

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

**ESTUDO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO  
DE Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, e Ni em UO<sub>2</sub> NUCLEARMENTE PURO PELA TÉCNICA  
DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Vera Lucia Ribeiro Salvador

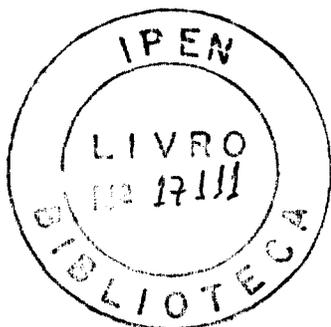
Dissertação apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares como  
parte dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Mestre - Área de Concentração:  
Tecnologia Nuclear".

**Orientador: Dr. Kengo Imakuma**

**São Paulo**  
**1982**

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

ESTUDO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, e Ni em UO<sub>2</sub>  
NUCLEARMENTE PURO PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X



VERA LUCIA RIBEIRO SALVADOR

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para  
obtenção do grau de "Mestre"  
Área de Concentração: Tecnologia Nuclear

Orientador:

Dr. KENGO IMAKUMA

*Paulo Q*  
*M. M. V. S. S.*  
*Yoshio Kawano*

SÃO PAULO  
1982

AOS MEUS PAIS  
PELO CARINHO E INCENTIVO

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço, em especial,*

*ao Dr. Kengo Imakuma pela orientação, colaboração e con  
fiança depositada na realização deste trabalho,*

*à Ivone Mulako Sato e João Francisco Fernandes pela ami  
zade e apoio e pelas proveitosas discussões e valio  
sas sugestões*

*e,*

*ao Dr. Antonio Roberto Lordello pelo fornecimento dos  
padrões de urânio,*

*ao Afonso Rodrigues de Aquino pela valiosa colaboração,*

*ao Eng. José Américo Andreatta que muito colaborou no  
fornecimento de recursos para a manutenção do Espec  
trômetro de Fluorescência de Raios-X,*

*à Amélia Yamazaki, Eguiberto Galego e Mônica C. da Fon  
seca pela colaboração nos trabalhos de laboratório,*

*ao Mauro Gomes de Araujo pela execução dos desenhos,*

*à Irene, Nelson, Miriam, Paulo e Tânia Cristina pela  
amizade, união, apoio e colaboração,*

*aos meus familiares e amigos pelo incentivo e encoraja  
mento,*

*ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que  
permitiu a realização deste trabalho e a Comissão Na  
cional de Energia Nuclear pelo suporte financeiro.*

## RESUMO

### ESTUDO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE CA, CR, CU, FE, MN E NI EM UO<sub>2</sub> NUCLEARMENTE PU RO PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Vera Lucia Ribeiro Salvador

Apresenta-se, neste trabalho, um método analítico para a determinação simultânea de baixas concentrações de Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni em UO<sub>2</sub> nuclearmente puro pela técnica de fluorescência de raios-X, sem a necessidade de processos de separação química.

Um estudo foi realizado para a otimização das condições experimentais ligadas ao espectrômetro e o limite mínimo de detecção atingido (entre 4 - 7 µg/gU), satisfaz as exigências do controle da qualidade do combustível nuclear.

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas prensadas de dupla camada utilizando-se ácido bórico como material aglutinante.

A determinação dos teores dos microconstituintes foi realizada através das medidas das intensidades das radiações K<sub>α</sub> de primeira ordem, inter-relacionando-se os padrões e as amostras.

Um estudo da precisão, exatidão e aceitabilidade do método proposto foi realizado para cada elemento estudado. Os valores obtidos para a precisão variam entre 2 e 10% e para a exatidão são inferiores a 7%.

## ABSTRACT

### STUDY OF THE EXPERIMENTAL PARAMETERS FOR THE DETERMINATIONS OF CA, CR, CU, FE, MN AND NI ON THE NUCLEAR GRADE $UO_2$ BY X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE

Vera Lucia Ribeiro Salvador

An analytical method for the simultaneous determinations of low concentrations of Ca, Cr, Cu, Fe, Mn and Ni on the nuclear grade  $UO_2$  by X-ray fluorescence technique, without the use of chemical treatment, is described.

The optimization of the experimental conditions was established on the X-ray fluorescence spectrometer and a low limit of detection (4 - 7  $\mu\text{g/gU}$ ) was achieved which satisfies the requirement in the nuclear fuel specification.

The samples were prepared in the form of double layer pressed pellets using boric acid as a binding agent.

The characteristic first order  $K_\alpha$  line intensity of each minor components was measured and the values of its concentrations were deduced using respective standard calibrations curves.

The precision, accuracy and acceptability of the method were determined for all elements. The values of the precision are in the range of 2 - 10% and the accuracy are lower than 7%.

# ÍNDICE

INTRODUÇÃO .....	1
I - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS IMPUREZAS PRESENTES NO $UO_2$ .....	4
II- CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....	10
II.1. Fenômeno de Fluorescência .....	10
II.2. Intensidade Fluorescente de um Elemento Presente numa Mistura Multicomponente em Baixa Concentração .....	10
II.3. Efeito Matriz .....	14
II.3.1. Efeito de Absorção de Massa para as Matrizes de $U_3O_8$ e $UO_2$ .....	14
II.4. Influência dos Parâmetros Instrumentais na Intensidade Fluorescente .....	15
II.4.1. Excitação .....	15
II.4.1.1. Tubo de Raios-X .....	16
II.4.1.2. Corrente e Voltagem .....	19
II.4.2. Colimadores .....	23
II.4.3. Cristal Analisador .....	24
II.4.4. Detectores .....	25
II.4.5. Analisador de Altura de Pulsos .....	27
III - PARTE EXPERIMENTAL .....	29
III.1. Preparação das Amostras .....	29
III.1.1. Reagentes Utilizados .....	29
III.1.2. Procedimento .....	29
III.1.3. Preparação dos Padrões .....	30
III.2. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X ...	30
III.3. Comportamento das Radiações Características $K_{\alpha}$ de Primeira Ordem dos Elementos Estudados.	31

III.4. Estabelecimento das Condições de Operação para o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X .....	39
III.4.1. Condições para a Excitação .....	39
III.4.2. Colimador, Cristal Analisador, Detector e Tempo Fixo de Contagem ...	44
III.4.3. Analisador de Pulsos .....	44
III.5. Verificação do Efeito Matriz no $UO_2$ e $U_3O_8$ ...	46
IV-RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO ...	55
IV.1. Determinação das Curvas de Calibração .....	55
IV.2. Testes Estatísticos Aplicados às Curvas de Calibração .....	65
IV.3. Precisão e Exatidão do Método Proposto .....	66
IV.4. Sensibilidade e Limite Mínimo de Detecção .....	74
IV.5. Aplicação do Método aqui proposto na Análise Quantitativa de Microconstituintes em $UO_2$ .....	75
DISCUSSÃO E CONCLUSÃO .....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

## INTRODUÇÃO

A maioria dos reatores nucleares térmicos, principalmente os moderados e refrigerados a água leve ou pesada, como os BWR (Boiling Water Reactor), PWR (Pressurized Water Reactor), CANDU (Canadian Deuterium Uranium) e SGHWR (Steam Generating Heavy Water Reactor) empregam como combustível pastilhas sintetizadas de  $UO_2$ . Estes reatores <sup>(12)</sup> predominam no mercado internacional nuclear existindo várias usinas que os utilizam para a produção de energia elétrica.

Os reatores tipo AGR (Advanced Gas-Cooled Reactor) que são moderados com grafita e refrigerados a  $CO_2$ , também utilizam o  $UO_2$  como combustível na forma de pastilhas ou barras.

Como o combustível é a parte mais importante de um reator nuclear, é necessário que as suas especificações sejam satisfeitas e obedecidas rigorosamente para garantir segurança e economia durante a sua operação, uma vez que o seu comportamento pode afetar diretamente as características do reator, como níveis de potência, razão de queima, estabilidade e transferência de calor.

As especificações para o combustível nuclear, como tipo de material, dimensões, massa, densidade, composição isotópica, composição química e outras, fazem parte do projeto do reator no qual será utilizado.

Essa grande utilização do  $UO_2$  na tecnologia nuclear deve-se ao fato dele apresentar um processo de fabricação e reprocessamento relativamente bem conhecido e desenvolvido, além de apresentar uma série de vantagens, como a grande resistência aos danos por irradiação e capacidade de retenção dos produtos de fissão (11, 17, 24, 37).

A necessidade do combustível nuclear apresentar uma

alta pureza fez com que muitos métodos químicos de análise fossem desenvolvidos para a determinação dos seus microconstituintes (29). Alguns desses métodos apresentam um limite mínimo de detecção muito baixo sendo que a maioria necessita de separação química prévia.

A técnica de análise por fluorescência de raios-X é muito utilizada na determinação de um elemento presente numa mistura multicomponente não necessitando, na maioria das vezes, de separação química prévia. Apresenta geralmente uma boa sensibilidade e precisão, facilidade na preparação das amostras além de ser relativamente rápida.

Neste trabalho, procurou-se verificar a viabilidade desta técnica ser incluída no controle da qualidade rotineiro do  $UO_2$  nuclearmente puro, para a determinação dos teores de alguns dos microconstituintes presentes sem fazer uso de separação química.

Com essa finalidade, teve-se como objetivo a realização de um estudo para se estabelecer os melhores parâmetros experimentais ligados a um espectrômetro de fluorescência de raios-X convencional, para que fosse possível a determinação desses microconstituintes. Foram selecionados tubo de raios-X, cristal analisador e detector adequados para as medidas das intensidades das radiações fluorescentes características de cada elemento estudado. Também foram otimizadas voltagem e amperagem para o gerador de raios-X e tempo fixo de contagem, abertura de janela e linha de base para o analisador de pulsos.

