões parciais de UF_6 na fonte de íons desta amostra com relação as outras comparadas. Entretanto se considerarmos cada amostra, isoladamente, observamos que não existem variações significativas entre as variâncias internas, isto é, as variações entre as medidas, por amostra, não são significativas o que garante a eletrônica do espectrômetro. Esta garantia pode ser novamente firmada durante as medidas de razões duplas onde obtivemos uma reprodutibilidade de medidas com desvios da ordem de 10^{-3} em relação ao valor médio das mesmas.

Os valores mais prováveis encontrados para as amostras de UF_6 (urânio natural) analisados foram: $(0,723393 \pm 0,000183)\%$, $(0,721927 \pm 0,000091)\%$ e $(0,723766 \pm 0,000066)\%$ para as amostras

tras 1, 2 e 3, respectivamente. Destes resultados observamos que o valor mais provável para todas as amostras analisadas foi $(0,723029 \pm 0,000973)\%$, considerando-se as variâncias envolvidas. Para as medidas de razões duplas efetuadas entre a amostra 2 e amostra de procedência diversa, o valor representativo das medidas foi $(0,996158 \pm 0,000386)$.

Todas as medidas foram feitas dentro dos procedimentos de análise descritos no Capítulo III. As amostras preparadas foram padronizadas com 20 sequências de 9 ciclos através dos quais os resultados obtidos puderam ser considerados satisfatórios, pois atingiram o nível de precisão desejado.

Na preparação das amostras seguiu-se o procedimento químico estabelecido no Capítulo III, onde são descritos as etapas correlacionadas à preparação de UF_6 e os fatores que foram otimizados para que a reação de fluoração entre o óxido de urânio e o trifluoreto de cobalto tivesse um rendimento ao nível necessário para uma análise isotópica. Como para cada análise são necessários alguns cristais de UF_6 e, a quantidade de amostra preparada rendeu inúmeras análises da mesma, o procedimento adotado pode ser considerado satisfatório para preparação rotineira de UF_6 , em escala de laboratório.

Os procedimentos estabelecidos neste trabalho, tanto para a preparação de UF_6 como para medidas de razão isotópica de urânio em UF_6 pela técnica de espectro

metria de massa por quadrupolo, provaram através dos resultados obtidos serem adequados para preparações sistemáticas de amostras de UF_6 , em escala de laboratório, e para determinações de razões isotópicas de urânio no hexafluoreto de urânio.

APÊNDICE I

FÍSICA DO QUADRUPOLO

A primeira indicação de que o campo elétrico formado por um quadrupolo poderia ser usado como um analisador de massas foi dada por Paul^{22,23,24)} através de tratamentos envolvendo funções de Mathieu. Posteriormente, o tratamento desenvolvido por Brubaker^{4,5)}, utilizando a 2ª lei de Newton, facilitou a visualização dos fenômenos físicos envolvidos no processo.

O princípio que governa o funcionamento do quadrupolo se baseia na aplicação de campos elétricos alternados em quatro barras ou eletrodos arranjados simetricamente entre si, formando o quadrupolo ou filtro de massas (fig. 3.1). A aplicação destes campos é feita em cada par de barras posicionados diagonalmente entre si, com

uma combinação de tensões de R.F. e D.C., diferenciadas por uma defasagem de 180° na tensão R.F. e por sinais opostos na tensão D.C.. Estas tensões originam o campo eletrostático que limita as oscilações de um íon com dada razão m/e e atua de maneira inversa para os íons de razões m/e diferentes.

O potencial do campo originado pela aplicação simultânea das tensões R.F. e D.C. é descrito por:

$$\phi = (U + V \cos \omega t) \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right)$$

onde: U = voltagem D.C.,

V = voltagem R.F.,

$\omega = 2\pi f$, sendo que f é a frequência da voltagem R.F.,

t = tempo,

x, y = coordenadas de um dado íon dentro do campo e,

r_0 = raio entre barras posicionadas diagonalmente entre si.

