

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

**DETERMINAÇÃO DA ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA E  
CONCENTRAÇÃO DE LÍTIO POR ESPECTROMETRIA  
DE MASSA TERMOIÔNICA**

⊙

**Miriam Aparecida Cegalla**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de "Mestre" na Área Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".**

**Orientador: Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer**

**São Paulo  
1982**

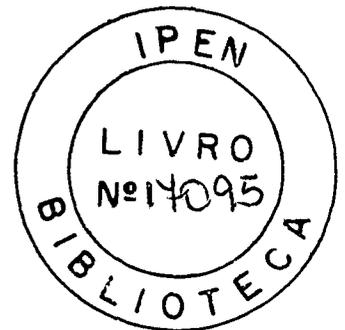
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DA ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA E  
CONCENTRAÇÃO DE LÍTIO POR ESPECTROMETRIA  
DE MASSA TERMOIÔNICA

MIRIAM APARECIDA CEGALLA

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de "Mestre" na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:  
Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer



SÃO PAULO  
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
IPEN

*Aos meus pais  
e ao Edson.*

*Agradeço*

*Ao Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer pela sua orientação, colaboração e amizade no desenvolvimento do trabalho.*

*Ao Grupo de Espectrometria de Massa pelo auxílio na parte experimental.*

*À Vera, Tânia, Irene, Nelson e Paulo pela amizade, incentivo e colaboração.*

*Ao Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor Nuclear, pelo apoio financeiro.*

*Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo apoio material.*

*A todos que direta ou indiretamente colaboraram durante a realização deste trabalho.*

## RESUMO

DETERMINAÇÃO DA ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA E CONCENTRAÇÃO DE LÍ-  
TIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA.

Miriam Aparecida Cegalla

Desenvolveu-se, neste trabalho, um método analítico de determinação da composição isotópica e de baixas concentração de lítio por espectrometria de massa.

Um estudo foi realizado para a otimização dos parâmetros experimentais ligados ao espectrômetro de massa, com o objetivo de minimizar o efeito de fracionamento isotópico, que afeta a precisão e exatidão das medidas da razão isotópica do lítio.

Os parâmetros experimentais otimizados, para determinar a razão isotópica de lítio, foram: tipo de arranjo de filamento, aceleração de voltagem de íons, quantidade e forma química de amostra depositada no filamento e temperatura de ionização.

O efeito de fracionamento isotópico foi estudado, comparado com o modelo teórico de Kanno e corrigido, através da variação da medida da razão isotópica do lítio em função do tempo de análise.

Determinou-se a concentração de lítio numa amostra de nitrato de uranila e numa amostra de rocha pa-

drão da United States Geological Survey, pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa, utilizando um traçador enriquecido no isotópo de lítio-6.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF ISOTOPE ABUNDANCE AND ELEMENTAL CONCENTRATION OF LITHIUM BY THERMAL IONIZATION MASS SPECTROMETRY.

Miriam Aparecida Cegalla

An analytical method for the determination of the isotope abundance and elemental concentration of lithium by mass spectrometry has been developed. A study, involving the optimization of the various experimental parameters aimed at reducing the isotope fractionation that occur during evaporation, has been made.

The experimental parameters optimized are: type of filament arrangement, accelerating voltage of the ions, quantity and chemical form of the samples deposited and the temperature of ionization.

The effect of isotope fractionation on the isotope ratio measurements has been studied and compared with the theoretical model of Kanno and correction has been applied based on the variation of the isotope ratio of lithium with the time of analysis.

The concentration of lithium in a sample of uranyl nitrate and an U.S.G.S. rock standard has been determined by the mass spectrometric isotope dilution technique using a tracer enriched in lithium-6.

## ÍNDICE

	pag.
I    INTRODUÇÃO .....	1
II    FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	7
II.1    Espectrometria de massa .....	7
II.2    Considerações gerais sobre termoionização .....	9
II.2.1    Mecanismo de termoionização ..	9
II.2.2    Tipos de arranjos de filamento para termoionização .....	11
II.3    Parâmetros que controlam a precisão e exatidão da medida da razão isotópica por espectrometria de massa .....	14
II.4    Estudo do efeito de fracionamento isotópico .....	16
II.4.1    Modelo teórico de Kanno .....	21
II.5    Técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa .....	26
III    PARTE EXPERIMENTAL .....	31
III.1    Espectrômetro de massa TH-5 .....	31
III.2    Procedimento experimental .....	34
III.2.1    Estudo de emissões termoiônicas de lítio .....	34
III.2.2    Deposição das amostras .....	35
III.2.3    Procedimento da análise isotópica com o espectrômetro de massa .....	35
III.3    Procedimento para determinação de lítio em matrizes de urânio por diluição isotópica-espectrometria de massa .....	37

	pag.
III.3.1	Preparação e calibração do traçador isotópico ..... 37
III.3.2	Procedimento químico de amostras ..... 40
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 43
IV.1	Otimização dos parâmetros experimentais. 43
IV.2	Fracionamento isotópico - Comparação dos resultados e o modelo teórico ..... 52
IV.3	Determinação da concentração de lítio .. 55
V	CONCLUSÃO ..... 51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 64

## I - INTRODUÇÃO

A abundância isotópica de elementos que constituem os materiais de interesse nuclear devem ser perfeitamente caracterizados e monitorados, durante a sua utilização nas diferentes etapas do ciclo do combustível, devido aos seguintes motivos: controle de qualidade, valor comercial do material, segurança nuclear, criticalidade, economia no reator, controle ambiental e pesquisa.

A técnica de espectrometria de massa é a mais utilizada para determinar a abundância isotópica, pois oferece boa precisão e independe de efeitos de interferência de diversos íons.

A composição isotópica do lítio tem sido estudada em diferentes laboratórios, este interesse é devido a sua crescente versatilidade de aplicação como metal e derivados, bem como a sua utilização no campo da tecnologia nuclear.

O lítio por ser o mais leve dos metais, pode ser empregado na fabricação de ligas leves, principalmente para serem utilizadas na indústria aeronáutica e em programas aeroespaciais.

Além disso, desenvolvimentos tecnológicos recentes, possibilitaram a fabricação de uma nova linha de baterias de armazenagem de alta energia, usando ânodos de lítio e eletrólitos não aquosos.

O lítio natural é constituído por dois isótopos estáveis, o isótopo de massa 7 e o isótopo de massa 6 (16,35).

Atualmente, os reagentes químicos comerciais de lítio podem estar depletados em relação ao isótopo leve. Portanto, para qualquer propósito no qual o conteúdo do isótopo leve seja importante, torna-se necessário, antes da sua utilização, verificar a sua composição isotópica (8,31).

O lítio é um elemento importante no campo da tecnologia nuclear, pois seus dois isótopos apresentam diferentes aplicações na área nuclear.

O isótopo de lítio-7, apresenta uma seção de choque para absorção de nêutrons térmicos desprezível, mas oferece excelentes propriedades para transferência de calor, portanto, pode ser utilizado como material refrigerante metálico líquido de reatores.

O isótopo de boro-10, sofre a reação  $(n,\alpha)$  e produz o isótopo de lítio-7, então, esta reação pode ser utilizada para a detecção de nêutrons térmicos.

Já, o isótopo de lítio-6 apresenta alta seção de choque para absorção de nêutrons térmicos, aproximadamente 950 barns. Podendo ser utilizado como material alvo para a produção de trítio, ou, no processo de fusão termonuclear, onde um kilograma do isótopo de lítio-6 fornece energia equivalente a 60.000 barris de óleo (4), ou para o crescimento de cristais de iodeto de lítio, aplicado na medida do fluxo de nêutrons térmicos.

Em larga escala, o trítio pode ser obtido através da irradiação de uma amostra de isótopo de lítio-6 enriquecido, na forma de uma liga com magnésio ou com alumínio, num reator. O trítio é obtido através da reação  $(n, \alpha)$ , podendo ser liberado e, ou conservado como metal triciado. Posterior, tratamento da liga com ácido libera o trítio (12,21).

No caso de reatores de água leve, podemos ter a produção de trítio a partir do bombardeamento de vários elementos com nêutrons e através da fissão do combustível no reator. Nêutrons rápidos podem produzir trítio a partir do isótopo de boro-10, contido nas barras de controle, ou do isótopo de nitrogênio-14, contido no ar residual. Mas estas fontes, contudo, são pequenas comparada com a irradiação do isótopo de hélio-3 ou do isótopo de lítio-6, contido no refrigerante do reator (12).

Outro processo para a produção de trítio seria utilizando fluoreto de lítio, pois o fluoreto apresenta baixa seção de choque para a absorção de nêutrons, e o trítio produzido através da irradiação com nêutrons, seria facilmente liberado por aquecimento acima de  $450^{\circ}\text{C}$ .

O interesse em se estudar fusão é motivado principalmente, pelo desejo de diminuir o número de nêutrons produzidos e eliminar os riscos da contaminação radioativa dos reatores de fissão. Na tabela I, tem-se alguns tipos de reações de fusão que empregam como combustível o isótopo de lítio-6. Baseando-se no fato acima, verifica-se que o ciclo D-<sup>6</sup>Li não se mostra tão atrativo, pois além de produzir nêutrons, produz o trítio. Deste modo, a reação p-<sup>6</sup>Li seria a mais conveniente para operar um reator de fusão.

TABELA I - Algumas reações de fusão que empregam combustível de lítio-6.

Reações	Energia total envolvida (MeV)
${}^6\text{Li} (p, {}^3\text{He})\alpha$	4,0
${}^6\text{Li} (d, p) {}^7\text{Li}$	5,0
${}^6\text{Li} (d, n) {}^7\text{Be}$	3,4
${}^6\text{Li} (d, {}^3\text{He}) {}^5\text{He} n + \alpha$	1,8
${}^6\text{Li} (d, T) p + \alpha$	2,6
${}^6\text{Li} (d, \alpha) \alpha$	22,4

Numa reação em cadeia, produtos de fusão de alta energia reagiria com o combustível original, produzindo produtos de fusão adicionais que propagariam a reação.

A figura 1, mostra a reação em cadeia do

sistema  $p\text{-}^6\text{Li}$ . O isótopo de hélio-3 (2,3 MeV) produzido na reação inicial pode reagir com o isótopo de lítio-6. Sendo que o próton resultante e uma das partículas alfa, também possuem energia suficiente para reagir posteriormente com o  $^6\text{Li}$  (25,27).

Como estas reações se propagam, a composição do plasma torna-se muito complexa. MacNally (25) estudou a composição após três produções num plasma do sistema  $p\text{-}^6\text{Li}$ . Ele encontrou dez constituintes e observou que 3,7 núcleos de lítio são queimado com uma produção líquida de energia de 16,0 MeV. Isto representaria 4,33 MeV por átomo de  $^6\text{Li}$  queimado contra 4,0 MeV por  $^6\text{Li}$  caso a reação em cadeia não ocorresse.