Foram escolhidos para serem determinados os elementos Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni que, apesar de possuírem baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, são de fácil contaminação durante o processo de fabricação do combustível.

Os padrões foram preparados na forma de pastilhas

prensadas de dupla camada, tendo como matriz o  $U_3O_8$ , porque o óxido nesta forma é muito mais estável, podendo-se utilizá-los por um bom período de tempo, desde que sejam guardados em dessecadores.

No método proposto, os microconstituintes presentes na amostra de  $UO_2$ , podem ser determinados na própria matriz de  $UO_2$ , sem ser necessário a calcinação para obter-se a matriz de  $U_3O_8$ , isto porque, o efeito de absorção de massa é semelhante para as duas matrizes.

A precisão e exatidão do método proposto em termos de variação percentual, foram verificadas pela determinação das concentrações dos elementos no padrão 95-2 de  $U_3O_8$  do New Brunswick Laboratory.

As concentrações dos elementos nas amostras foram determinadas através de curvas de calibração obtidas pelo Método de Mínimos Quadrados (6, 33).

A reprodutibilidade do método e a linearidade das curvas de calibração foram verificadas através da interpretação quantitativa dos resultados experimentais fazendo-se uso de testes estatísticos.

## I - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS IMPUREZAS PRESENTES NO $UO_2$

O pó de  $UO_2$  para a confecção das pastilhas sinterizadas, pode ser originado principalmente pelos processos DUA ( Diur<sub>u</sub>nato de Amônio) (5, 9), e AUC (Carbonato de Amônio e Uranila) (7, 9), que dependendo ainda, da origem do concentrado de urânio de partida, pode apresentar diferenças nos teores de seus microconstituintes (19).

Esse pó, depois de passar por uma série de processos, inclusive o de enriquecimento, sofre uma compactação e uma sinterização em atmosfera inerte. A pastilha pode então ser usada, se necessário, para adquirir as dimensões desejadas.

Numa etapa seguinte, as pastilhas passam por um controle da qualidade para verificar se existe ou não constância nas propriedades do  $UO_2$  e se todas as especificações são obedecidas. Nesta etapa, o controle da composição química é um fator muito importante, pois está ligado com a economia de nêutrons no núcleo do reator devendo ser observado os máximos permissíveis de impurezas.

Os elementos químicos que constituem as impurezas no  $UO_2$  podem ser divididos em grupos (29):

- elementos com alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Entre eles encontram-se o boro, o cádmio, as terras raras, o lítio e a prata que são os que podem interferir seriamente na economia de nêutrons no núcleo do reator.
- elementos mais comuns. Entre eles encontram-se o sódio, o magnésio, o silício, o alumínio, o cálcio, o cobre, o molibdênio, o ferro, o cromo, o manganês e o níquel.

- elementos que constituem as impurezas gasosas. Entre eles encontram-se o oxigênio, o hidrogênio, o nitrogênio e o carbono.

Muitas impurezas podem ser introduzidas durante as próprias etapas do processo de fabricação do combustível. É o caso do ferro, cobre, níquel, manganês e cromo, que muitas vezes são provenientes da corrosão das paredes dos equipamentos que são constituídos por ligas de Monel, Inconel ou Aço <sup>(4)</sup>.

Para ser estimado o teor máximo das impurezas que o combustível pode apresentar <sup>(26)</sup>, é necessário verificar a influência que elas terão no seu processos de fabricação, podendo prejudicar as suas propriedades mecânicas e diminuir a sua densidade. Em relação às suas características nucleares propriamente ditas, deve-se considerar a secção de choque de absorção de nêutrons térmicos para cada impureza e verificar o seu "equivalente em boro" total, que não deve ultrapassar a um valor pré estabelecido pelo projeto do reator no qual será utilizado.

Na Tabela I-1 encontram-se os limites máximos de impurezas permissíveis nas pastilhas sinterizadas de  $UO_2$ , segundo as normas da ASTM <sup>(3)</sup>.

Para que as pequenas concentrações das impurezas possam ser determinadas, são necessárias técnicas muito sensíveis, como por exemplo a espectrografia de emissão <sup>(15, 28)</sup>, a espectrofotometria de absorção atômica <sup>(1, 2)</sup> e a análise por ativação com nêutrons <sup>(25)</sup>. Todas, no entanto, apresentam limitações em relação aos elementos que podem ser determinados, sendo que para uma caracterização completa do combustível estas técnicas analíticas devem ser combinadas.

Na técnica de fluorescência de raios-X, também observam-se algumas limitações, principalmente quando se utiliza um

TABELA I-1 - Limite Máximo de Concentração das Impurezas Permissível nas Pastilhas Sinterizadas de  $UO_2$  (3).

Elemento	Lim. Máx. de Conc. ( $\mu$ g Impureza/gU)
Al	250
C	100
Ca + Mg	200
Cl	25
Cr	250
Co	100
F	15
H	2
Fe	500
Ni	250
N	75
Si	250
Th	10

espectrômetro convencional que não apresenta poder de resolução para os elementos de número atômico menor que doze (12). Neste caso, o Li, Be e B que são os grandes absorvedores de nêutrons térmicos não podem ser determinados.

A determinação de impurezas em óxidos de urânio pela técnica de fluorescência de raios-X apresenta duas grandes dificuldades, uma é o seu espectro de energia que é constituído por muitas radiações características do urânio e a outra é a sua considerável absorção das radiações fluorescentes, que diminui muito a sensibilidade do método. Esta última, é sentida mais fortemente pelos elementos Mg ( $\lambda = 0,9889$  nm), Al ( $\lambda = 0,8339$  nm), Si ( $\lambda = 0,7126$  nm), P ( $\lambda = 0,6155$  nm) e S ( $\lambda = 0,5373$  nm) que apresentam um limite mínimo de detecção da ordem de 250 a 500  $\mu\text{g/gU}$ .

Os elementos Ag e Cd apresentam uma secção de choque de absorção de nêutrons térmicos relativamente grande, portanto apresentam um limite máximo de concentração permissível no  $\text{UO}_2$  muito baixo da ordem de 0,2 a 1  $\mu\text{g/gU}$ . Para esta matriz, a técnica de fluorescência de raios-X, não atinge este limite de detecção. O mesmo ocorre para os elementos terras raras, Gd, Dy, Sm e Eu, cuja secção de choque de absorção de nêutrons térmicos é muito maior.

O elemento Zn também não pode ser determinado na presença do urânio, devido a sua radiação  $\text{ZnK}_\alpha$  ( $n=1$ ) coincidir com a radiação  $\text{UL}_{\beta_1}$  ( $n=2$ ) e não se observar as suas radiações  $\text{ZnK}_\beta$  ( $n=1$ ) e  $\text{ZnK}_\alpha$  ( $n=2$ ), devido a sua baixa concentração.

São encontradas poucas referências bibliográficas que tratam da determinação de impurezas em compostos de urânio pela técnica de fluorescência de raios-X, sem a utilização de separação química, sendo que a maioria delas, trata apenas da determinação de um único elemento.

Utilizando o método de solução Hakkila, Hurley e Waterbury <sup>(16)</sup> determinaram Zr e Mo em carbetos de urânio-zircônio-molibidênio numa faixa de concentração de 5 a 50% com uma precisão de 1%. Stoecker e McBride <sup>(35)</sup> determinaram Th em concentrações inferiores a 1,5% em minérios de urânio.

Utilizando o método de pastilhas fundidas para a preparação das amostras, Knobe e Waldron <sup>(23)</sup> determinaram Ca numa faixa de concentração de 0,03 a 1,75% em minérios de urânio. Taylor et al. <sup>(36)</sup> determinaram Ni, Cr, Fe e W em mistura de 15% de  $\text{PuO}_2$  em  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Díaz-Guerra, Bayón e Roca <sup>(14)</sup> determinaram As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, e V em concentrados de urânio. No laboratório da CETAMA <sup>(10)</sup> foram determinados As, Ca, Cu, Fe,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  em concentrados de urânio, tendo como limite mínimo de detecção concentrações entre 0,005 a 0,05%.

Neste trabalho, para a preparação das amostras, utiliza-se o método das pastilhas prensadas de dupla camada, por ser um método muito fácil e simples, além de ser o mais indicado para a determinação de microconstituintes, uma vez que os processos que envolvem fusão ou solução diluem muito a amostra, diminuindo as intensidades das radiações características e conseqüentemente a sensibilidade do método.

Para ser estabelecida a faixa de concentração que deveria ser usada para a determinação de Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni no  $\text{UO}_2$ , tomou-se como base as normas de especificações da KWU <sup>(18)</sup>, CNEN <sup>(9)</sup>, ASTM <sup>(3)</sup> e BELGONUCLEAIRE <sup>(7)</sup>.

Na Tabela I-2 encontram-se as concentrações máximas permissíveis para o Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni adotadas pela CNEN, ASTM e BELGONUCLEAIRE.

TABELA I-2 - Concentrações Máximas Permissíveis ( $\mu\text{g/gU}$ ) no  $\text{UO}_2$ .

Elemento	ASTM	CNEN	BELGONUCLEAIRE	
	pastilha	pastilha	pastilha	pó
Ca	-	100	100	100
Cr	250	200	400	300
Cu	-	-	80	60
Fe	500	300	400	300
Mn	-	-	20	30
Ni	250	100	200	200

## II - CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

### II.1. Fenômeno de Fluorescência

Os materiais, ao sofrerem irradiação por raios-X, absorvem uma parte dessa energia incidente e um elétron de um nível energético de um átomo pode ser removido, desde que o quantum de energia absorvida seja maior que a energia de seu nível energético. Neste processo, uma parte da energia é consumida no trabalho de remoção do elétron e o restante aparece como energia cinética do fotoelétron. Portanto, quando um elêtron é removido no seu lugar fica um vazio que é preenchido pelo elétron de um nível energético vizinho. Neste processo, uma radiação de energia correspondente à diferença das energias entre os dois níveis é emitida.