Deduzindo-se as equações de movimento dentro do campo temos:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) + \frac{2e(U + V \cos t)x}{r_0^2} = 0$$

$$m \left(\frac{d^2 y}{dt^2} \right) - \frac{2e(U + V \cos t)y}{r_0^2} = 0$$

$$m \left(\frac{d^2 z}{dt^2} \right) = 0$$

A partir destas equações, observa-se que a trajetória do íon é afetada pelos parâmetros $m/e, U, V_0, \omega$ e r_0 que podem ser expressos como funções de variáveis adimensionais dadas por:

$$A = \frac{8 e U}{m r_0^2 \omega^2},$$

$$Q = \frac{4 e V}{m r_0^2 \omega^2} \quad e,$$

$$\epsilon = \frac{\omega t}{2}$$

Substituindo-se estas variáveis nas equações acima temos:

$$\frac{d^2 x}{d\epsilon^2} + (A + 2Q \cos 2\epsilon) x = 0 \quad e$$

$$\frac{d^2 y}{d\epsilon^2} - (A + 2Q \cos 2\epsilon) y = 0$$

denominadas equações de Mathieu.

Soluções das equações de Mathieu são caracterizadas como sendo estáveis e instáveis, sendo as condições de estabilidade determinadas pelas variáveis adi-

mensionais A e Q. A estabilidade simultânea das duas equações de Mathieu indica as oscilações estáveis apresentadas por um íon nas direções x e y.

Estas soluções originam uma série de relações entre resolução, intervalo de massa, voltagens de R. F. e D.C., frequência, e dimensões físicas do quadrupolo. Um estudo gráfico destas relações, pode ser obtido por um diagrama de estabilidade (fig. I.2), normalmente utilizado na espectrometria de massa.

Para um dado nível de excitação, isto é, para uma dada razão A/Q constante, os pontos representativos de todas as massas cairão sobre uma linha reta que passa pela origem do diagrama. Entretanto, somente íons cujas razões m/c estão dentro da área triangular da figura são estáveis e serão transmitidos através do quadrupolo. Íons externos a esta região são neutralizados pelas barras e eliminados. Ajustando-se a inclinação da reta, o intervalo de massas dentro da região estável é controlado alternando-se a resolução e a transmissão dos íons através do filtro. Desta forma, algumas das características do quadrupolo podem ser observadas diretamente do diagrama de estabilidade como no caso da resolução e transmissão [4,17,18].

O quadrupolo, como um seletor de massas, é capaz de admitir e filtrar íons dentro de uma distribuição de energia considerável, introduzidos no analisador

com ângulos relativamente largos. Estas características aumentam o número de íons transmitidos em relação aos instrumentos com setores magnéticos, resultando numa maior sensibilidade¹⁾. A figura A.1 mostra uma comparação entre os analisadores magnético e quadrupolo, em relação à percentagem de íons da fonte iônica transmitidos através deles.

Devido a sua capacidade de variar a resolução por todo intervalo de massa, o quadrupolo permite transmissão maior dos íons mais leves e conseqüentemente apresenta uma alta sensibilidade nesta região, muitas vezes mal interpretada como sinônimo de baixa sensibilidade para íons pesados. Todavia, a sensibilidade absoluta de um espectrômetro de massa com quadrupolo bem projetado e construído, tem uma sensibilidade igual ou maior, mesmo para as massas mais pesadas, que as apresentadas por um instrumento com setor magnético¹⁾.

A alta transmissão do analisador quadrupolo para resolução baixa, sua liberdade de restrição na geometria e na distribuição de energia do feixe iônico a ser analisado, torna-o potencialmente útil como um separador isotópico.