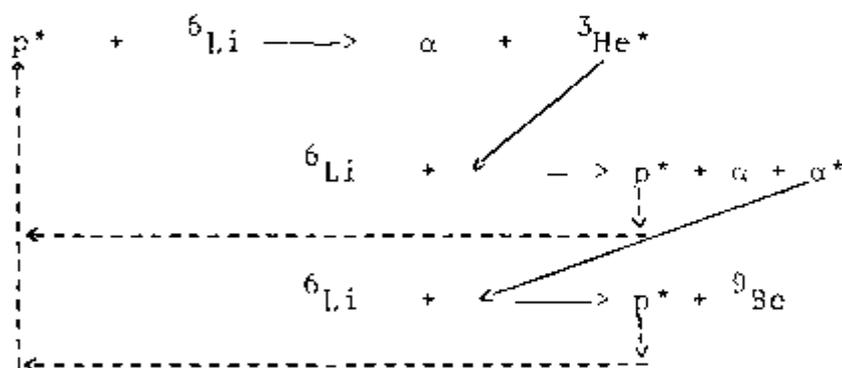


FIGURA 1 - Reação de fusão em cadeia utilizando como combustível isótopo de lítio-6

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um método de análise isotópica para determinar a abundância isotópica do lítio e desenvolvimento de uma técnica analítica para determinar a sua concentração em materiais de interesse nuclear, utilizando a técnica de diluição isotó-

pica-espectrometria de massa.

Um dos problemas da análise isotópica de elementos leves, como o lítio, por espectrometria de massa é o efeito de fracionamento isotópico, que afeta a precisão final dos resultados.

Portanto, para garantir o nível de exatidão e precisão exigido para medidas isotópicas em materiais de interesse nuclear, torna-se necessário otimizar várias condições experimentais para a análise isotópica do lítio.

Os fatores experimentais a serem estudados a fim de estabelecer condições ótimas para a determinação precisa da composição isotópica de lítio, por meio da espectrometria de massa são: tipo de filamento, composição química da amostra, temperatura de ionização, tempo de análise e quantidade de amostra a ser depositada no filamento.

Para determinar a concentração de lítio em materiais de interesse nuclear, escolheu-se matrizes de urânio, pois como é utilizado como combustível nuclear não deve conter determinados elementos como impurezas, principalmente os de seção de choque elevada, como o lítio, que mesmo presente em frações de microgramas por grama de urânio, absorve nêutrons térmicos, diminuindo a eficiência do combustível nuclear.

## II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### II.1 - Espectrometria de massa

A técnica de espectrometria de massa baseia-se na produção de um feixe de íons gasosos de uma amostra (11). Dependendo do tipo de material a ser analisado, pode ser necessário projetar um espectrômetro de massa adequado para a sua análise.

Os íons podem ser produzidos por uma fonte de impacto de elétrons ou por uma fonte de termoionização. O elemento a ser determinado é selecionado de acordo com a razão de massa e carga do íon produzido, separado por um campo magnético de focalização simples e detectado por um sistema multiplicador de elétrons ou por um sistema tipo Faraday (7.11).

Os íons podem ser facilmente produzidos numa fonte por impacto de elétrons a partir de elementos ga-

sosos ou de elementos que constituem um composto gasoso a temperatura ambiente ou que tenham pressão de vapor suficientemente alta, para permitir sua injeção dentro da fonte. Se a pressão de vapor for baixa, por exemplo amostras líquidas, o sistema de introdução da amostra e a fonte iônica devem ser mantidas numa temperatura elevada, ou a amostra seria evaporada numa câmara de impacto, num pequeno forno (7).

Já uma fonte de termoionização, é utilizada para ionização de amostra na forma sólida. O processo de termoionização é eficiente para produzir íons a partir de elementos alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras e actinídeos.

Numa fonte de termoionização existe a dificuldade em se obter a intensidade iônica constante e estável. Também, é difícil manter condições estáveis e reprodutíveis na análise de amostras sucessivas, devido a introdução de um novo filamento a cada análise, causando variação na geometria numa determinada região da fonte. Portanto, haverá uma variação no fator de discriminação de massa, e diminuindo a precisão da análise.

A quantidade de amostra requerida para análise isotópica, numa fonte de termoionização, é da ordem de microgramas, enquanto que numa fonte por impacto de elétrons é necessário quantidades maiores de amostra.

Na fonte de termoionização, problemas de contaminação na fonte e efeito memória podem ser facilmente controlados, através da utilização de arranjos de fila-

mentos novos para cada análise.

De modo geral, para a análise isotópica do lítio com espectrômetro de massa, pode-se utilizar uma fonte de termoionização ou uma fonte por impacto de elétron.

## II.2 - Considerações gerais sobre termoionização

O fenômeno de termoionização consiste na produção de íons positivos quando aquece-se um filamento metálico, com a amostra sólida depositada.

A principal aplicação da fonte de termoionização é a medida da abundância isotópica de um determinado elemento (11). A análise química quantitativa é realizada pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa.

A maior aplicação do Espectrômetro de massa termoiónico na área de tecnologia nuclear é a medida da composição isotópica e da concentração de vários elementos de interesse nuclear, nas diferentes etapas do ciclo do combustível (24).

### II.2.1 - Mecanismo de termoionização

O funcionamento de uma fonte de termoioniza

ção baseia-se no princípio, que quando átomos (ou moléculas) são aquecidos numa superfície metálica, a probabilidade de evaporação dos íons positivos é dada pela seguinte equação (11.24):

$$\frac{N^+}{N^0} = \exp \frac{e(W - I)}{KT} \quad (1)$$

onde:  $N^+$  é o número de íons positivos produzidos

$N^0$  é o número de partículas neutras iniciais

$W$  é a função trabalho da superfície metálica (eV)

$I$  é o potencial de ionização do átomo (ou da molécula) (eV)

$T$  é a temperatura da superfície (Kelvin)

$K$  é a constante de Boltzmann's

$e$  é a carga do elétron (Coulomb)

Analisando a equação (1), verifica-se que a eficiência de ionização ( $N^+/N^0$ ) varia em função do potencial de ionização do elemento, da função trabalho do filamento e da temperatura.

Se o potencial de ionização do átomo (ou molécula) for menor que a função trabalho da superfície metálica, a relação  $N^+/N^0$  será muito maior, e a uma baixa temperatura do filamento de ionização obtém-se uma melhor eficiência de ionização. Ao contrário, se o potencial de ionização do átomo (ou molécula) for maior que a função trabalho da superfície metálica, a relação  $N^+/N^0$  será pequena e a temperatura do filamento de ionização deve ser tão elevada quanto possível para obter uma melhor eficiência de

ionização.

A eficiência de ionização depende do elemento, sendo constante para seus isótopos, podendo assim uma fonte de termoionização ser utilizada para a análise isotópica do mesmo.

Na medida da razão isotópica, utilizando uma fonte de termoionização, providências devem ser tomadas para corrigir o efeito de fracionamento isotópico durante a evaporação da amostra (7).

Os íons que se formam apresentam apenas energias térmicas de formação, a energia espalhada pelo feixe iônico é pequena, então a análise da razão de massa e carga pode ser realizada por um analisador magnético de focalização simples. Os íons são detetados por um detector tipo Faraday ou por um sistema multiplicador de elétrons.

#### II.2.2 - Tipos de arranjos de filamento para termoionização

Numa fonte de termoionização, amostras sólidas podem ser ionizadas quando aquecida numa superfície metálica. O material ideal para ser utilizado como filamento de ionização e filamento de evaporação, deverá apresentar as seguintes características: alta função trabalho, baixa pressão de vapor, alto ponto de fusão e ser livre de impurezas.

Analisando a tabela II, verifica-se que o material que apresenta melhores condições para ser usado como filamento é o rênio. A platina, poderia ser utilizada como material para filamento, mas apesar de apresentar uma alta função de trabalho o seu ponto de fusão é relativamente baixo.

TABELA II - Valores de função trabalho e ponto de fusão para diferentes materiais utilizado como filamento.

material do filamento	função trabalho (eV)	ponto de fusão (K)
tungstênio	4,52	3600
rênio	4,80	3440
tântalo	4,19	3100
platina	5,32	2000

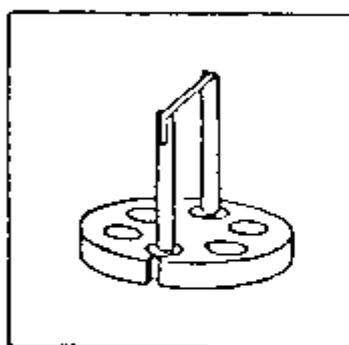
A amostra é depositada no filamento na forma de um sal solúvel, obtendo desta forma um maior contato entre a amostra e o filamento, e evaporada até a secura.

O arranjo utilizado para a produção de íons positivos de uma amostra, pode ser dividido em dois tipos: filamento simples e filamento múltiplo (figura 2).

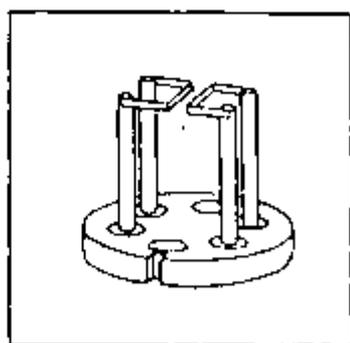
Filamento simples - Neste tipo de filamento a evaporação e ionização da amostra ocorrem simultaneamente. Os átomos (ou moléculas) da amostra são ionizados

durante a evaporação. A temperatura do filamento não pode ser muito alta, pois a amostra pode evaporar totalmente antes de ter se uma boa eficiência de evaporação.

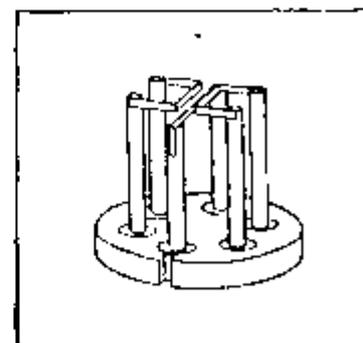
Filamento múltiplo - A utilização deste tipo de filamento aumenta a eficiência de ionização. Neste tipo de filamento a evaporação e ionização ocorrem em filamentos separados. A temperatura do filamento de ionização é maior que a do filamento da amostra. Este tipo de arranjo é utilizado para a análise de elementos de alto potencial de ionização. Apesar de somente uma fração das partículas que evaporam atingirem o filamento de ionização, a eficiência de ionização total será muito maior (11).



FILAMENTO SIMPLES



FILAMENTO DUPLO



FILAMENTO TRIPLO

FIGURA 2 - Tipos de filamentos

### II.3 - Parâmetros que controlam a precisão e exatidão da medida da razão isotópica por espectrometria de massa

A exatidão da análise isotópica é limitada pelos seguintes fatores: efeito de fracionamento isotópico durante o processo de evaporação, intensidade do feixe iônico no decorrer da análise, necessidade de remover parte da fonte iônica para trocar a amostra, tipo de detetor utilizado e efeito memória (11).