Portanto, quando ocorrem transições de elétrons das camadras L e M para a K originam-se as radiações da série K ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ). Se ocorrer transições das camadas M, N e O para a L originam-se as radiações da série L ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ , ...). Estas radiações características possuem comprimento de onda diferentes para cada elemento e são usadas nas análises qualitativa e quantitativa dos mesmos.

### II.2. Intensidade Fluorescente de um Elemento Presente numa Mistura Multicomponente em Baixa Concentração

A intensidade fluorescente de um elemento presente numa mistura multicomponente não depende, unicamente, de sua concentração, mas também dos elementos associados.

Considerando-se uma amostra que contém os elementos A, B, C, ... com concentrações  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ , ... respectivamente, de

modo que  $C_A + C_B + C_C \dots = 1$ , a intensidade fluorescente emitida pelo elemento A, provocada pela incidência da radiação primária do tubo de raios-X, pode ser calculada pela seguinte relação (20, 21, 32):

$$I_A = \frac{q}{\text{sen}\psi} f_K W_K p_K C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{C_A \left( \frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen}\psi} \right) + C_B \left( \frac{\mu_B(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_B(\alpha)}{\text{sen}\psi} \right) + \dots}$$

(II-1)

onde

- q - fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador,
- $\psi$  - ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra,
- $f_K$  - fração da radiação fluorescente correspondente ao espectro do nível de energia K,
- $W_K$  - probabilidade da emissão da radiação fluorescente pelo estado excitado do nível de energia K,
- $p_K$  - fração da radiação fluorescente devido à linha K,
- $\lambda_0$  - comprimento de onda mínimo do espectro da radiação incidente,
- $\lambda_A$  - comprimento de onda da borda de absorção (absorption edge) K do elemento A,
- $\mu_i(\lambda)$  - coeficiente de absorção de massa do elemento i para o comprimento de onda  $\lambda$ ,
- $I_0(\lambda)$  - intensidade primária do tubo de raios-X para o comprimento de onda  $\lambda$ ,
- $\mu_i(\alpha)$  - coeficiente de absorção de massa do elemento i para o comprimento de onda da radiação  $iK_\alpha$  e

$\psi$  - ângulo entre a radiação emergente e a superfície da amostra.

A intensidade fluorescente de uma amostra que contém 100% do elemento A é expressa por:

$$I_{A100} = \frac{g}{\text{sen}\psi} f_K W_K P_K \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen}\psi}} \quad (\text{II-2})$$

Relacionando-se (II-1) e (II-2) e resolvendo-se a integral em termos do comprimento de onda efetivo  $\bar{\lambda}$  (32), tem-se:

$$\frac{I_A}{I_{A100}} = \frac{C_A \left( \frac{\mu_A(\bar{\lambda})}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen}\psi} \right)}{C_A \left( \frac{\mu_A(\bar{\lambda})}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen}\psi} \right) + C_B \left( \frac{\mu_B(\bar{\lambda})}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_B(\alpha)}{\text{sen}\psi} \right) + \dots} \quad (\text{II-3})$$

Isto é válido, considerando-se que a radiação é produzida pelo mesmo intervalo de comprimento de onda do espectro primário de raios-X.

Considerando-se que

$$\frac{\mu_i(\bar{\lambda})}{\text{sen}\psi} + \frac{\mu_i(\alpha)}{\text{sen}\psi} = \bar{\mu}_i(\alpha)$$

tem-se:

$$\frac{I_A}{I_{A100}} = \frac{C_A \bar{\mu}_A(\alpha)}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots}$$

Considerando-se ainda

$$C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + C_C \bar{\mu}_C(\alpha) + \dots = C_M \bar{\mu}_M(\alpha)$$

tem-se:

$$I_A = \frac{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) I_{A100}}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_M \bar{\mu}_M(\alpha)}$$

Como o elemento A encontra-se em concentração baixa ( $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  g) na amostra, pode-se considerar que  $C_A \rightarrow 0$  e  $C_M \approx 1$ , tornando-se válida a seguinte equação (30):

$$I_A = \frac{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) I_{A100}}{\bar{\mu}_M(\alpha)} \quad (\text{II-3})$$

Desta forma, a intensidade fluorescente de um elemento presente em baixa concentração é proporcional à sua concentração, podendo-se obter uma curva de calibração inter-relacionando-as.

### II.3. Efeito Matriz

O efeito matriz pode ser provocado por uma interação elementar na amostra ou mesmo por efeitos físicos, causando um erro residual sistemático nas medidas das intensidades fluorescentes.

Um dos efeitos que predomina nas medidas das intensidades é o efeito de absorção primária e secundária de raios-X, cuja grandeza depende dos diferentes coeficientes de absorção de massa dos componentes da matriz. Pode-se recorrer ao uso de separações químicas, filtros ou mesmo correções matemáticas para eliminar ou minimizar este efeito (8, 21, 22, 32).

Outro efeito que também interfere nas intensidades fluorescentes é o tamanho das partículas e a superfície rugosa das amostras (21, 32), evidenciando que a preparação das mesmas é um fator muito importante na técnica de análise por fluorescência de raios-X. Sendo uma técnica de análise comparativa, as amostras e os padrões devem comportar-se identicamente em relação ao espectrômetro apresentando reprodutibilidade nas medidas.

Neste trabalho o efeito matriz, devido à absorção de raios-X causado quase que exclusivamente pela grande concentração do urânio, é normalizado através da adição de uma quantidade constante de urânio nos padrões, semelhante à existente nas amostras.

#### II.3.1. Efeito de Absorção de Massa para as Matrizes de $U_3O_8$ e $UO_2$

A intensidade fluorescente de um elemento  $i$ , presente em baixa concentração numa matriz, é obtida pela equação (II-3).

Quando se utiliza uma matriz de  $U_3O_8$ , tem-se:

$$I_i = \frac{C_i \mu_i(\alpha) I_{i100}}{\mu_{U_3O_8}(\alpha)} \quad . \quad (II-4)$$

Do mesmo modo, quando se utiliza uma matriz de  $UO_2$ ,  
tem-se:

$$I'_i = \frac{C_i \mu_i(\alpha) I_{i100}}{\mu_{UO_2}(\alpha)} \quad . \quad (II-5)$$

Relacionando-se as equações (II-4) e (II-5), tem-se

$$\frac{I_i}{I'_i} = \frac{\mu_{UO_2}(\alpha)}{\mu_{U_3O_8}(\alpha)} = f \quad . \quad (II-6)$$

Onde  $f$  é uma constante que poderá ser determinada experimentalmente através da medida da intensidade fluorescente do elemento  $i$  numa matriz de  $U_3O_8$  e  $UO_2$  respectivamente, desde que este elemento tenha a mesma concentração nas duas matrizes.

#### II.4. Influência dos Parâmetros Instrumentais na Intensidade Fluorescente

##### II.4.1. Excitação

A primeira fase instrumental de uma análise por fluorescência de raios-X é a excitação das linhas características dos elementos a serem analisados, devendo ser selecionado adequadamente o tubo de raios-X e a sua potência para obter-se uma

boa eficiência.

#### II.4.1.1. Tubo de Raios-X

O tubo de raios-X gera o feixe de radiação primário que irá excitar os elétrons dos elementos presentes na amostra, produzindo assim a emissão das radiações características de cada elemento.

Os tubos de raios-X comerciais apresentam um filamento de tungstênio (catodo) onde aplica-se uma corrente para produzir os elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial em direção a um alvo (anodo), onde a energia cinética transforma-se, na sua maior parte, em calor e, somente uma pequena fração, em raios-X.

Esta radiação é emitida em todas as direções e, somente uma parte emerge pela janela do tubo de raios-X para atingir a amostra. Esta janela geralmente é de berílio e muito fina para possibilitar uma alta transmissão dos raios-X.

Para cada alvo do tubo de raios-X, tem-se um espectro contínuo, cuja distribuição da radiação pode ser expressa pela relação de Kramer (8, 21):

$$I(\lambda) d\lambda = K i z \left[ \frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (\text{II-7})$$

sendo

$$\lambda_0 = \frac{h c}{e V} = \frac{12.400}{V}$$

onde

- K - constante,
- i - corrente aplicada ao tubo de raios-X,
- Z - número atômico do alvo do tubo de raios-X,
- V - voltagem aplicada ao tubo de raios-X,
- h - constante de Planck,
- c - velocidade da luz e
- e - carga do elétron.

Na Figura 2.1 pode-se observar a distribuição da intensidade do espectro contínuo para um tubo de raios-X com alvo de tungstênio submetido a 100 kV, destacando-se as posições de suas principais radiações características (21).

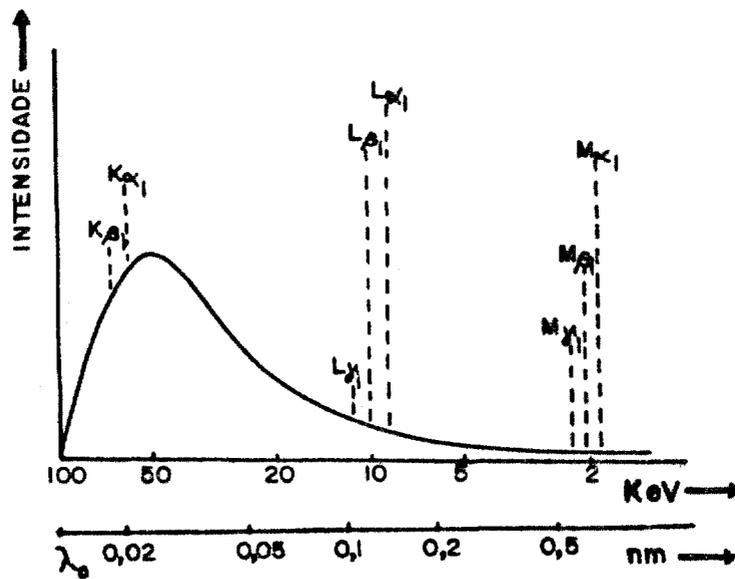


FIGURA 2.1 - Espectro do Tubo de Raios-X com Alvo de Tungstênio, Destacando-se as Posições de suas Principais Radiações Características (21).