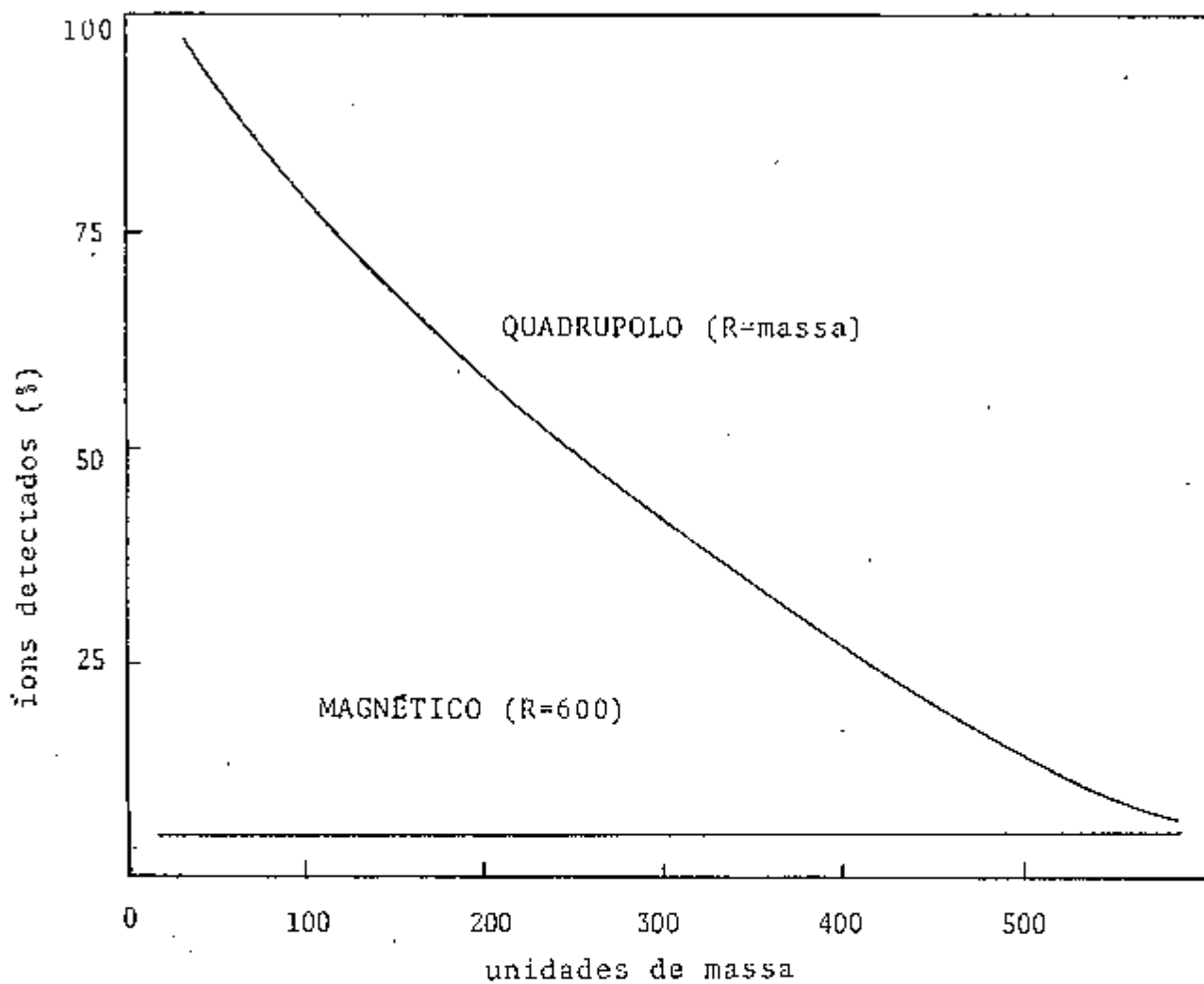


FIGURA A.1. - TRANSMISSÃO IÔNICA DOS ANALISADORES DE MASSAS
MAGNÉTICO E QUADRUPOLO.

APÊNDICE II

QMG-BASIC-PROGRAMAS DE APLICAÇÃO

A operação automática do QMG511 é feita por meio de programas de aplicação em linguagem QMG-BASIC, divididos em três grupos: Introdução, Medidas e Utilidade. Com exceção aos programas já descritos no Capítulo III serão dados, em linhas gerais, os princípios de operação de cada programa de aplicação.

1. - ADJPIN.BAS (Adjust sample pressure ,
inlet)
(ADJPØ1, ADJPØ2).

Este programa ajusta a pressão da amostra em uma das duas secções de introdução. O procedimento de ajuste é idêntico ao utilizado pelo programa BTCHIN, com a diferença de que a amostra analisada permanece nos tanques de expansão, minimizando o consumo.

ADJPØ1(Ø2) é usado em ciclos de medidas automáticas, sem qualquer intervenção manual.

2. - CONTIN.BAS (Continuuous inlet)

Este programa opera a secção 3, de introdução contínua, fixando a válvula de escape variável de modo a ajustar a corrente dos íons $^{238}\text{UF}_5^+$ de acordo com os limites de medida. Assume-se que a pressão de amostra na linha de alimentação permaneça suficientemente estável durante a medida.

3. - CHNGIN.BAS (change inlet section)
(CHINØ1, CHINØ2)

Este programa muda de uma para outra secção de introdução através da qual, a amostra atingirá a fonte de íons. O efeito memória é minimizado, por fluxos rápidos na tubulação do dispositivo de fluxo molecular.