Fracionamento isotópico pode ocorrer durante a preparação, tratamento químico ou manuseio da amostra; formação do íon na fonte iônica e consumo da amostra durante a análise.

No caso do lítio, a evaporação preferencial do isótopo mais leve (lítio-6), resultará uma medida incorreta da razão isotópica do lítio, pois a amostra fica empobrecida no isótopo leve. O valor da razão isotópica  $\text{Li-6/Li-7}$  diminuirá em função do tempo de análise.

Na análise isotópica de uma série de amostras, as medidas deveriam ser feitas num mesmo estágio de evaporação na fonte iônica, para minimizar o efeito de fracionamento isotópico.

Diferentes soluções foram propostas para diminuir o erro causado pelo efeito de fracionamento isotópico, por exemplo: (a) integração do feixe iônico sobre toda a amostra (19), é um método muito trabalhoso e impreciso;

(b) correção da medida da razão isotópica no início da evaporação de acordo com a raiz quadrada da lei de massa, (29) e (c) uso de um composto de alto peso molecular como forma química para depositar a amostra no filamento e utilização de um filamento múltiplo para realizar a análise (30).

O efeito memória pode ser evitado utilizando um filamento novo para cada análise, e as placas que envolvem o filamento também devem ser trocadas. No caso de amostras relativamente voláteis seria necessário uma limpeza da fonte iônica após a sua análise. O efeito memória pode ser verificado através da análise de padrões (11).

A sensibilidade do espectrômetro de massa para a análise de um elemento depende: da eficiência de ionização, da transmissão da fonte iônica e analisador, sensibilidade do detetor de íons e corrente iônica proveniente de impurezas e do espalhamento iônico.

A precisão na medida das razões isotópicas depende de variáveis externas, como: montagem do filamento, deposição da amostra e condições de focalização; e de variáveis internas devido a instabilidade da intensidade da corrente iônica (7).

#### II.4 - Estudo do efeito de fracionamento isotópico

A razão isotópica medida com um espectrômetro de massa termo-iônico não corresponde à abundância isotópica real da amostra, devido ao efeito de fracionamento isotópico, e varia durante a análise isotópica.

O efeito de fracionamento isotópico foi estudado por diferentes pesquisadores com o objetivo de minimizá-lo e, ou corrigi-lo.

No caso do lítio, este efeito é mais problemático, pois além de ser um elemento de baixo peso molecular, os seus dois isótopos naturais (lítio-6 e lítio-7) apresentam uma diferença de massa atômica de aproximadamente 17%. Assim, durante a sua análise isotópica, o isótopo Li-6 evapora preferencialmente, resultando uma medida incorreta da razão isotópica, devido a amostra ficar empobrecida neste isótopo com o decorrer da análise.

Nos primeiros trabalhos, o fator de fracionamento isotópico empregado para corrigir as medidas de razão isotópica era igual a  $\sqrt{M_2/M_1}$ , onde  $M_2 > M_1$  (10). Sendo considerado insatisfatório por diferentes autores, pois a amostra é tratada como uma fonte inesgotável de íons.

Kanno (22,23) estudou, teoricamente, o efeito de fracionamento isotópico numa fonte termo-iônica, assumindo que átomos e, ou moléculas evaporavam simultaneamente do filamento, e derivou equações teóricas para prever a variação da razão isotópica em função da fração de anos-

tra evaporada. Este modelo permite avaliar o comportamento do fracionamento numa fonte termoiônica.

Segundo De Bièvre (3), o efeito de fracionamento isotópico, pode ser considerado como um erro sistemático variável e sua reprodutibilidade seria um pré-requisito para uma medida real da razão isotópica.

Na análise isotópica de elementos que apresentam mais do que três isótopos, o efeito de fracionamento pode ser corrigido pelo método de normalização interna, que consiste na utilização de uma razão isotópica conhecida, podendo ser obtida através da análise de um padrão isotópico ou na adição do mesmo (32,37). No caso do lítio, este método de correção não pode ser aplicado, pois apresenta somente uma razão isotópica avaliável.

Correções para o fracionamento, geralmente baseiam-se na análise de uma amostra de razão isotópica conhecida.

Um dos métodos, utilizado por De Bièvre (26, 31) consiste no uso de análises de misturas sintéticas dos isótopos em diferentes porcentagens, para corrigir o efeito de fracionamento.

Gladyszewshi et al (17), calcularam o fator de fracionamento, estudando a variação da razão isotópica medida em função do tempo de análise.

Neste método de correção considerou-se que a medida da razão isotópica por espectrometria de massa é dada por:

$$\frac{N_1}{N_2} = K \frac{n_1}{n_2} \quad (2)$$

onde: K = fator de fracionamento

$$\frac{n_1}{n_2} = \text{abundância isotópica medida}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \text{abundância isotópica real}$$

Esta fórmula considera a amostra como uma fonte inesgotável de íons. Mas a quantidade de amostra utilizada é da ordem de microgramas e, as razões isotópicas medidas podem variar durante a evaporação da amostra.

Com o decorrer da análise, a função trabalho da fonte iônica aumenta, enriquecendo o filamento no isótopo pesado, de acordo com a fórmula:

$$\left| \frac{N_2}{N_1} \right|_t = \left| \frac{N_2}{N_1} \right|_0 \left| \frac{M_0}{M} \right|^{K-1} \quad (3)$$

onde:  $\left| \frac{N_2}{N_1} \right|_t$  = abundância isotópica na amostra num tempo t.

$\left| \frac{N_2}{N_1} \right|_0$  = abundância isotópica inicial.

$\frac{M_0}{M}$  = quantidade da amostra evaporada.

Reescrevendo a fórmula (2), tem-se:

$$\left| \frac{n_2}{n_1} \right|_t = \frac{1}{K} \left| \frac{N_2}{N_1} \right|_o \left| \frac{M_o}{M} \right|^{K-1} \quad (4)$$

A quantidade de amostra evaporada é uma função exponencial do tempo de análise, assim:

$$M = M_o e^{-\gamma t} \quad (5)$$

Onde  $\gamma$  corresponde à probabilidade de evaporação de íons ou de átomos.

Durante a análise, observou-se que a intensidade da corrente iônica, também é uma função exponencial do tempo:

$$I = I_o e^{-\gamma t} \quad (6)$$

A probabilidade de evaporação foi obtida pelo estudo da variação da corrente iônica em função do tempo de análise.

Combinando-se as equações (4) e (5), obtêm-se:

$$\left| \frac{n_2}{n_1} \right|_t = \frac{1}{K} \left| \frac{N_2}{N_1} \right|_o e^{(K-1)\gamma t} \quad (7)$$

E o logaritmo desta equação é uma função linear do tempo.

Onde a tangente da função linear é igual a:

$$\epsilon = \gamma (K - 1) \quad (8)$$

O valor da razão isotópica extrapolada para o tempo zero é dado por:

$$\left| \frac{n_2}{n_1} \right|_{t=0} = \frac{1}{K} \left| \frac{N_2}{N_1} \right|_0 \quad e$$

a razão isotópica real é igual a:

$$\left| \frac{N_2}{N_1} \right|_0 = K \left| \frac{n_2}{n_1} \right|$$

O valor de K é determinado experimentalmente, através da medida das razões isotópicas e da intensidade de corrente iônica em função do tempo de análise, e empregando-se a equação (8). Onde o valor de  $\gamma$  é obtido pela equação (6) e o valor de  $\epsilon$  pelo estudo da variação da composição isotópica.



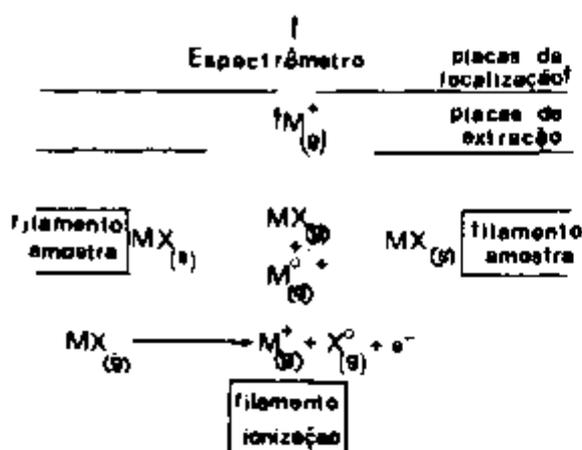


FIGURA 3 - Representação esquemática da vaporização e ionização num filamento triplo.

(3) a amostra residual no filamento submete-se a completa mistura, não ocorrendo fracionamento isotópico entre os compostos presentes;

(4) o tempo de residência dos vapores na fonte iônica é menor, para evitar troca isotópica na fase vapor;

(5) as eficiências de ionização dos vapores são iguais, assim a razão isotópica observada, corresponde à média da razão isotópica nos vapores;

(6) os fatores de fracionamento são dados por:

$$\alpha = \left| \frac{(MA)_h}{(MA)_l} \right|^{1/2} \quad \text{e} \quad \beta = \left| \frac{(MB)_h}{(MB)_l} \right|^{1/2}$$

onde MA e MB são as massas moleculares dos vapores A e B, e h e l denotam isótopos pesado e leve do elemento M.

As razões isotópicas  $r_a$  e  $r_b$  dos vapores A

e B, são dadas por:

$$r_a = \alpha R \qquad r_b = \beta R$$

sendo R a razão isotópica da amostra que permanece no filamento.

Os fatores de fracionamento  $\alpha$  e  $\beta$ , são definidos como valores maiores que a unidade. Assim, o vapor é mais rico no isotópo leve do que na fase condensada no filamento, de acordo com o comportamento de Langmuir. Com o decorrer da evaporação, o filamento torna-se empobrecido no isotópo leve.

Kanno deduziu uma equação diferencial que descreve a variação da razão isotópica R. Posteriormente, considerou que a constante de proporcionalidade (K), não sofre variação durante o processo de evaporação, e integrou a equação diferencial obtendo:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = a \ln \frac{R}{R_0} + \ln \frac{R + 1}{R_0 + 1} + b \ln \frac{c + dR}{c + dR_0} \quad (9)$$

onde:  $Q_0$  é a quantidade de amostra inicial no filamento.

Q é a quantidade de amostra que permanece no filamento.

$R_0$  é a razão verdadeira ou não fracionada em  $Q_0$ .

$$a = (K + 1)/c$$

$$b = (\alpha - \beta)^2 K/cd$$

$$c = (\alpha - 1) + (\beta - 1) K$$

$$d = (\alpha - 1)\beta + \alpha(\beta - 1) K$$

A razão isotópica observada corresponde a média da razão isotópica no vapor

$$r_{ob} = r_m = \frac{(\alpha + \beta K)R + \alpha\beta(K + 1)R^2}{(K + 1) + (\beta + \alpha K)R} \quad (10)$$

Se  $K = 0$  ou  $K = \infty$ , corresponde à somente vaporização atômica ou molecular, respectivamente.