Integrando-se a relação (II-7), obtém-se (8):

$$I = \text{prop. } i Z V^2$$

o que nos evidencia que a intensidade do espectro contínuo depende do número atômico do alvo do tubo de raios-X e da amperagem e voltagem aplicadas.

Existem cerca de oito tipos de alvos que são usados comercialmente: W, Mo, Au, Cr, Rh, Pt, Ag e Cu, sendo que para cada elemento a ser analisado deve-se utilizar o mais conveniente.

A dependência da intensidade do espectro contínuo com o alvo do tubo de raios-X pode ser observada na Figura 2.2<sup>(8,32)</sup>.

Müller<sup>(31)</sup>, utilizando tubos de raios-X de tungstênio e molibdênio, verificou experimentalmente a variação da intensidade fluorescente na determinação do titânio (Z=22) até o urânio (Z=92). Este estudo pode ser observado na Figura 2.3, onde os tubos de raios-X estão submetidos a 50 kV e 20 mA.

Neste exemplo, a intensidade fluorescente aumenta com o número atômico para os elementos leves (Z<39). Para os elementos de número atômico médio a pesado (39<Z<60), a intensidade diminui com o número atômico, isto porque as suas bordas de absorção  $\lambda_k$  se aproximam rapidamente do comprimento de onda  $\lambda_0$  do espectro contínuo do tubo de raios-X e o número de fótons primários para o intervalo de excitação  $\lambda_0$  e  $\lambda_k$  decrescem rapidamente.

Alguns requisitos básicos são exigidos para uma boa eficiência de um tubo de raios-X:

- produção suficiente de fótons para a faixa de comprimento de onda requerida,
- alta estabilidade,
- capacidade de trabalho com potência razoavelmente alta.

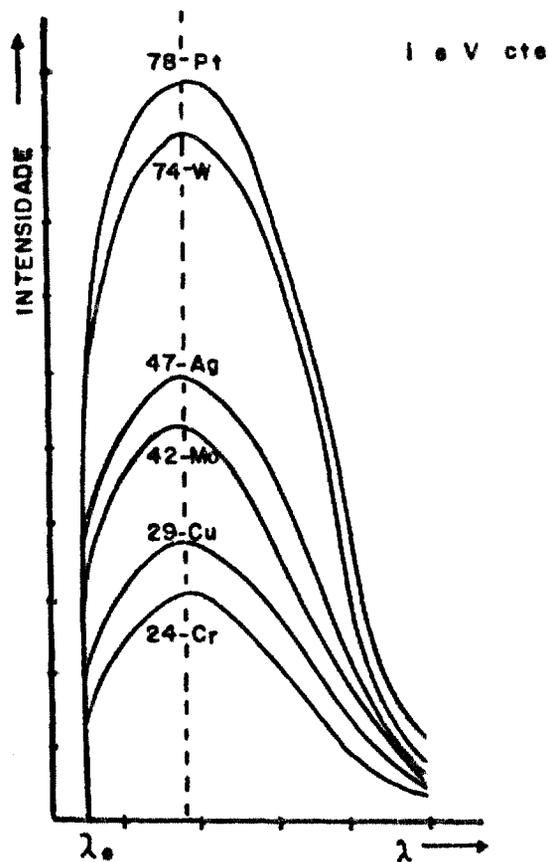


FIGURA 2.2 - Dependência do Espectro contínuo com o Al vo do Tubo de Raios-X<sup>(8,32)</sup>. A Intensida de Aumenta com o Número Atômico.

- não possuir linha do seu espectro característico que interfira nas linhas dos elementos que estão sendo determinados.

#### II.4.1.2. Corrente e Voltagem

A intensidade do espectro contínuo do tubo de raios-X aumenta proporcionalmente com a corrente ( $i$ ) aplicada, com

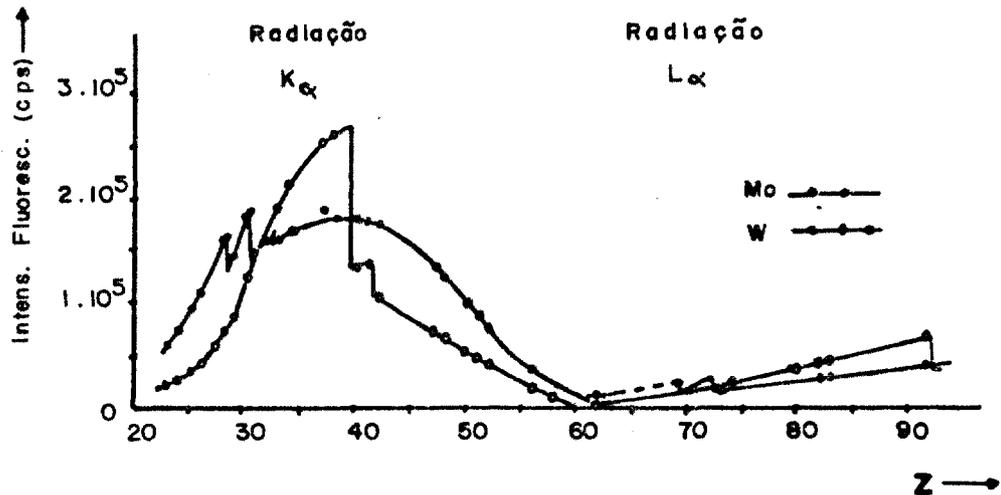


FIGURA 2.3 - Variação da Intensidade Fluorescente para os Elementos Determinados em Função do seu Número Atômico quando se Utilizam Tubos de Raios-X de Tungstênio e Molibdênio Submetidos a 50 kV e 20 mA (31).

o número atômico (Z) do anodo e aproximadamente com o quadrado da voltagem (V) aplicada.

$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda = \text{prop. } i V^2 Z$$

O aumento da corrente aplicada ao tubo de raios-X faz com que a intensidade do seu espectro contínuo aumente proporcionalmente, isto porque o número de elétrons que chegam ao anodo vindo do filamento (catodo) é proporcional à corrente.

O aumento da voltagem aplicada ao tubo de raios-X faz com que o comprimento de onda mínimo do seu espectro contínuo ( $\lambda_0$ ) e conseqüentemente o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), se

jam deslocados progressivamente para comprimentos de onda menores.

Na Figura 2.4 pode ser observada a variação da intensidade do espectro contínuo do tubo de raios-X com o aumento da voltagem aplicada (8, 32).

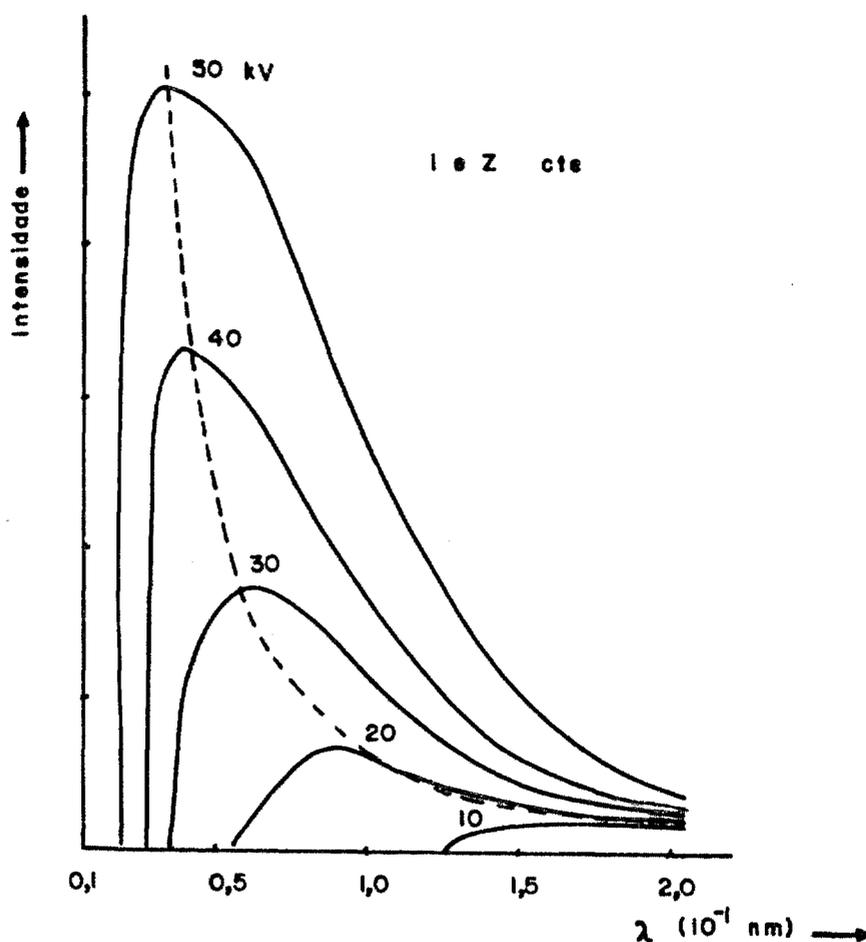


FIGURA 2.4 - Variação do Espectro Contínuo do Tubo de Raios-X com a Voltagem Aplicada (8, 32).