4. - CALB.BAS - SPEC.BAS (calibration - Mass Spectrum)

Estes programas determinam o espectro de massa completo por meio de proposições de operação pré-selecionadas a serem tomadas de uma lista pelo operador.

5. - CHAIN.BAS (chain next program)

Facilita a mudança de um programa para outro. Um programa, após ser executado, automaticamente pas

sa para o CHAIN.BAS que serve de ligação para a etapa de execução seguinte.

6. - SLNCON.BAS (Select Mass Spectrometer
Console parameters)

O propósito principal deste programa é em relação ao trabalho de manutenção, facilitando as calibrações dos parâmetros de operação do espectrômetro, como por exemplo, a otimização da fonte de íons.

7. - MASSCL.BAS (Mass scale calibration)

A distância exata entre os topos dos picos 330 e 333 em termos de 64 frações por unidade de massa é medida por este programa.

Um pequeno segmento ao redor do topo de ambos os picos, 330 e 333, é varrido lentamente e medido, facilitando a leitura dos números de massa exatos.

8. - CNDSEL.BAS (Conditioning of Samples
line)

Este programa possibilita a limpeza e condicionamento das linhas de alimentação conectadas a seção de introdução contínua.

9. - IRAPAR.BAS (Parameter for isotope
ratio measurement)

Este programa facilita a mudança de alguns parâmetros de operação usados, em comum, em programas diferentes.

Os valores dos parâmetros são definidos em linhas numeradas de 1 a 99 do programa. Quando o programa é executado, esses valores são escritos na fila denominada "IRAPAR.DAT" do disco, de onde são tomados pelos programas. Para a mudança dos parâmetros, reescreve-se as linhas apropriadas com os novos valores, passando-se o programa em seguida.

Para carregar qualquer um dos programas citados, utiliza-se as proposições "OLD" ou "CHAIN" da seguinte forma:

```
OLD      | "Nome do Programa"  
CHAIN   |
```

por exemplo:

```
OLD "BTCHIN"
```

A proposição "CHAIN" implica em uma execução automática do programa, após o carregamento.

Além desses programas, dispõe-se de programas de armazenamento de dados locados em um disco, que contém uma fila de dados denominada "RESIR.DAT" para resultados de medidas de razões isotópicas duplas.

Os programas armazenamento de dados são:

1. - VFPRNT (Print)

Este programa fornece uma listagem com todos os dados armazenados

2. - VFSTAT (Statistics)

Este programa efetua a estatística de dados de interesse dentre os armazenados.

3. - VFLOT (Plot)

Este programa plota os desvios dos dados de interesse em relação a média dos mesmos.

4. - VFINIT (Initialize)

Este programa limpa todos os dados armazenados em "RESIR.DAT", quando necessário, para entrada de

novos dados

As proposições para o carregamento destes programas são as mesmas utilizadas no carregamento dos programas de aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADVANTAGES of quadrupole mass spectrometry in modern GC/MS. Finnigam Spectra, 3(1), Jan. 1973.
2. ATALLA, L. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1978. (IEA-Inf-60).
3. BEYRICH, W.; DÜRR, W.; GROBGUT, W. Determination of the isotope U-235 in uranium hexafluoride by gas mass spectrometry: results of a interlaboratory experiment performed in 1975. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Feb. 1977 (KFK-2340, EUR 5503e).
4. BRUBAKER, W.M. The quadrupole mass filter. In: KOCH, H. von & LJUNGBERG, G., editores. Instruments and measurements: proceedings of the fifth... september 13-16, 1960, Stochkolm. Sweden, v.1: automatic process control physical methods of chemical analysis. New York, N.Y., Academic, 1961 p.305-15.
5. BRUBAKER, W.M. & TUUL, J. Performance studies of a quadrupole mass filter. Rev. scient. Instrum., 35 (8):1007-10, Aug. 1964.
6. CAMERON, A.E. Mass spectrometry of uranium hexafluoride. In: RODDEN, C.J., editor. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D. C., U.S. Gov. Printing Office, 1964. p.988-1010.
7. CAMERON, A.E. Determination of isotopic composition of uranium. Oak Ridge, Tenn., United States Atomic Energy Commission, Jan. 1950 (TID-5213).