Empregando as equações (9) e (10) Kanno determinou as curvas teóricas do efeito de fracionamento isotópico.

A figura 4 mostra, a variação da razão isotópica observada ( $r_{ob}$ ), para iodeto de lítio, em função da fração de amostra evaporada, para diferentes composição do vapor.

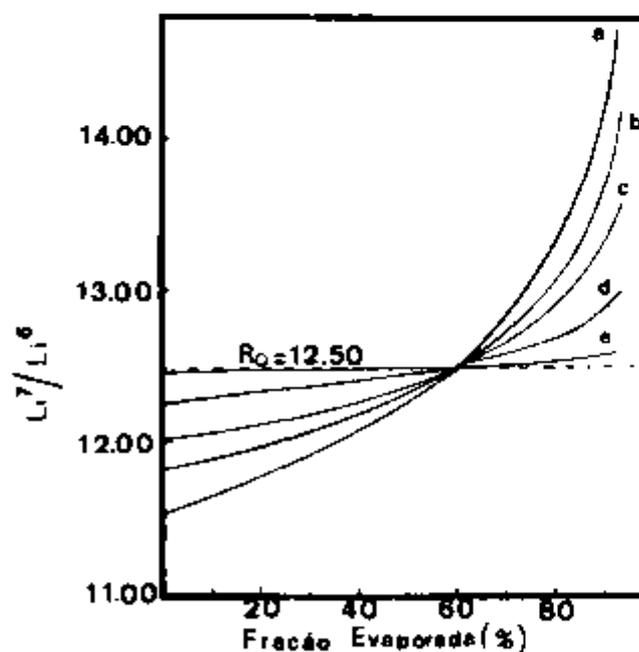


FIGURA 4 - Variação de Li-7/Li-6 com a composição do vapor.

- |                |                  |                |
|----------------|------------------|----------------|
| (a) $K = 0,00$ | (b) $K = 0,40$   | (c) $K = 1,00$ |
| (d) $K = 4,00$ | (e) $K = \infty$ |                |

Considerando que  $\alpha \neq \beta$  e a eficiência de ionização dos vapores são iguais Kanno demonstrou que a razão isotópica observada ( $r_{ob}$ ) e a verdadeira são iguais quando  $Q \approx 0,37Q_0$ , ou seja, quando 63% da amostra foi consumida. Se  $Q < 0,37Q_0$ ,  $r_{ob}$  é maior do que  $R_0$  e, se  $Q > 0,37Q_0$ ,  $r_{ob}$  é menor que  $R_0$ .

As curvas teóricas de fracionamento isotópico para os haletos de lítio são apresentados na figura 5. Kanno concluiu que para o lítio o efeito de fracionamento isotópico diminui com a utilização de um composto de alta massa molecular, no caso iodeto de lítio.

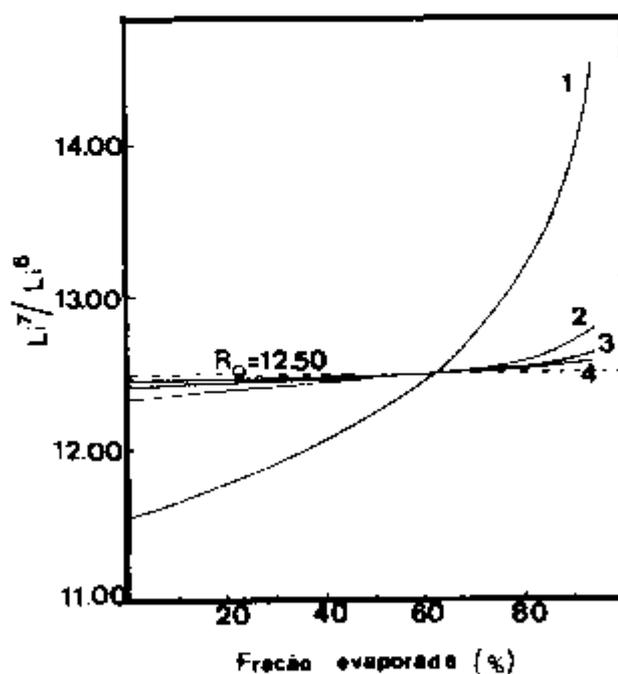


FIGURA 5 - Curvas de fracionamento para o lítio.

- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$     | (2) ${}^6\text{LiCl}-{}^7\text{LiCl}$ |
| (3) ${}^6\text{LiBr}-{}^7\text{LiBr}$ | (4) ${}^6\text{LiI}-{}^7\text{LiI}$   |

## II.5 - Técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa

A técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa é utilizada na determinação da concentração de elementos presentes numa amostra, e baseia-se na adição de uma quantidade conhecida de um traçador, cuja composição isotópica é diferente da amostra e na medida da variação da abundância isotópica utilizando-se o espectrômetro de massa.

A variação da composição isotópica do elemento pode ser relacionada com sua concentração na amostra (5).

A técnica de diluição isotópica oferece as seguintes vantagens:

(a) alta seletividade, precisão e exatidão;

(b) após a adição do traçador, as operações subsequentes, tais como: evaporação, secagem, separação química, etc., não precisam ser quantitativas, pois o resultado final depende somente da medida da razão isotópica.

(c) alta sensibilidade, a quantidade de amostra necessária para realizar a análise isotópica é da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  g.

Esta técnica é geralmente aplicada na determinação de elementos que apresentam no mínimo dois isótopos estáveis (elementos poliisotópicos), mas pode ser utilizada para alguns elementos monoisotópicos, com traçador

radioativo de longa vida do mesmo elemento (7).

As etapas experimentais envolvidas são:

(1) preparação e calibração da solução do traçador isotópico;

(2) pesagem de uma quantidade de amostra a ser analisada;

(3) adição de uma alíquota da solução traçador a solução amostra;

(4) tratamento químico da mistura para homogeneizá-la isotópicamente, isto é garantir o equilíbrio isotópico entre amostra e traçador;

(5) separação química do elemento a ser determinado;

(6) medida das razões isotópicas da amostra, do traçador e da mistura por espectrometria de massa;

(7) cálculo da concentração do elemento na amostra.

Para determinar a concentração de um elemento numa amostra, adiciona-se um número conhecido de átomos do elemento à amostra, traçador (24). Com o espectrômetro de massa mede-se a razão isotópica, podendo ser relacionada a variação da composição isotópica com a concentração.

Na determinação da concentração do lítio (constituído por dois isótopos estáveis, Lítio-6 e Lítio-7), emprega-se um traçador enriquecido no isótopo de lítio-6,

pois nas amostras naturais de lítio, o isótopo de lítio-7 apresenta uma maior abundância isotópica, da ordem de 93% (38).

Considerando  $N_A$  o número total de átomos de lítio numa alíquota da solução amostra, e  $N_T$  o número total de átomos de lítio na alíquota da solução do traçador. Após a mistura e equilíbrio isotópico entre traçador e amostra, a composição isotópica da mistura é dada por:

$$\left| \frac{6}{7} \right|_M = \frac{N_A(6)_A + N_T(6)_T}{N_A(7)_A + N_T(7)_T}$$

$$\left| \frac{6}{7} \right|_M = \frac{N_A(7)_A (6/7)_A + N_T(7)_T (6/7)_T}{N_A(7)_A + N_T(7)_T}$$

$$R_M = \frac{N_A(7)_A R_A + N_T(7)_T R_T}{N_A(7)_A + N_T(7)_T}$$

portanto:

$$N_A = N_T \frac{(7)_T}{(7)_A} \frac{(R_T - R_M)}{(R_M - R_A)} \quad (III)$$

onde:  $(7)_T$  e  $(7)_A$  corresponde a abundância isotópica do lítio-7 no traçador e na amostra, respectivamente.

$R_T$ ,  $R_M$  e  $R_A$  corresponde as razões isotópicas (Li-6/Li-7) nas soluções do traçador, da mistura e da amostra, respectivamente.

Relacionando o número total de átomos de lítio com a concentração total de lítio na solução da amostra (ou na solução do traçador, no caso da sua calibração), tem-se:

$$N = \frac{C \cdot m}{M} \quad (12)$$

onde: C corresponde a concentração total de lítio na solução amostra ou na solução traçador (g/g).

m corresponde a massa da alíquota da amostra ou do traçador.

M corresponde ao peso atômico total do lítio para a amostra ou para o traçador.

Relacionando-se as expressões (11) e (12), a concentração total de lítio numa amostra será calculada por:

$$C_A = C_T \frac{m_T}{m_A} \frac{M_A}{M_T} \frac{(7)_T}{(7)_A} \frac{(R_T - R_M)}{(R_M - R_A)} \quad (13)$$

A precisão da técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa depende:

(1) da calibração do traçador;

(2) da mistura, (amostra e traçador) que deve ser perfeitamente homogeneizada isotopicamente, pois o elemento a ser determinado deve apresentar-se em apenas um estado químico;

(3) da pureza da fração isolada;

(4) do efeito de fracionamento isotópico.

Na calibração do traçador, também aplicou-se a técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa. Sendo empregado um padrão isotópico de lítio, com composição isotópica definida e diferente do traçador.

A concentração total de lítio no traçador será calculada pela expressão:

$$C_T = C_P \frac{m_P}{m_T} \frac{M_T}{M_P} \frac{(7)_P}{(7)_T} \frac{(R_M - R_P)}{(R_T - R_M)} \quad (14)$$

onde:  $C_P, C_T$  corresponde as concentrações totais de lítio na solução do padrão e na solução do traçador, respectivamente;

$M_P, M_T$  corresponde aos pesos atômicos do lítio no padrão e no traçador, respectivamente;

$m_P, m_T$  corresponde as massas das alíquotas do padrão e do traçador, respectivamente;

$(7)_P, (7)_T$  corresponde as porcentagens atômicas do lítio-7 no padrão e no traçador, respectivamente;

$R_P, R_T, R_M$  corresponde as razões isotópicas (Li-6/Li-7) nas soluções do padrão, do traçador e da mistura, respectivamente.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 - Espectrômetro de massa TH-5

Para determinar as razões isotópicas do lítio foi utilizado um espectrômetro de massa termoiônico da Varian Mat, modelo TH-5, de focalização simples, sendo especialmente projetado para medidas de razão isotópica.

Apresenta um sistema analisador do tipo magnético, constituído por um tubo espectrométrico de 21,4 cm de raio de curvatura e deflexão iônica de  $90^{\circ}$ .

O diagrama funcional do sistema de análise do espectrômetro de massa TH-5 é mostrado na figura 6.

Na fonte termoiônica, os íons são gerados numa superfície de ionização. Sendo projetada para operar com cartuchos de ionização associado a filamentos do tipo: simples, duplos ou triplos.

O sistema óptico, na fonte iônica, extrai os íons da região de ionização acelerando-os com uma voltagem de até 10 kV, focalizando-os sobre a fenda da fonte. O sistema de análise é operado em alto vácuo.