A escolha da corrente é um problema menor que a escolha da voltagem porque a corrente afeta a intensidade fluorescente e a radiação de fundo linearmente, enquanto que a voltagem afeta as duas diferentemente.

Na Figura 2.5 pode ser observada a variação da intensidade do espectro contínuo do tubo de raios-X com o aumento da

amperagem aplicada (8, 32).

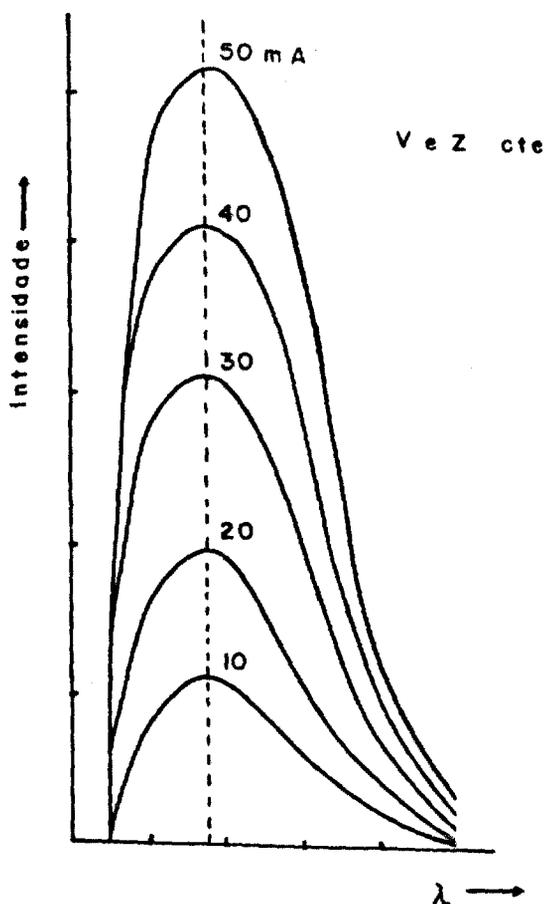


FIGURA 2.5 - Variação do Espectro Contínuo do Tubo de Raios-X com a Amperagem Aplicada (8,32).

Ótima corrente e voltagem são atingidas quando a relação entre a intensidade da radiação característica (P) e a intensidade da radiação de fundo (Bg) tiverem um valor máximo.

$$\frac{I_P}{I_{Bg}} = \text{Máximo}$$

Segundo Siemens (34) são obtidas corrente e voltagem ótimas, quando a relação abaixo atingir um valor mínimo.

$$\frac{\sqrt{I_{Bg}}}{I_P} = \text{Mínimo}$$

Para Díaz Guerra (13) tem-se os melhores parâmetros de excitação quando a relação abaixo tiver um valor máximo.

$$\sqrt{I_P + I_{Bg}} - \sqrt{I_{Bg}} = \text{Máximo}$$

Nestas condições, geralmente a sensibilidade é máxima e atinge-se um limite mínimo de detecção mais baixo.

#### II.4.2. Colimadores

Colimadores são usados para selecionar o feixe de radiação paralelo e para fornecer maior precisão ao ângulo que é formado entre a radiação emergente da amostra e o cristal analisador. Geralmente, os colimadores consistem de uma série de lâminas paralelas, de igual distância entre as mesmas.

Os colimadores mais finos fornecem um espectro energético com melhor resolução apesar de provocarem a diminuição da intensidade fluorescente, portanto, a sua escolha é uma questão de conveniência entre uma alta resolução e baixa intensidade ou baixa resolução e alta intensidade.

A resolução é também fortemente afetada pela escolha do cristal analisador. A escolha dos colimadores apropriados vai depender da região do espectro energético a ser analisado. Para regiões de comprimentos de onda maiores que 0,3 nm, geralmente, utiliza-se um colimador mais grosso, visto que nesta região os problemas provocados pela baixa intensidade são mais críticos que os de uma boa resolução.

### II.4.3. Cristal Analisador

O espectro fluorescente emitido pela amostra contém linhas de diferentes comprimentos de onda. A análise desses espectros, em relação ao comprimento de onda, é realizada com o auxílio de um cristal analisador que possua parâmetro de rede bem conhecido e com um goniômetro para que possa ser medido o ângulo da radiação refletida.

O cristal analisador é posicionado para que ocorra o fenômeno de difração obedecendo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

onde

- n - ordem de reflexão,
- d - distância interplanar do cristal,
- $\lambda$  - comprimento de onda da radiação incidente no cristal analisador
- $\theta$  - ângulo de difração da radiação incidente.

O cristal analisador move-se de  $0^\circ$  a  $2\theta$  passando sucessivamente por diversos ângulos de Bragg, correspondente aos vários comprimentos de onda característicos dos elementos que se encontram presentes na amostra.

Um bom cristal analisador deve apresentar as seguintes propriedades:

- faixa de comprimento de onda apropriado para a análise dos elementos a ser realizada,
- alta intensidade difratada,
- alta resolução - apresentar raias estreitas,
- razão P/Bg alta,
- ausência de raias de elementos interferentes,
- alta estabilidade.

Entre os cristais analisadores existentes os que encontram maior uso são <sup>(8, 32)</sup>:

LiF (200) -  $2d = 0,4028 \text{ nm}$

Apresenta alta eficiência na reflexão e boa resolução. É o mais comumente utilizado para os elementos de número atômico entre  $Z = 20$  (Ca) e  $Z = 92$  (U).

LiF (220) -  $2d = 0,2848 \text{ nm}$

Apresenta também boa reflexão e resolução e é usado para um grande número de elementos.

EDDT (020) -  $2d = 0,8808 \text{ nm}$

Apresenta boa eficiência para reflexões menores que as usadas para o LiF. É usado comumente para elementos leves, a partir de  $Z=13$  (Al).

ADP (011) -  $2d = 1,0648 \text{ nm}$

Tem baixa eficiência e é usado geralmente para a análise de Mg.

PE (002) -  $2d = 0,8742 \text{ nm}$

É comparável ao EDDT, embora apresente uma eficiência ligeiramente melhor.

A Figura 2.6 mostra a região de comprimento de onda mais usada para alguns dos cristais analisadores <sup>(8, 21)</sup>.

#### II.4.4. Detectores

Dois tipos de detectores são comumente utilizados nos espectrômetros de fluorescência de raios-X convencionais, o

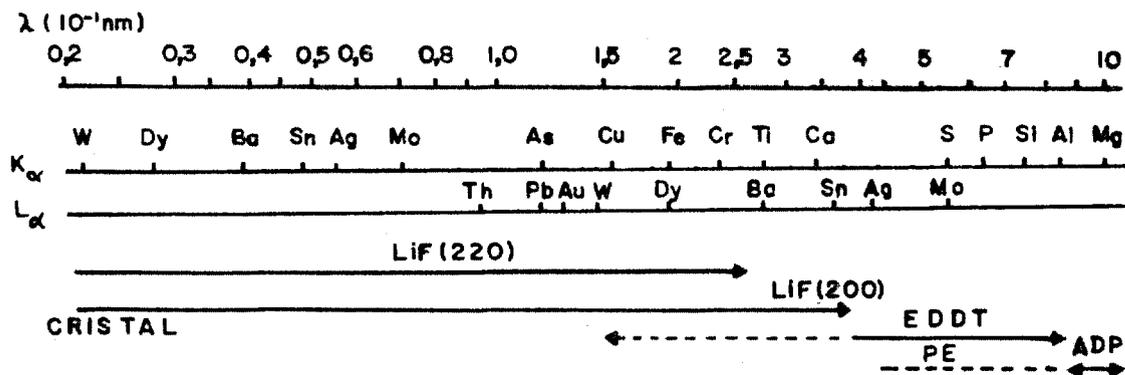


FIGURA 2.6 - Faixa de Comprimento de Onda Utilizada por alguns dos Cristais Analisadores<sup>(8, 21)</sup>.

detector proporcional de fluxo (mistura de  $\text{Ar-CH}_4$ ) e o detector de cintilação de  $\text{NaI(Tl)}$ .

Os detectores devem converter a energia dos fótons em alguma forma de energia que possa ser medida.

A sensibilidade do detector proporcional de fluxo depende do comprimento de onda e, geralmente é utilizado para a faixa de 0,15 a 1,2 nm.

A amostra, o cristal analisador e o detector proporcional estão normalmente em vácuo ou em atmosfera de He para reduzir a forte absorção do ar que ocorre para comprimentos de onda maiores.

Para a faixa de comprimento de onda 0,03 a 0,25 nm é mais utilizado o detector de cintilação. Este tem baixo tempo morto de resposta e a sua sensibilidade está próxima de 100% para toda a faixa em que é utilizado.

Uma comparação da eficiência desses detectores é mostrada na Figura 2.7 (8).