8. DIXON, W.J. & MASSEY JR., F.J. Introduction al análisis estadístico. New York, N.Y., Mc Graw-Hill, 1966.
9. FLUCKIGER, R. & SCHALCHER, M. Closed-loop applications of a mass spectrometer/computer system. In: 7th INTERNATIONAL mass spectrometry conference, Florence, Aug. 30 - Sep. 3, 1976. sem local, editor, data. p.99-S/1 - 99-S/2.
10. GARNER, E.L.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R. Standard reference materials: uranium isotopic standard reference materials. Washington, D.C., U.S. Department of Commerce, Apr. 1971. (NBS special publication, 260-27).
11. GOODYEAR ATOMIC CORPORATION. Fluorination of uranium-uranic oxide with cobalt trifluoride. Works laboratory procedures. Portsmouth, Ohio, Jan. 1957. (GAT 115/Rev. 1, v.1)..
12. GREENE, R.E. & PETIT, G.S. High pressure fluorination of uranium oxides. J. inorg. nucl. Chem., 24:393-8, Apr. 1962.
13. HURD, F.W. & LAGRAFF, J. The routine laboratory preparation of uranium hexafluoride by direct fluorination of uranium oxide, sem local, Clinton Engineer Works. Carbide and Carbon Chemicals Corporation, Works Laboratory, De. 1944 (K-98).
14. JAYARAM, R. Mass spectrometry. Theory and applications. New York, N.Y., Plenum, 1966.

15. KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium, Part I. The element, its binary and related compounds. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1951. (National nuclear energy series. Manhattan Project Technical Section, Div. 8, v.5).
16. KAUFFMAN, G.F. & TABOR, C.D. Isotopic measurement of uranium by mass spectrometry. Piketon, Ohio, Goodyear Atomic Corporation, Jul. 1965. (GAT-T-1224).
17. KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its applications. Englewood Cleffs, N.Y., Prentice-Hall, 1965. (Prentice-Hall international series in chemistry).
18. McDOWELL, C.A., editor. Mass spectrometry. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1963. (McGraw-Hill series in advanced chemistry).
19. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics for chemical analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. (ADIWES international series in chemistry).
20. OHLINGER, R.D. The development of a uranium isotopic analytical program at the USAEC Feed Materials Production Center. In: OGATA, K. & HAYAKAWA, T., editores. Recent developments in mass spectrometry: proceedings of the international conference on mass spectroscopy. Kyoto, University of Tokyo, 1970.
21. PARRAT, L.G. Probability and experimental errors in science: an elementary survey. sem local, editor, 1961.

22. PAUL, W. & RAETHER, M. Das elektrische Massen Filter. Z. Physik, 140:262-73, 1955 apud Rev. scient. Instrum., 35(8):1008, 1964.
23. PAUL, W. & STEINWEDEL, H. Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. Z. Naturforsch., 82:448-50, 1953 apud Rev. scient. Instrum. 35(8):1007, 1964.
24. PAUL, W.; REINHARD, H.P.; ZAHN, V. von Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und isotopentrenner. Z. Physik, 152:143-82, 1958 apud Rev. scient. Instrum., 35(8):1008, 1964.
25. PREPARATION of samples for uranium isotopic analysis. In: RODDEN, C.J., editor. Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle. 2.ed. sem local, editor, 1972. p.89-98. (TID-7029).
26. RETTINGHAUS, G. Quadrupole mass spectrometer system for isotope and impurity analysis of uranium hexafluoride. In: 7th INTERNATIONAL mass spectrometry conference. Florence, Aug.30 - Sep.3, 1976. sem local, editor, data. p.32-S/1 - 32-S/2.
27. RIBAS, A.G.S. Tecnologia de preparação de UO₂ apropriado para conversão a UF₄. São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica. Universidade de São Paulo).
28. TABOR, C.D. Mass spectrometry for uranium isotopic measurements. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1960. (Review series. Developments

in the peaceful applications of nuclear energy,5).

29. WEINSTOCK, B. Manual for the conversion of small samples of uranium salts to uranium hexafluoride for isotopic analysis on the mass spectrometer. sem local, editor, Mar. 1943. (A-569).