O espectro de massa é obtido pela varredura do campo magnético, e a corrente iônica pode ser medida por: detetor do tipo copo Faraday, que possibilita medidas de corrente iônica num intervalo de  $10^{-14}$  a  $10^{-9}$  A; ou, detetor do tipo multiplicador de elétrons (SEV), que possibilita medidas num intervalo de  $10^{-17}$  a  $10^{-13}$  A.

Os detetores estão acoplado ao sistema registrador manual ou ao sistema de processamento de dados, através dos quais obtém-se os valores das razões isotópicas, pela medida das correntes iônicas registradas.

No caso da análise isotópica do lítio, empregou-se detetor do tipo copo Faraday, pois a sua utilização resultou um efeito de fracionamento isotópico menor.

As medidas das razões isotópicas do lítio foram obtidas automaticamente, com o auxílio do sistema automático de monitoração e processamento de dados (Spectrosystem 106 TH - Programa sistema - KOS 3 Tipo 1)(20,33), que permite obter para cada número de massa os seguintes dados: valor da razão isotópica em %, desvio padrão relativo em %, porcentagem atômica e porcentagem em peso.

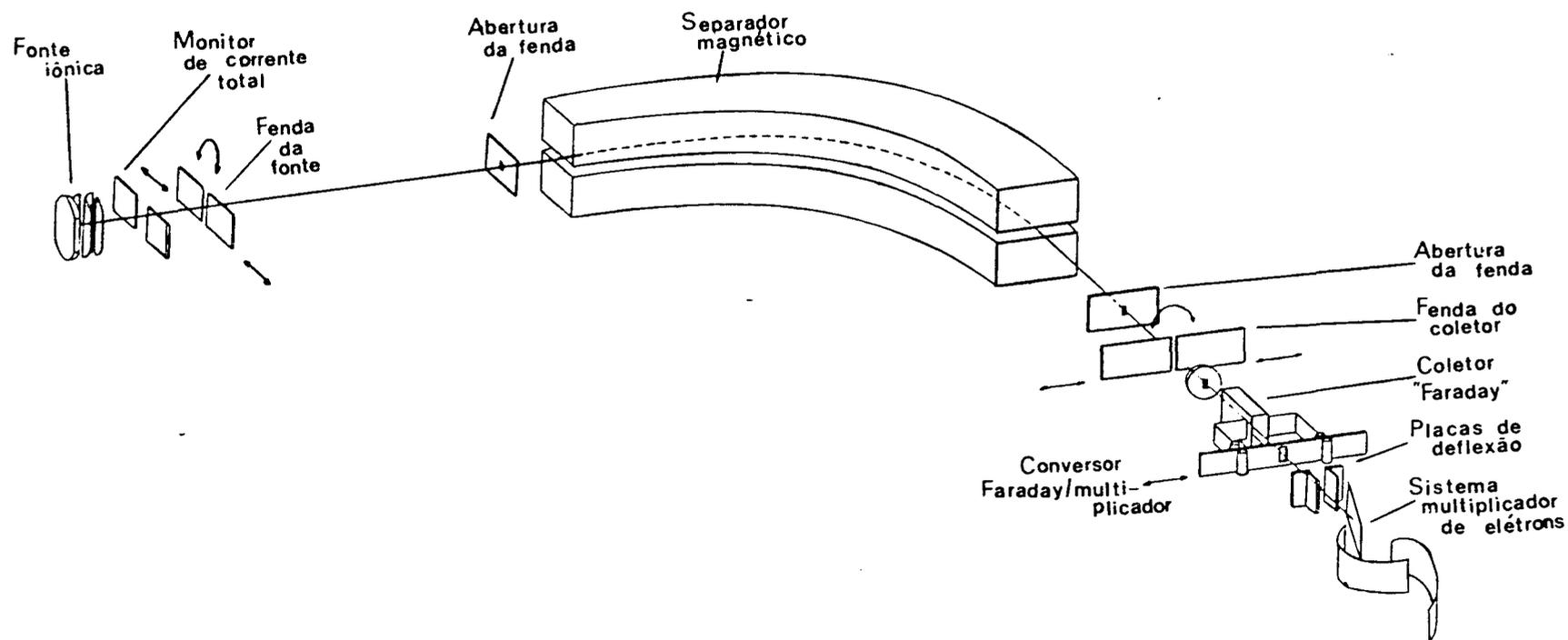


FIGURA 6 - Esquema do espectrômetro de massa TH-5

### III.2 - Procedimento experimental

#### III.2.1 - Estudo de emissões termoiônicas do lítio

No estudo preliminar das emissões termoiônicas do lítio, foi utilizada uma amostra de padrão isotópico de lítio, fornecida pelo Dr. Svec, do Department of Energy's Ames Laboratory, na forma de carbonato, cuja razão isotópica (Li-6/Li-7) é igual a  $0,0832 \pm 0,0002$  (15).

O objetivo deste estudo preliminar foi estabelecer as condições experimentais adequadas para a determinação da razão isotópica do lítio, e estabelecer um procedimento ótimo para a medida, no qual o efeito de fracionamento isotópico do lítio seja minimizado e as condições de análise controladas e reprodutíveis.

Os parâmetros experimentais estudados foram: tipo de arranjo de filamento, quantidade de amostra a ser analisada, forma química de deposição e temperatura do filamento.

Deste modo, foi preparada uma solução de nitrato de lítio, pela dissolução do padrão isotópico em ácido nítrico 0,5 N, obtendo uma solução com concentração de cerca de 5  $\mu\text{g}$  de lítio/ml de solução, que foi empregada na preparação de soluções de sulfato de lítio, cloreto de lítio, iodeto de lítio, iodeto de lítio em etanol e nitrato de lítio em diferentes concentrações, antes de cada análise. Estas foram depositadas nos filamentos, que são descartados após analisados.

### III.2.2 - Deposição das amostras

Antes da deposição da amostra de lítio no filamento, este foi previamente descontaminado por aquecimento durante 30 minutos, para eliminar impurezas retidas durante a sua montagem.

Uma gota de cerca de 10 microlitros da solução amostra a ser analisada foi depositada na superfície do filamento, com um tubo capilar descartável. A seguir, o filamento foi aquecido pela passagem de corrente elétrica para evaporar a solução depositada.

### III.2.3 - Procedimento da análise isotópica com o espectrômetro de massa

Nos estudos preliminares para determinar a razão isotópica do lítio com espectrômetro de massa foram empregados dois tipos de arranjo de filamento: simples e duplo. A utilização de filamento simples não permite o controle da temperatura de ionização e evaporação da amostra isoladamente, o que é possível com o filamento duplo.

No caso da análise isotópica do lítio empregou-se filamento duplo, aumentou-se apenas a temperatura do filamento de ionização, devendo ser controlada, pois a razão evaporação-ionização dos átomos de lítio é em fun-

ção da temperatura. Sendo selecionada para obtenção de uma boa emissão do feixe de íons de lítio.

O cartucho contendo o filamento com a amostra depositada foi colocada na fonte iônica do espectrômetro de massa e quando a pressão atingiu o valor adequado, cerca de  $10^{-8}$  torr, iniciou-se a análise. A amostra foi desgaseificada por cerca de 60 a 90 minutos, e resfriada por 15 minutos antes de reiniciar a análise.

O processo de desgaseificação da amostra consiste na redução dos sinais emitidos por impurezas, tais como, sódio e potássio.

Tanto no processo de desgaseificação da amostra, quanto durante a análise, a temperatura do filamento deve ser elevada lentamente, pelo controle da corrente elétrica do filamento de ionização.

Aumentou-se a corrente do filamento de ionização até a obtenção da intensidade iônica dos picos de interesse (lítio-6 ou lítio-7), a seguir ajustou-se a focalização e realizou-se a varredura manual do campo magnético. A elevação da corrente no filamento de ionização foi concluída por volta de 2,0 A, numa aceleração de 6 kV. Obtida a estabilidade do feixe iônico o controle foi colocado para externo e, a varredura passa a ser realizada pelo sistema de computação.

Outro parâmetro estudado, foi a quantidade de amostra a ser depositada para realizar a análise. Com quantidade de 10 ou 5  $\mu\text{g}$  os resultados não foram satisfatórios, devido a dificuldade e tempo de análise necessário

para obter-se intensidades iônicas estáveis. Verificou-se que a quantidade ideal de amostra para realizar uma análise isotópica do lítio é cerca de 2 - 1 µg.

### III.3 - Procedimento para a determinação de lítio em matrizes de urânio por diluição isotópica-espectrometria de massa

#### III.3.1 - Preparação e calibração do traçador isotópico

Para determinar a concentração de lítio por diluição isotópica-espectrometria de massa preparou-se uma solução de traçador de lítio, cuja concentração deve ser conhecida com precisão. Esta solução também foi calibrada pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa.

A solução de traçador foi preparada a partir de uma amostra de lítio metálico enriquecido no isótopo de lítio-6, da Oak Ridge National Laboratory. Sendo calibrada com uma solução de padrão isotópico de lítio natural fornecida pelo Dr. Svec. As características isotópicas do traçador e padrão isotópico são dadas na tabela III.

Para determinar a concentração de lítio por esta técnica, foi necessário preparar as seguintes soluções:

(a) Solução do padrão isotópico: preparada a partir de uma quantidade pesada de carbonato de lítio na-

tural, padrão isotópico, e dissolvida em ácido nítrico 0,5 N. A concentração desta solução foi de 40 µg de lítio por g de solução.

(b) Solução de traçador isotópico: preparada a partir de uma quantidade pesada de lítio metálico enriquecido no isótopo leve, e dissolvida em ácido nítrico 0,5 N. A concentração dessa solução foi de 35 µg de lítio por g de solução.

Foi preciso tomar certas precauções durante a preparação desta solução, pois o lítio metálico é altamente reativo e exposto ao ar resulta um rápido enegrecimento na sua superfície metálica (18). Por este motivo, a amostra de lítio metálico vem envolvida em óleo mineral, que deve ser removido antes de sua pesagem.

Assim todas as operações envolvidas na preparação desta solução foram realizadas numa "glove-box", em atmosfera de argônio e umidade controlada, inferior a 15%.

(c) Solução mistura (traçador e padrão): as misturas foram preparadas com alíquotas pesadas e extraídas das soluções do padrão e do traçador. As soluções misturas foram evaporadas à secura, e o resíduo dissolvido em ácido nítrico 0,5 N, para assegurar completa troca isotópica.

Uma gota destas soluções foram depositadas nos filamentos, e determinou-se as razões isotópicas do lítio com auxílio do espectrômetro de massa, conforme procedimento de análise descrito anteriormente.