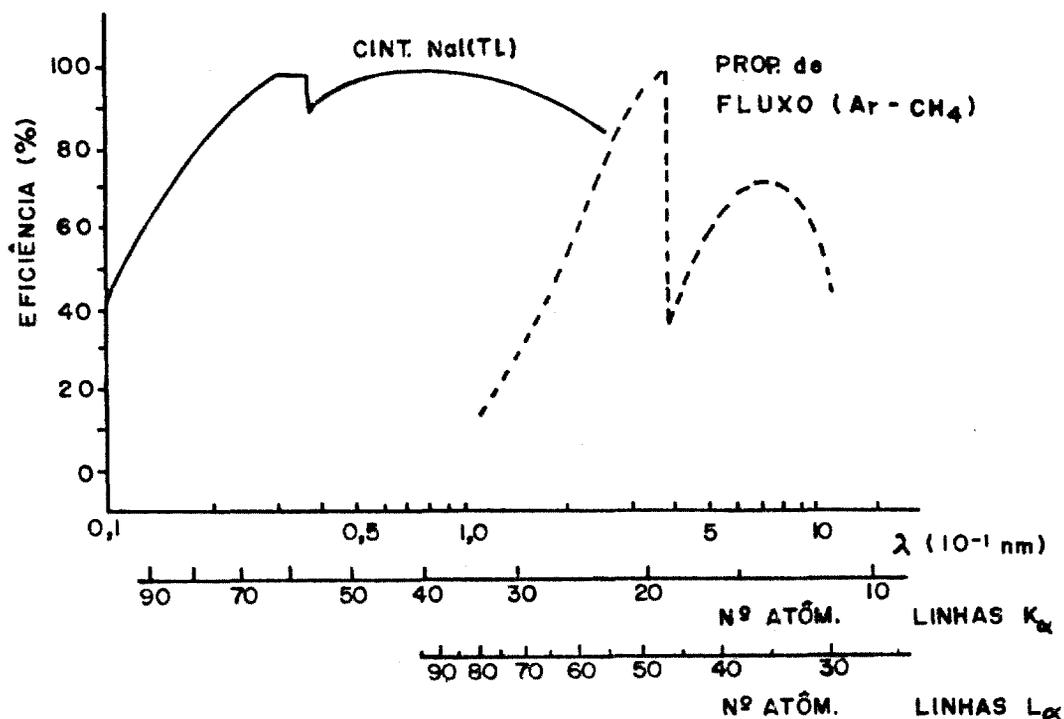


FIGURA 2.7 - Eficiência do Detector de Cintilação de NaI(Tl) e do Detector Proporcional de Fluxo em Função do Comprimento de Onda (8).

#### II.4.5. Analizador de Altura de Pulsos

Os pulsos eletrônicos produzidos no detector de cintilação ou proporcional são amplificados e enviados ao analisador (PHA - pulse height analyzer), onde podem ser eliminadas as eventuais linhas que causam interferências.

O analisador de altura de pulsos pode operar de duas maneiras distintas, integral e diferencial. No modo integral fixa-se um valor mínimo de voltagem (linha de base), fora da região de interferência da radiação de fundo, permitindo-se a

passagem de todos os pulsos acima deste nível. No modo diferencial, coloca-se um nível de energia superior (janela), de tal modo que apenas são detectados os pulsos situados entre esses dois níveis de valores pré-selecionados de voltagem.

O modo diferencial é utilizado em situações onde ocorre superposição de linhas, ou seja, nos espectrômetros cujo cristal analisador não dispõe de meios para distinguir comprimentos de onda  $\lambda$  e seus múltiplos, funcionando como um verdadeiro discriminador de energia.

Resumidamente, as principais aplicações de um analisador de altura de pulsos são:

- eliminar as radiações interferentes,
- reduzir a radiação de fundo,
- tornar o limite mínimo de detecção mais baixo,
- aumentar a resolução nas medidas das radiações,
- aumentar a sensibilidade para comprimentos de onda maiores.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Preparação das Amostras

##### III.1.1. Reagentes Utilizados

Para a preparação das amostras foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

- $U_3O_8$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  e  $CaCO_3$  espectrográficos da J. Matthey,
- padrão espectrográfico de  $U_3O_8$  da New Brunswick Laboratory,
- $H_3BO_3$  PA da Carlo Erba e
- $UO_2$  de pureza nuclear.

##### III.1.2. Procedimento

Para a preparação das amostras foi escolhido o método das pastilhas prensadas de dupla camada, utilizando-se como aglutinante o ácido bórico.

As amostras de  $UO_2$ , quando necessário, foram transformadas em  $U_3O_8$  por um processo de calcinação ( $900^{\circ}C$  por duas horas).

As massas dos reagentes e das amostras requeridas foram pesadas em balança analítica da Mettler e homogeneizadas em almofariz de ágata durante 50 minutos.

A primeira camada da pastilha (base), que é constituída por 4,0 g de ácido bórico, foi prensada com  $1,2 \text{ ton/cm}^2$  durante um minuto e a segunda camada que contém os padrões ou as amostras foi prensada com  $1,6 \text{ ton/cm}^2$  durante um minuto, em

prensa hidráulica modelo HTP40 da H.G.Herzog, utilizando-se de uma matriz de 40,0 mm de diâmetro.

As pastilhas, quando levadas ao espectrômetro, são colocadas em um porta amostra com base de alumínio e cobertas com uma folha de Mylar.

### III.1.3. Preparação dos Padrões

Preparou-se uma série de seis (6) padrões sintéticos, partindo-se de uma quantidade fixa de  $U_3O_8$  espectrográfico (1,0000 g), onde foram adicionadas quantidades variadas de Cr, Cu, Fe, Mn e Ni na forma de óxidos e Ca na forma de  $CaCO_3$ ; completando-se todos à 2,0000 g com  $H_3BO_3$ .

A composição desta série de padrões encontra-se na Tabela III.1.

Todos os padrões e amostra-branco (P-7) foram preparados em triplicatas.

### III.2. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

No espectrômetro de fluorescência de raios-X, cujo esquema pode ser observado na Figura 3.1, o feixe primário de raios-X incide sobre a amostra e excita os elétrons das camadas internas dos elementos presentes na mesma. Quando estes elétrons retornam ao seu estado normal de energia, emitem radiações características. Uma parte destas radiações passa através de um colimador e ao incidir no cristal analisador sofre difração obedecendo a lei de Bragg.

A radiação que é refletida no cristal analisador é absorvida pelo detector que está posicionado no ângulo  $2\theta$  que é característico para cada elemento. Esta radiação é então trans

formada em sinais que são registrados numericamente ou graficamente.

TABELA III.1 - Composição dos Padrões (%).

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
Ca	0,0150	0,0100	0,0050	0,0025	0,0010	0,0016	-
Cr	0,0150	0,0100	0,0051	0,0025	0,0010	0,0015	-
Cu	0,0014	0,0010	0,0025	0,0049	0,0074	0,0098	-
Fe	0,0149	0,0100	0,0050	0,0025	0,0010	0,0015	-
Mn	0,0013	0,0010	0,0025	0,0050	0,0074	0,0100	-
Ni	0,0155	0,0104	0,0055	0,0025	0,0010	0,0015	-
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

O espectrômetro utilizado foi o modelo semi automático da Rigaku Denki Co. Ltd., com gerador Geigerflex e goniômetro que fornece as posições de Bragg com 0,01° de precisão.

### III.3. Comportamento das Radiações Características K<sub>α</sub> de Primeira Ordem dos Elementos Estudados

As radiações características K<sub>α</sub> (n=1) dos elementos estudados sofrem forte absorção devido à alta concentração e o grande coeficiente de absorção de massa do urânio presente na matriz.

Como este efeito só poderia ser eliminado com separação química, procurou-se compensá-lo, trabalhando-se com uma quantidade de urânio praticamente constante nas amostras e padrões.

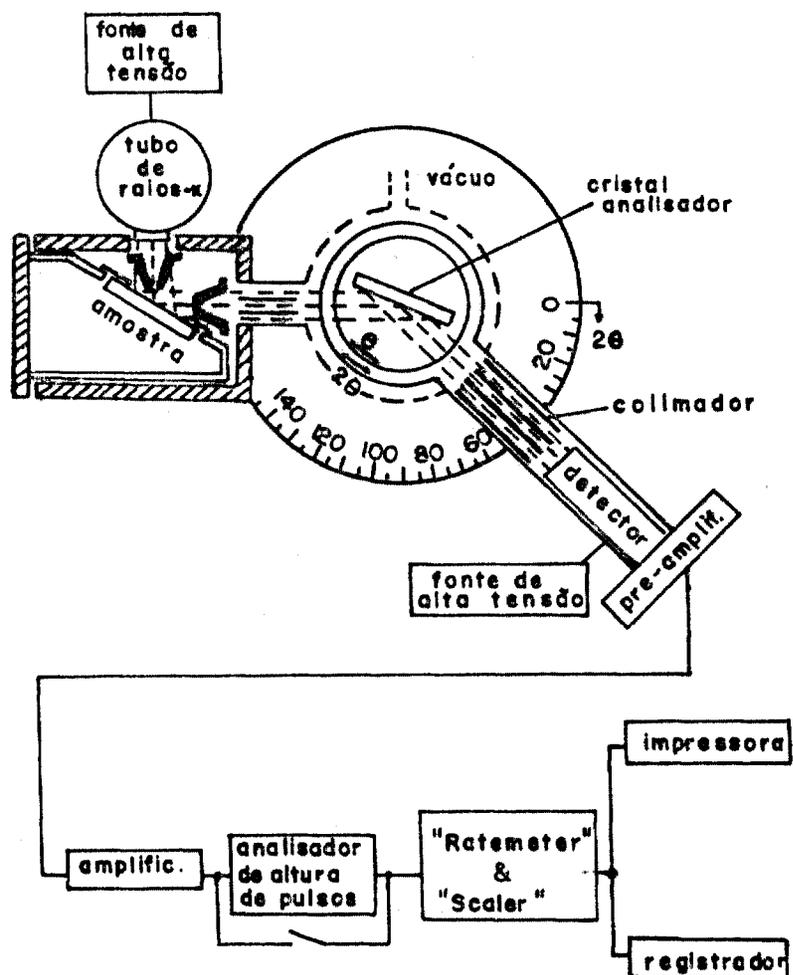


FIGURA 3.1 - Esquema do Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.

Na Figura 3.2. são apresentados os valores dos coeficientes de absorção de massa para o urânio em função do comprimento de onda <sup>(27)</sup>, juntamente com o comprimento de onda da radiação característica do Ca ( $\lambda=0,3360$  nm), Cr ( $\lambda=0,2291$  nm), Cu ( $\lambda=0,1542$  nm), Fe ( $\lambda=0,1937$  nm), Mn ( $\lambda=0,2103$  nm) e Ni ( $\lambda=0,1659$  nm) procurando-se dar uma idéia do efeito de absorção nestas radiações pelo urânio.