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- BINGHAM, C.D. & BRACEY, J.T. Results of the general analytical evaluation program for uranium hexafluoride, phase I. New Brunswick, N.J., New Brunswick Laboratory, May 1975. (NBL-274).
- BIR, R. Method de reduction des erreurs de memoire dans les analyses isotopiques de l'hexafluoride d'uran um par spectrometrie de masse. Saclay, Commissariat a l'Energia Atomique. Centre d'Etudes Nucleaires, 1961. (CEA-1756).
- BISHOP, J.; DAVIDSON, D.F.; EVANS, P.B.F.; HAMER, A.N.; Mc KNIGHT, J.A.; ROBBINS, E.J. The high-precision isotopic analysis of uranium hexafluoride. J. scient. Instrum., 38:109-18, Apr. 1961.
- BODU, R.L. Conversion of U₃O₈ to UF₆: IAEA interregional training course on nuclear power project planning and implementation; 8th September 1975 - 19th December 1975, School of nuclear Technology, Nuclear Research centre Karlsruhe, Germany, F.R. sem local, editor, 1975. (AED-CONF-75-769-013).
- BRATER, D.C. & SMILEY, S.H. Preparation of uranium hexafluoride. Prog. nucl. Energy, Series III. Process Chemistry, 2:136-48, 1959.
- HORTON, J.C. Measurement of impurity effects in the mass spectrometer isotopic analysis of uranium hexafluoride. Oak Ridge, Tenn.; Union Carbide Nuclear Company, Jun. 1958 (k-1365).

- JONES, H.C. Evaluation of a quadrupole mass spectrometer for the isotopic analysis of uranium hexafluoride. Oak Ridge, Tenn., Isotopic Analysis Department. Laboratory Division, Mar. 1975. (K-1872. Rev. 1).
- JORDAN, I. Transferência e purificação de hexafluoreto de urânio. In: ANAIS da Associação Brasileira de Química. sem local, editor, 1968. p.121-37.
- JORDAN, I. & CHAGAS, H.O. Espectrometria de Massas de hexafluoreto de urânio. In: ANAIS da Associação Brasileira de Química. sem local, editor, 1968. p.139-52.
- KAUFFMAN, G.F. Analytical capability of the uranium hexafluoride mass spectrometer. Piketon, Ohio, Goodyear Atomic Corporation, Jun. 1977. (GAT-T-2657).
- KOHLER, R.; PAUL, W.; SCHIMIDT, K.; ZAHN, U. von Preliminary report on a quadrupole spectrometer of high resolution. In: DUCKWORTH, H.E.; editor. Proceedings of the International Conference on Nuclidic Masses. Toronto, University of Toronto, 1960. p.507-13.
- LANGDON, A. & KERMICLE, H.A. An automatic mass spectrometer for relative measurement of uranium isotopes. Oak Ridge, Tenn. Union Carbide Nuclear Company, May 1963. (K-1444).
- LANGDON, A.; EVANS, E.C.; TABOR, C.D. Automatic mass spectrometer for monitoring uranium isotope concentrations. Oak Ridge, Tenn., Union Carbide Nuclear Company, Jan. 1963. (K-1445).

- LAWROSKI, S.; JONKE, A.A.; LEVITZ, N.; PETKUS, E.J.; LITTY, A.H.F.; RODGER, W.A.; VOGEL, G.V.; LIIMATAINEN, R.C.; KESSIE, R.W.; TREVORROW, L.; VOGEL, R.C. Production of refined UF₆ from ores concentrates by fluidization and fractional distillation techniques. Lemont, Ill., Argonne National Laboratory, 1958. (A/CONF. 15/P/1552).

- NIER, A.O. A mass spectrometer for isotope and gas analyses. Rev. scient. Instrum., 18:398-411, Jun. 1947.

- RAMPY, G.A. Fluorination of recovery oxide. Portsmouth, Ohio, Goodyear Atomic Corporation, Jun. 1957. (GAT-L-366).

- URANIUM isotopic composition by an absolute mass spectrometric method. In: RODDEN, C.J., editor. Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle. 2.ed. sem local, editor, 1972. p.118-23. (TID-7029).

- WARREN, V.L. & SMITY, L.A. Measurement of the isotopic enrichment of uranium by a direct comparison mass spectrometer method. Oak Ridge, Tenn., Union Carbide Nuclear Company, Jun. 1958. (K-1369).

- WILL, T.S.; INGRAM, M.G.; RUSTAD, B.M. The Conversion of small samples of uranium salts to uranium hexafluoride for isotopic analysis on the mass spectrometer. sem local, editor, Mar. 1944. (A-1255).