TABELA III - Características isotópicas das amostras utilizadas como padrão e traçador isotópico.

	peso atômico	abundância lítio-6 (%)	isotópica lítio-7 (%)
padrão	6,9391	7,681	92,319
traçador	6,0114	98,861	1,139

### III.3.2 - Procedimento químico de Amostras

Na determinação da concentração de lítio foram empregados dois tipos de amostras: uma solução de nitrato de uranila, utilizada na preparação do óxido de urânio e uma amostra de rocha padrão (G-2), da United States Geological Survey.

Tomou-se três alíquotas de cada amostra e adicionou-se a cada uma, quantidades diferentes e conhecidas da solução de traçador.

Foi necessário separar o lítio das amostras, devido encontrar-se em baixa concentração nas amostras e, também, porque observou-se que altos teores de sódio interferiria na sua emissão, durante a análise isotópica com o espectrômetro de massa. A técnica empregada para a separação química do lítio foi a de troca iônica.

Na separação do lítio da amostra de nitrato de uranila foi utilizada uma coluna de vidro de 23 cm de altura e 1,2 cm de diâmetro, preenchida com 15 cm de resina AG 50W-X8, 200-400 mesh.

A amostra de nitrato de uranila, com e sem traçador, foi evaporada à secura, em banho-maria, para remover o ácido livre. O resíduo foi dissolvido em solução de cloreto de amônio 1 N e passado através da coluna, que foi lavada com 40 ml de cloreto de amônio 1 N. O efluente e as águas de lavagem foram coletadas e evaporadas à secura. O resíduo foi aquecido cuidadosamente para decompor os sais

de amônio (2) e dissolvido em ácido nítrico 0,5 N. Uma gota desta solução foi depositada no filamento, para ser analisada no espectrômetro de massa.

As colunas de troca iônica foram calibradas com um fotômetro de chama da Micronal, modelo B 262.

Durante a separação, realizou-se o teste descrito por Feigl (13), para verificar se o urânio ficou retido na resina e não estava eluindo. Este teste consiste na reação do urânio em solução, com ferrocianeto de potássio, formando um complexo estável de coloração castanho avermelhado.

Para a separação do lítio da rocha padrão, com e sem traçador, a amostra foi dissolvida numa mistura ácida contendo 15 ml de ácido fluorídrico e 0,5 ml de ácido perclórico.

Uma dissolução mais rápida e eficiente, foi obtida empregando uma bomba de dissolução, constituída por uma cápsula de confinamento e uma tampa de aço inoxidável. A amostra foi colocada num recipiente de teflon e introduzido na bomba de dissolução, que foi fechada e aquecida durante 2 horas numa estufa, a uma temperatura de cerca de 120°C.

Após a dissolução, eliminou-se o ácido fluorídrico em excesso, por aquecimento em sistema aberto. A amostra foi lavada e evaporada à secura, com adições sucessivas de água bidestilada (duas a três vezes), diluída e centrifugada. Coletou-se o sobrenadante, que foi evaporado e dissolvido numa solução de ácido clorídrico 0,1 N - 50%

metanol.

Esta solução foi passada através de uma coluna de troca iônica, de 25 cm de altura e 2 cm de diâmetro, contendo 20 g de resina AG 50W-X8, 200-400 mesh, previamente equilibrada com uma solução de ácido clorídrico 0,1 N - 50% metanol. A coluna foi lavada com ácido clorídrico 0,01 N - 50% metanol, e o lítio eluído com cerca de 500 ml de ácido nítrico 1,0 N - 80% metanol, num fluxo de  $3,0 \pm 0,5$  ml/min. (34).

Colctou-se frações de 25 ml e pela técnica de fotometria de chama, determinou-se qual a fração que continha o lítio. Esta foi evaporada em banho-maria e dissolvida com ácido nítrico 0,5 N. Uma gota desta solução foi depositada no filamento e analisada no espectrômetro de massa.

Foi realizada também, uma análise em branco para determinar a contaminação de lítio nos reagentes e materiais utilizados, empregando-se o procedimento descrito anteriormente.

#### IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estabelecimento dos parâmetros experimentais para a medida da razão isotópica do lítio com o espectrômetro de massa termoiônico, empregando-se o padrão isotópico do lítio fornecido pelo Dr. Svec.

Na segunda etapa, determinou-se, pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa, a baixa concentração de lítio em materiais de interesse nuclear.

##### IV.1 - Otimização dos parâmetros experimentais

Os parâmetros experimentais estudados, para assegurar uma medida precisa e exata da razão isotópica foram: tipo de arranjo de filamento, quantidade e forma quí-

mica da amostra depositada e voltagem de aceleração dos íons.

A estabilidade da intensidade iônica, a temperatura de análise e o efeito de fracionamento isotópico dependem da forma química da amostra depositada no filamento.

Experimentou-se qual o arranjo de filamento, simples ou duplo, adequado para realizar a análise isotópica do lítio.

Em cada arranjo de filamento, foi depositada a mesma quantidade e forma química da solução do padrão isotópico. E os resultados obtidos para a razão isotópica são apresentados na tabela IV.

Comparando-se os resultados obtidos para a razão isotópica com o valor do padrão isotópico, verificou-se que na análise isotópica do lítio com filamento simples o efeito de fracionamento isotópico foi maior que na análise com filamento duplo.

Isto é devido ao fato, que quando empregasse o filamento simples, átomos (ou moléculas) da amostra depositada no filamento sofrem um processo simultâneo de evaporação e ionização. Com o filamento duplo, átomos (ou moléculas) da amostra depositada evaporam e ionizam-se ao colidirem com o filamento de ionização, aquecido a uma temperatura mais alta.

Com o filamento duplo, a corrente do filamento da amostra não foi elevada, e a amostra foi evaporada apenas com o calor irradiado pelo filamento de ioniza-

ção. Portanto, a emissão dos íons de lítio ocorreram a uma temperatura de análise inferior que a do filamento simples, observando-se um menor efeito de fracionamento.

A precisão da análise obtida com arranjo de filamento simples foi de 0,4%, enquanto que com arranjo de filamento duplo foi de 0,2%.

TABELA IV - Resultados obtidos para a análise do padrão isotópico depositado em filamento simples e duplo.

razão isotópica ( ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ )	
filamento simples	filamento duplo
0,0800 $\pm$ 0,0001	0,0824 $\pm$ 0,0001
0,0809 $\pm$ 0,0002	0,0830 $\pm$ 0,0001
0,0804 $\pm$ 0,0001	0,0825 $\pm$ 0,0001
0,0805 $\pm$ 0,0001	0,0824 $\pm$ 0,0001
0,0803 $\pm$ 0,0003	0,0825 $\pm$ 0,0001
0,0803 $\pm$ 0,0002	0,0824 $\pm$ 0,0001
0,0800 $\pm$ 0,0002	0,0826 $\pm$ 0,0001
Média = 0,0803 $\pm$ 0,0003	Média = 0,0826 $\pm$ 0,0002

Verificou-se qual a voltagem de aceleração adequada para a emissão dos íons de lítio. E observou-se, que utilizando uma aceleração de voltagem igual a 2 kV, o efeito de fracionamento isotópico é maior. Enquanto que,

para uma aceleração de 6 kV, obteve-se a melhor precisão de 0,06%.

Com o objetivo de verificar qual a quantidade mínima de amostra necessária para obter-se uma intensidade iônica estável e suficiente para realizar a análise, efetuou-se análises isotópicas do lítio, com diferentes quantidades de amostra depositada no arranjo de filamento duplo.

Na tabela V, são apresentados os resultados obtidos para a razão isotópica, na análise de  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$  e  $10^{-6}$  g do padrão isotópico, depositadas na forma de nitrato.

Observou-se que quanto maior a quantidade de amostra depositada no filamento, menor era a temperatura de emissão dos íons de lítio, mas a intensidade iônica não permanecia estável durante a análise isotópica.

Outro problema, ao se trabalhar com grandes quantidades de amostra, é o de contaminação da fonte iônica, causando efeito memória nas análises subsequentes.

Na análise de amostras da ordem de  $10^{-5}$  g observou-se um menor efeito de fracionamento, mas devido ao problema de contaminação da fonte iônica e da precisão da análise ter sido inferior, optou-se pela utilização de uma quantidade de amostra da ordem de  $1 - 2 \cdot 10^{-6}$  g de lítio.

TABELA V - Resultados obtidos para análise do padrão isotópico com quantidades diferentes depositada no filamento duplo.

quantidade de amostra (g)	corrente filamento de ionização (A)	razão isotópica (Li-6/Li-7)	desvio padrão relativo (%)
$10^{-5}$	1,4	$0,0826 \pm 0,0003$	0,4
$5 \cdot 10^{-6}$	1,8	$0,0816 \pm 0,0002$	0,2
$10^{-6}$	2,0	$0,08170 \pm 0,00005$	0,06

A temperatura de análise e o efeito de fracionamento isotópico dependem da natureza da espécie química que evapora, portanto, é necessário escolher uma forma química adequada para a deposição da amostra de lítio.

Na tabela VI, são apresentados os resultados nas análises do padrão isotópico de lítio, depositado na forma de cloreto, iodeto, nitrato e sulfato.

TABELA VI - Resultados obtidos para diferentes formas químicas de deposição.

forma química deposição	corrente de ionização (A)	razão isotópica (Li-6/Li-7)	desvio padrão relativo (%)
$\text{Li}_2\text{SO}_4$ (em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 N)	2,1	$0,0819 \pm 0,0002$	0,24
$\text{LiCl}$ (em $\text{HCl}$ 0,5 N)	2,0	$0,0818 \pm 0,0002$	0,24
$\text{LiI}$ (em $\text{HI}$ 0,5 N)	2,4	$0,0800 \pm 0,0004$	0,50
$\text{LiI}$ (em me- tanol)	2,3	$0,0813 \pm 0,0004$	0,49
$\text{LiNO}_3$ (em $\text{HNO}_3$ 0,5 N)	1,8	$0,0826 \pm 0,0001$	0,12

Vários autores, estudaram o comportamento do lítio, durante a sua análise isotópica, obtendo diferentes conclusões quanto a forma química ideal para deposição das amostras.

Na tabela VII, apresentam-se os valores para a razão isotópica de lítio obtidos neste trabalho e os da literatura, para a análise do mesmo padrão isotópico.

Svec et al (15), realizaram a análise do padrão isotópico na forma de iodeto, obtendo o valor de  $0,0832 \pm 0,0002$ , com uma precisão de 0,24%.

Chitambar et al (9), estudaram duas formas químicas de deposição do lítio, sulfato e nitrato. Obtendo uma precisão da ordem de 0,5% quando o padrão de lítio foi analisado na forma de nitrato, enquanto que na análise na forma de sulfato a precisão foi de 0,8%. Apesar da precisão ter sido menor, o valor da razão isotópica medida se aproxima mais do valor do padrão, nesse último caso. A explicação dos autores, para esta diferença, é devido ao fato do ponto do sulfato de lítio ser maior que do nitrato de lítio, necessitando elevar mais a temperatura do filamento para obter uma intensidade iônica suficiente para realizar a análise. Concluíram que o nitrato é a forma química ideal para a deposição do lítio.