As radiações características  $K_{\alpha}$  ( $n=1$ ) dos elementos estudados encontram-se na região compreendida entre 0,14-0,34 nm do espectro energético, obtido com tubo de raios-X de W, como pode ser observado na Figura 3.3. Como estes elementos possuem número atômico muito próximos, a diferença entre os comprimentos de onda das radiações características  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , para Z e Z-1 respectivamente, são pequenas e poderiam causar interferências, o que praticamente não é observado no nosso caso, devido as suas baixas concentrações e intensidades relativas das radiações  $K_{\beta}$  e, ainda às condições impostas ao analisador de pulsos, que elimina possíveis interferências.

Através de uma varredura passo a passo ao redor de cada uma das posições  $2\theta$  das radiações características,  $CaK_{\alpha}$  (Figura 3.4),  $CrK_{\alpha}$  (Figura 3.4),  $CuK_{\alpha}$  (Figura 3.5),  $FeK_{\alpha}$  (Figura 3,5),  $MnK_{\alpha}$  (Figura 3.6) e  $NiK_{\alpha}$  (Figura 3.6), determinaram-se duas posições, uma à direita e outra à esquerda de cada pico, para que pudesse ser calculada a radiação de fundo na posição do pico.

Na Tabela III.2 estão relacionados os ângulos de Bragg para a determinação das intensidades das radiações características ( $2\theta_2$ ) dos elementos estudados e as respectivas posições  $2\theta$ , à direita ( $2\theta_3$ ) e à esquerda ( $2\theta_1$ ) de cada pico, para a determinação da radiação de fundo.

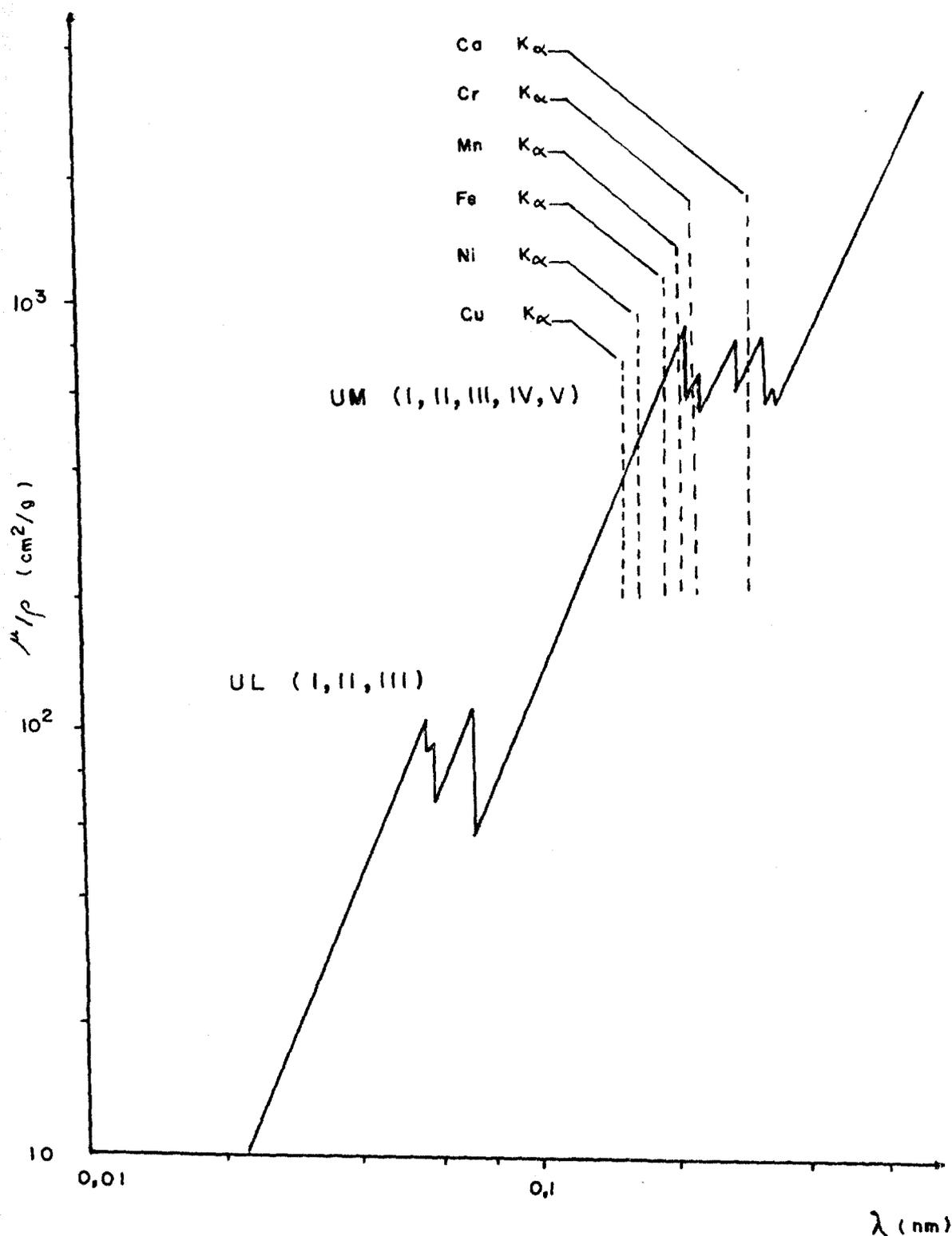
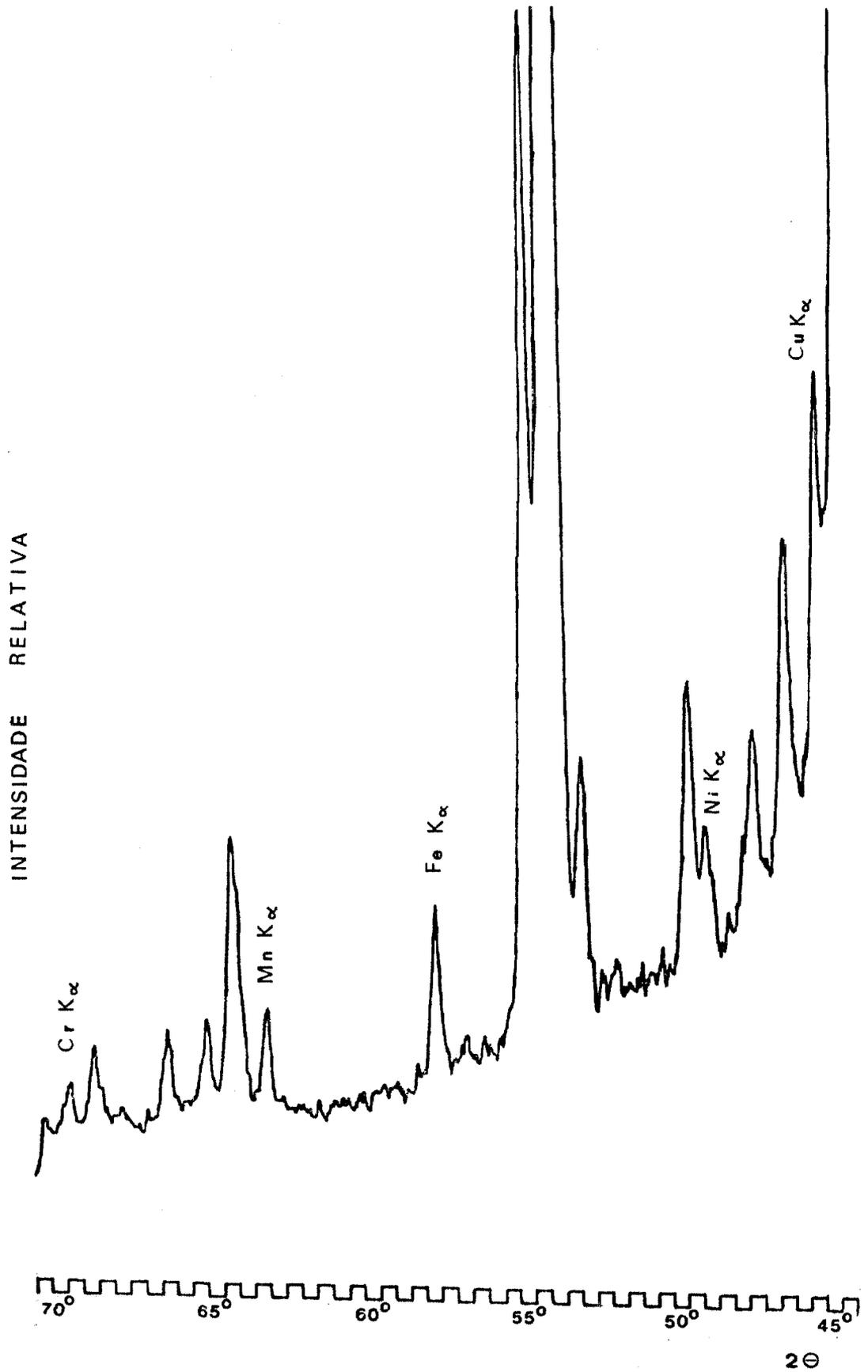


FIGURA 3.2 - Coeficiente de Absorção de Massa para o Urânio em Função do Comprimento de Onda. Destacando-se as Posições das Radiações Características  $K_\alpha$  ( $n=1$ ) do Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni.