De Bièvre et al (26) também realizaram análises isotópicas de lítio na forma de iodeto, obtendo o valor de  $0,0814 \pm 0,0003$ , e uma precisão de 0,4%. Comparando o valor obtido com o do padrão, verificou-se uma diferença de 2%, apesar de terem analisado o padrão na mesma

forma química, que a utilizada por Svec.

Callis et al (6) realizaram a análise do padrão isotópico de lítio na forma de cloreto, obtendo o valor de  $0,0820 \pm 0,0004$ , com uma precisão de 0,5%. Sendo que não obtiveram uma explicação satisfatória para a diferença entre o seu valor e o do padrão.

TABELA VII - Análise comparativa da razão isotópica de lítio.

forma química	Razão isotópica (Li-6/Li-7)				
	neste trabalho	Svec (15)	Callis (6)	De Bièvre (26)	Chitambar (9)
nitrato	$0,0826 \pm 0,0001$	-	-	-	$0,0825 \pm 0,0004$
sulfato	$0,0819 \pm 0,0002$	-	-	-	$0,0833 \pm 0,0007$
cloreto	$0,0818 \pm 0,0002$	-	$0,0820 \pm 0,0004$	-	-
iodeto	$0,0800 \pm 0,0004$	$0,0832 \pm 0,0002$	-	$0,0814 \pm 0,0003$	-

Diferentes formas químicas de deposição do lítio, foram estudadas por Boniforti et al (1), utilizando como amostra um produto comercial da Johnson-Matthey, sendo que não realizaram análise com o padrão isotópico, pois seu objetivo era verificar qual a melhor forma química para deposição do lítio.

Realizaram análises isotópicas do lítio depositado na forma de cloreto, iodeto, fluoreto, perclorato, nitrato e sulfato. Os resultados obtidos são apresentados na tabela VIII. E concluíram que sulfato, perclorato e cloreto são formas químicas adequadas para a deposição do lítio. Em particular, na forma de cloreto onde a análise apresentou uma precisão da ordem de 0,14%.

Portanto, analisando apenas os dados contido na literatura, não é possível estabelecer qual a forma química adequada para a deposição do lítio, pois esta dependerá do procedimento global de análise.

TABELA VIII - Resultados obtidos por Boniforti para a análise isotópica de uma amostra comercial de lítio para diferentes formas químicas de deposição.

forma química de deposição	iodeto	cloreto	fluoreto	perclorato	nitrato	sulfato
razão isotópica (Li-7/Li-6)	12,50 + 0,01	12,48 ± 0,02	12,36 ± 0,03	12,54 ± 0,03	12,47 ± 0,07	12,35 ± 0,02

Neste trabalho, observou-se que na análise isotópica do lítio depositado na forma de nitrato, o valor obtido para a razão isotópica é o que mais se aproxima ao valor do padrão, com uma precisão de 0,12%, verificando-se também, um menor efeito de fracionamento.

A amostra na forma de nitrato é facilmente preparada, sem envolver muitas etapas químicas, diminuindo os riscos de contaminação da amostra.

#### IV.2 - Fracionamento isotópico - Comparação dos resultados e o modelo teórico

Com os dados obtidos na análise do padrão isotópico de lítio, comparou-se o comportamento do fracionamento isotópico do lítio com o modelo teórico de Kanno.

Calculou-se, a fração de amostra evaporada através da equação (9), para as diferentes formas químicas de deposição. Nas análises com o espectrômetro de massa foram detectados somente íons atômicos, portanto nos cálculos considerou-se que apenas espécies atômicas evaporavam do filamento.

Curvas de fracionamento isotópico, foram traçadas com os dados da tabela IX e comparadas com a curva teórica de Kanno (figura 7).

Observou-se que para a razão isotópica igual a 12,50, assumida por Kanno como o valor verdadeiro, a fra-

ção evaporada da amostra é de aproximadamente igual a 55% para nitrato, e em torno de 50% para as outras formas de deposição. Concordando com o valor de 63% obtido por Kanno.

Neste trabalho, o valor verdadeiro para a razão isotópica do padrão de lítio é 12,02 ( $\text{Li-7/Li-6}$ ). O gráfico mostra que para todas as formas de deposição empregadas, as curvas se encontram num mesmo ponto e a fração evaporada da amostra corresponde a 45%, aproximadamente. Na curva teórica, em torno de 45% da amostra evaporada corresponde a razão isotópica de 12,02.

O modelo teórico de Kanno, avalia o comportamento do efeito de fracionamento isotópico na medida da razão isotópica, com espectrômetro de massa termoiônico. Mas o emprego deste modelo para corrigir fracionamento, necessita do conhecimento da fração exata de amostra evaporada em função da quantidade de amostra depositada, da temperatura e do tempo de análise. Na prática isto não seria possível. Assim o método de correção utilizado foi o de Gladyszewski et al (17).

TABELA IX - Dados utilizados para construir as curvas de fracionamento experimental.

$R_{7/6}$  = razão isotópica (Li-7/Li-6)

F.E. = fração evaporada

cloreto de lítio		iodeto de lítio		sulfato de lítio		nitrato de lítio	
$R_{7/6}$	FE (%)	$R_{7/6}$	FE (%)	$R_{7/6}$	FE (%)	$R_{7/6}$	FE (%)
12,09	38	12,00	35	12,06	37	12,05	36
12,14	41	12,24	45	12,22	44	12,15	40
12,24	45	12,30	48	12,29	47	12,42	55
12,28	48	12,41	54	12,33	50	12,48	59
12,41	55	12,61	58	12,41	54	12,53	62

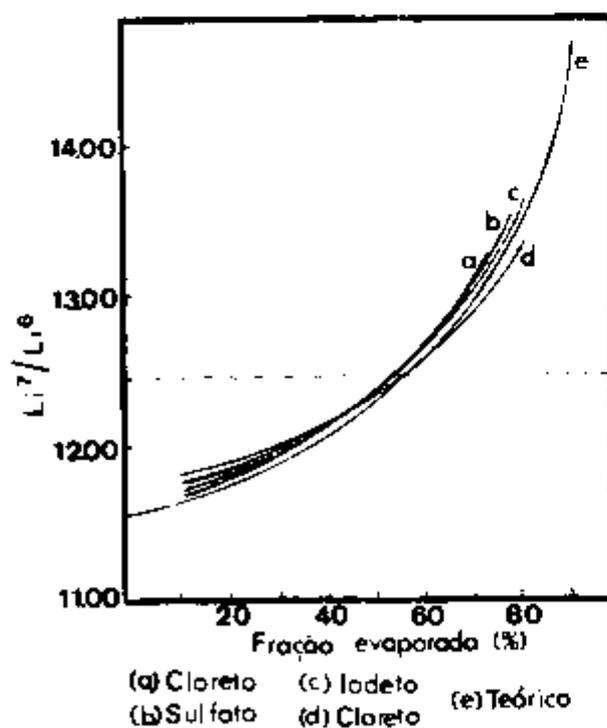


FIGURA 7 - Comparação entre as curvas de fracionamento experimentais e teórica.

#### IV.3 - Determinação da concentração de lítio

Na determinação da concentração de lítio pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa considerou-se:

1. Cálculo do fator de fracionamento isotópico (K) - Na tabela X, apresentam-se os valores medido para a razão isotópica (Li-7/Li-6) e a intensidade iônica, obtidos durante a análise de uma amostra do padrão isotópico de lítio.

Com estes valores calculou-se o fator de fracionamento isotópico (K) conforme o método descrito em II.4. E o valor obtido foi igual a 0,9631285, mostrando um fracionamento da ordem de 4%.

As medidas da razão isotópica do lítio são corrigidas com o fator de fracionamento.

As medidas foram realizadas após duas horas do início da análise, para obter uma intensidade iônica suficiente para obtê-las.

2. Calibração do traçador de lítio - Na determinação da concentração de lítio, pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa, empregou-se uma solução de traçador, cuja concentração de lítio deve ser conhecida com precisão.

O traçador empregado foi uma amostra de lítio enriquecida no isótopo leve, (lítio-6) e o padrão uti-

lizado para a sua calibração foi o fornecido pelo Dr. Svec.

Na tabela XI, apresentam-se os valores medidos para calcular concentração de lítio na solução do traçador, através da equação (14).

O valor obtido para concentração de lítio foi de  $35,64 \pm 0,01$   $\mu\text{g}$  de lítio/g de solução, com precisão de 0,03%.

TABELA X - Dados obtidos para o cálculo do fator de fracionamento.

tempo de análise (min.)	razão isotópica (Li-7/Li-6)	intensidade de corrente iônica (A) $10^{-11}$
159	12,45	1,58
165	12,42	1,70
171	12,45	1,77
177	12,45	1,83
183	12,47	1,88
189	12,48	1,92
195	12,48	1,96
201	12,48	1,98
207	12,49	2,00
213	12,49	2,03
219	12,48	2,07
225	12,49	2,08
231	12,50	2,09
237	12,50	2,09
242	12,52	2,10
248	12,52	2,10
254	12,53	2,11

TABELA XI - Dados para calibração da solução de traçador.

mistura	massa (g)		razão isotópica (Li-6/Li-7)			concentração (µg Li/g solução)	
	padrão	traçador	padrão	traçador	mistura	padrão	traçador
1	1,00149	1,00210			1,177 + 0,005		35,64
2	1,21157	1,48962	0,0830 +0,0001	87,56 + 0,04	1,423 + 0,003	40	35,63
3	1,50424	1,13148			0,9084 + 0,0003		35,65
4	1,49848	1,00162			0,8172 + 0,0002		35,65

3. Prova em branco - Durante a calibração das colunas de troca iônica, na separação química do lítio, foi feita uma prova em branco para verificar o teor de lítio e sódio, nos reagentes. E pela técnica de fotometria de chama observou-se que a concentração de lítio era em torno de  $10^{-7}$  g.

4. Determinação da concentração de lítio nas amostras de nitrato de uranila - Após o tratamento químico das misturas, contendo traçador e amostra, como descrito em III32, mediu-se as razões isotópicas e calculou-se a concentração de lítio, empregando-se a equação (13). Os valores são apresentados na tabela XII.

O valor obtido para a concentração de lítio na amostra de nitrato de uranila, foi de  $2,06 \pm 0,04$  µg de

lítio/g de solução. E a precisão da análise foi de 1,6%.

A não reprodutibilidade dos resultados é devido a não homogeneização da amostra.

TABELA XII - Dados para o cálculo da concentração de lítio na solução de nitrato de uranila.

mistura	massa (g)		razão isotópica (Li-6/Li-7)			concentração amostra ( $\mu\text{g Li/g sol.}$ )
	amostra	traçador	amostra	traçador	mistura	
1	5,00683	0,49941	0,0812 $\pm 0,0001$	87,56 $\pm 0,04$	2,072 $\pm 0,005$	2,16
2	4,99689	0,72000	"	"	2,893 $\pm 0,002$	2,19
3	4,99977	1,01830	"	"	4,131 $\pm 0,004$	2,12

5. Determinação da concentração de lítio em amostra de rocha padrão - Com o objetivo de verificar a exatidão da técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa, determinou-se a concentração de lítio numa amostra de rocha padrão da USGS (G-2).

A tabela XIII, mostra os valores obtidos para determinar a concentração de lítio na amostra de rocha, empregando-se a equação (13).

O valor obtido para a concentração de lí

tio, foi de  $34,62 \pm 0,02$   $\mu\text{g}$  de lítio/g de solução. Com uma precisão de 0,06%.

TABELA XIII - Dados para o cálculo da concentração de lítio na amostra de rocha padrão.

mistura	massa (g)		razão isotópica (Li-6/Li-7)			concentração amostra ( $\mu\text{g}$ Li/g sol.)
	amostra	traçador	amostra	traçador	mistura	
1	0,50062	0,51399	0,0819 $\pm 0,0003$	87,56 $\pm 0,04$	1,370 $\pm 0,004$	34,71
2	0,50044	0,76512	"	"	1,985 $\pm 0,008$	34,74
3	0,50066	0,867459	"	"	2,234 $\pm 0,002$	34,72

Os valores para a concentração de lítio na amostra G-2, obtido neste trabalho e os da literatura são dado na tabela (XIV).

Verificando-se que o valor obtido neste trabalho está dentro da faixa dos valores obtidos em outros trabalhos. O valor fornecido por Flanagan (14) é uma média de valores obtidos por diferentes autores.

Comparando-se os valores da tabela XIV, existe uma concordância nos resultados. Strelow et al (34) utilizaram a técnica de espectrografia de absorção atômica Wacks et al (36) a técnica de análise por ativação de nêu

trons, para determinar a concentração de lítio.

A determinação da concentração de lítio pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa mostrou boa precisão (0,06%) e exatidão (0,5%).

TABELA XIV - Análise comparativa da concentração de lítio em amostra de rocha padrão da USGS.

Amostra	concentração ( $\mu\text{g Li/g sol.}$ )			
	neste trabalho	Flanagan (14)	Strelow (34)	Wacks (36)
G2	34,62 $\pm$ 0,02	34,8	34,3 $\pm$ 0,3	34,9

## V - CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação exata e precisa da abundância isotópica do lítio por espectrometria de massa termoiônica e determinação da baixa concentração do lítio pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa.

Os parâmetros experimentais como: tipo de arranjo de filamento, voltagem de aceleração, quantidade e forma química da amostra depositada e temperatura de análise foram investigados e as condições experimentais otimizadas para uma análise isotópica reproduzível são mostrados na tabela XV.

Um estudo da variação da razão isotópica medida como uma função do tempo de análise foi realizada e o fracionamento observado foi comparado com o modelo teórico desenvolvido por Kanno, mostrando boa concordância.

A previsão teórica de Kanno, para a fração de amostra evaporada quando a razão isotópica aproxima-se do valor verdadeiro, foi comprovado experimentalmente.

TABELA XV - Condições experimentais otimizadas neste trabalho para a medida da razão isotópica.

forma química de deposição	nitrato
quantidade de amostra ( $\mu\text{g}$ )	1-2
tipo de detetor	Faraday
voltagem de aceleração (kV)	6
corrente do filamento de ionização (A)	1,8-2,0
tempo de análise (horas)	2-3

Na análise isotópica do lítio foi observado um fracionamento isotópico de 4%, necessitando portanto corrigir as razões isotópicas medidas. Esta correção foi realizada pelo método de Gladyszewski et al (1) utilizando os dados da variação da razão isotópica em f

ção do tempo de análise.

A baixa concentração de lítio em amostras de nitrato de uranila e em rocha padrão foram determinadas pela técnica de diluição isotópica-espectrometria de massa, utilizando-se um traçador enriquecido no isótopo de lítio-6. O procedimento químico para dissolução e separação do lítio das amostras foram estabelecidos. As concentrações observadas mostraram uma precisão de  $\pm 1,6\%$  para a amostra de nitrato de uranila e  $\pm 0,06\%$  para a amostra de rocha padrão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADRIANI, A. & BONIFORTI, R. Analisi isotopica del lítio. Roma, Comitato Nazionale Energia Nucleare, 1975. (GNEN-RT/CHI(75)8).
2. ATHAVALE, V.T. & KRISHNAN, C.V. Determination of alkalis in uranium. J. Sci. Ind. Res. B21: 339-40, 1962.
3. BIÈVRE, P. de Accurate isotope ratio mass spectrometry: some problems and possibilities. In: DALY, N.R. editor. Advances in mass spectrometry: proceedings of the international conference held at Florence, 30 August - 3 September, 1976. V.7 London, The Institute of Petroleum, 1978. p. 395-434.
4. BOAS perspectivas para o lítio. Ciências da Terra.(3): 64-5, mar/abr. 1982.
5. BONIFORTI, R. Diluizione isotopica analisi per. (Es- tratto dal vol. IV, della Enciclopedia della chimica). p. 498-502.
6. CALLIS, E.L.; ESSLING, A.E.; REEDY, G.; MEYER, R Absolute Li isotope ratio measurements. Argonne, I sem data.

7. CAMERON, A.E. Mass spectrometry of lithium. In: RODDEN, C.J. editor. Analysis of essential nucleare reactor materials. Washington, U.S. Atomic Energy Commission, 1964. p. 1988-1109.
8. CAMERON, A.E. Variation in the natural abundance of the lithium isotopes. J. Am. Chem. Soc., 77: 2731-3, 1955.
9. CHITAMBAR, S.A.; KAVIMANDAN, V.D.; AGGARWAL, S.K.; RAMASUBRAMANIAN, P.A.; SHAH, P.M.; ALMOCILA, A.I.; ACHARYA, S.N.; PARAB, A.R.; JAIN, H.C.; MATHEWS, C.K.; SVEC, H.J. Mass spectrometric analysis of lithium. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1978. p. 1-12. (BARC-976).
10. EBERHARDT, A.; DELWICHE, R.; GEISS, J. Z. Naturforsch., 19a: 736, 1964.
11. ELLIOT, R.M. Ion Sources. In: Mc DOWELL, C.A.; editor. Mass Spectrometry, New York, 1963. p. 69-88.
12. EVANS, E.A. Tritium and its compounds. 2.ed. London, Butterworths, 1974.
13. FEIGL, F. Spot tests in inorganic analysis. Netherlands, Elsevier, 1958. p. 204-10.
14. FLANAGAN, F.J. U.S. Geological Survey Standards

- First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. Geo Chim. Cosmochim. Acta., 33: 81-120, 1969.
15. FLESCH, G.D.; ANDERSON, A.R.; SVEC, H.J. A secondary isotopic standard for  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  determination. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12: 265-72, 1973.
16. FRIEDMAN, L. Mass spectrum of lithium iodide. J. Chem. Phys., 23(3): 477-82, 1955.
17. GLADYSZEWSKI, L. & NAGNAJEWICZ, A. Fractionation effect in thermionic emission of lithium isotopes. Isotopenpraxis, 15(4): 104-5, 1979.
18. HART, W.A. & BEUMEL, JR., O.F. Lithium and its compounds. In: BAILAR JR, J.C.; EMELÉUS, H.J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A.F. eds. Comprehensive inorganic chemistry. Oxford, Pergamon, 1973. p. 331-41.
19. HOFF, L. Phys. Rev., 53: 845, 1938.
20. IYER, S.S.S.; TADDEI, J.F.A.C.; MORAES, N.M.P.; RODRIGUES, C. On line data acquisition and processing in a Varian TH-5 Mass Spectrometer. São Paulo, 19 (Publicação IEA 511).
21. JACOBS, D.G. Sources of tritium and its behavior release to the environment. Washington, U.S. Energy Commission, 1968.

22. KANNO, H. Isotopic fractionation in a thermal ion source. Bull. Chem. Soc. Japan, 44(7): 1808-12, 1971.
23. KANNO, H. A possible method for obtaining precise isotope ratio of the element having only two isotopes. Bull. Chem. Soc. Japan, 52(8): 2299-302, 1979.
24. MATHEWS, C.K. The application of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. Seminar on mass spectrometry applications and current trends. Bombay, India. 20 - 22 Mar. 1978. p. 41-54.
25. McNALLY, JR., J.R. Fusion chain reactions. Nucl. Fusion, 11: 187-93, 1971.
26. MICHIELS, E. & BIÉVRE, P. A precise method for the mass spectrometric determination of lithium isotope ratios. In: 29 th Conference on Mass spectrometry and allied topics. Minneapolis (USA), 1981. p. 240-41.
27. MILEY, G.H. Fusion energy conversion. Sem local, American Nuclear Society. 1976. p. 29-33. (Monography series on nuclear science and technology).
28. MOORE, L.J. & HEALD, E.F. An isotopic fractionation method for the multiple filament thermal ion source DALY, N.R., editor. Advances in mass spectro proceedings of the 7 th international conference at Florence, 30 August - 3 September 1976. V.7

29. PALMER, G.H.; AITKEN, K.L. Applied mass spectrometry, London, The Institute of Petroleum, 1954. p. 47.
30. PALMER, G.H. Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry. Butterworth e Co. Ltd., 1956. p. 156.
31. PAUWELS, J.; BIEVRE, P.J. de; LAUER, K.F.; LE DUIGOU, Y.; DEBUS, G.H. The preparation of precisely defined lithium isotope mixtures. Analytica Chim. Acta, 43: 211-20, 1968.
32. RUSSEL, W.A.; PAPANASTASSIOU, D.A.; TROMBRELLO, T.A. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49: 1088-90, 1978.
33. SPECTROSYSTEM 106 TH: operating instructions for program system KOS 3 Type 1. |S.l.|, Varian Mat, |S.d. | |Catálogo comercial|.
34. STRELOW, F.W.E.; WEINERT, C.H.S.W.; Van Der WALT, T.N. Separation of lithium from sodium, beryllium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid-methanol. Anal. Chim. Acta, 71: 123-32, 1974.
35. SVEC, H.J. & ANDERSON, JR., A.R. The absolute abundance of the lithium isotopes in natural sources. Geochim. cosmochim. Acta, 29: 633-41, 1965.

36. WACKS, M.F.; HEYDORN, K.; SKANBORG, P.Z.; GWOZDZ, R.; SCHMIDT, J. O. Determination of lithium by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 37: 155-68, 1977.
37. WASSERBURG, G.; JACOBSEN, S.B.; De PAOLO, D.J.; McCULLOCH, M.T.; WEN, T. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45: 2311-23, 1981.
38. WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J.D.; editor. Advances in mass spectrometry: proceedings of a joint conference... held in the University of London, 24 Th-26 Th September, 1958. New York, Macmillan, 1959. p. 103-9.