**FIGURA 3.3** - Espectro Energético Correspondente à Região entre 0,14 - 0,34 nm.

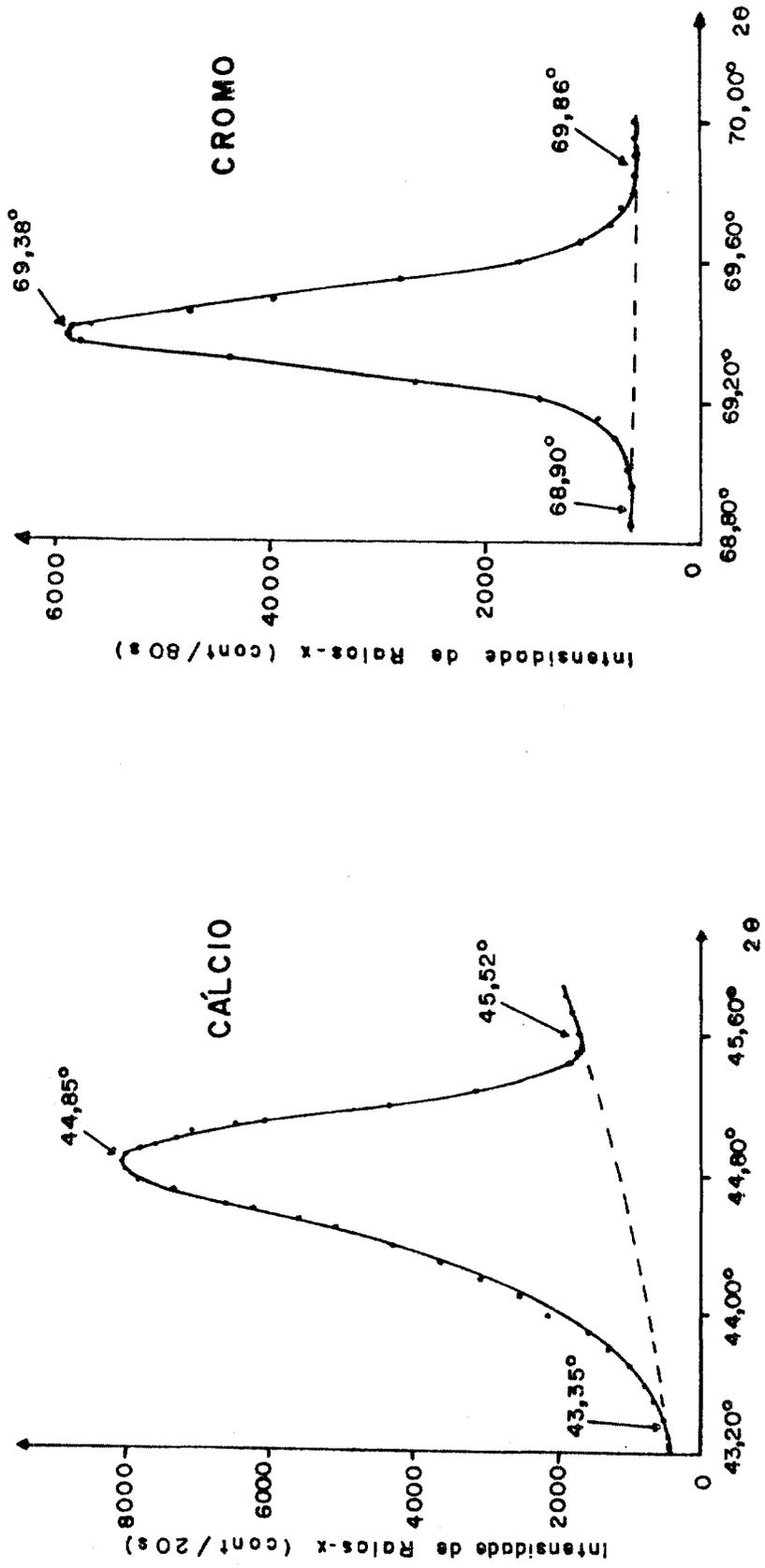


FIGURA 3.4 - Perfis de Varredura Passo a Passo para as Radiações  $CaK_{\alpha}$  ( $n=1$ ) e  $CrK_{\alpha}$  ( $n=1$ ) em Função do Ângulo de Bragg.

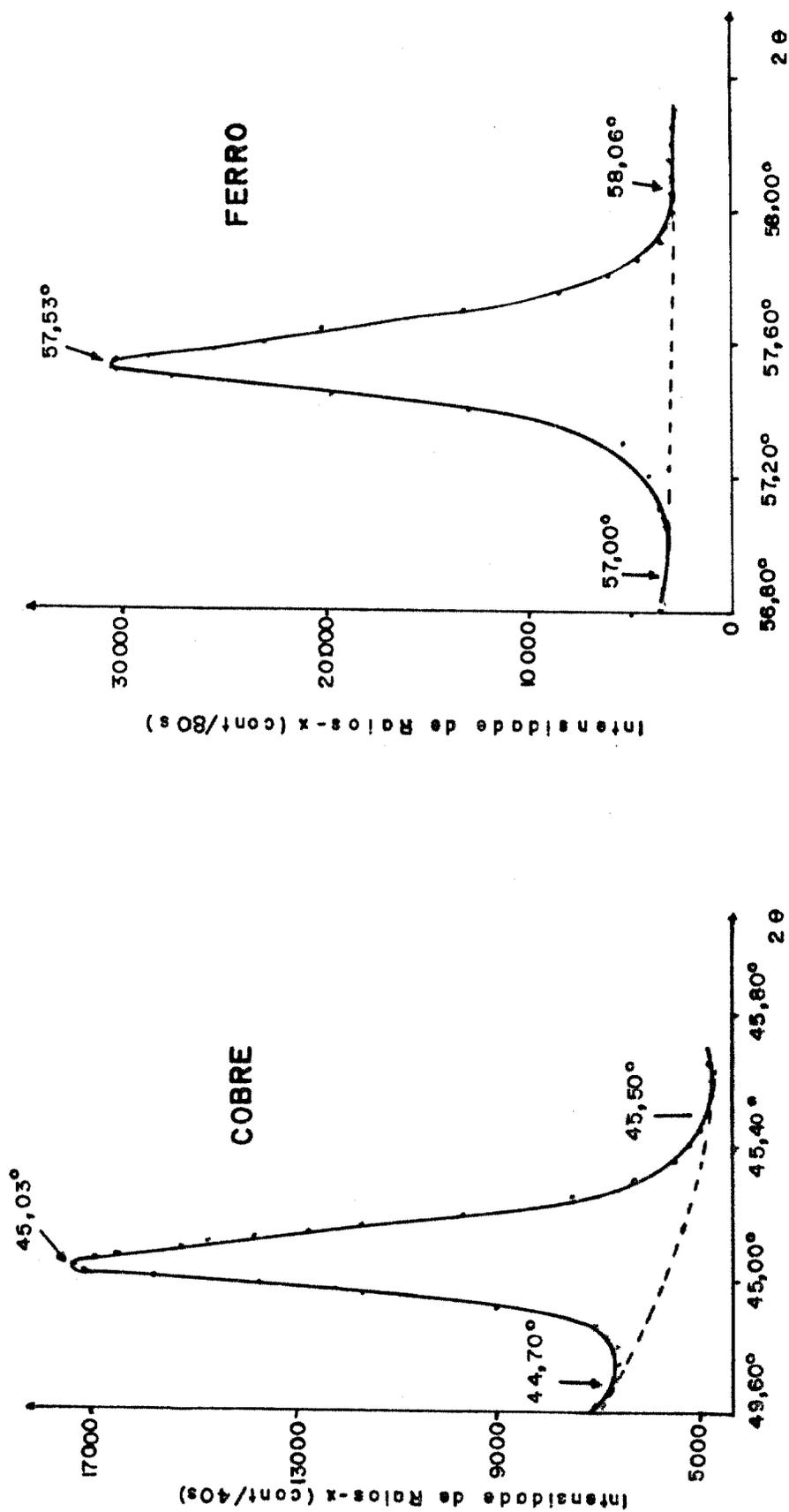
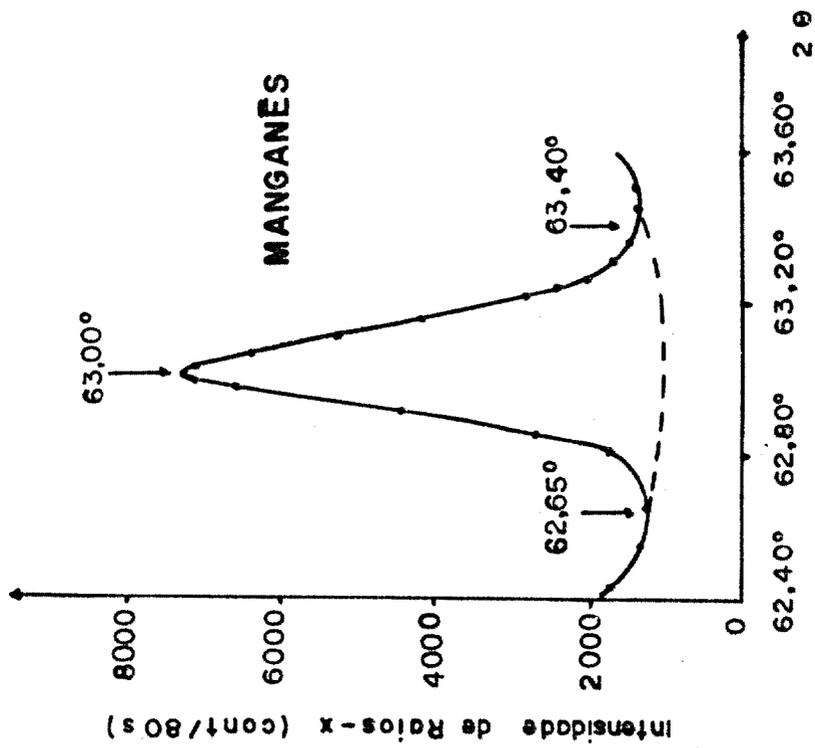
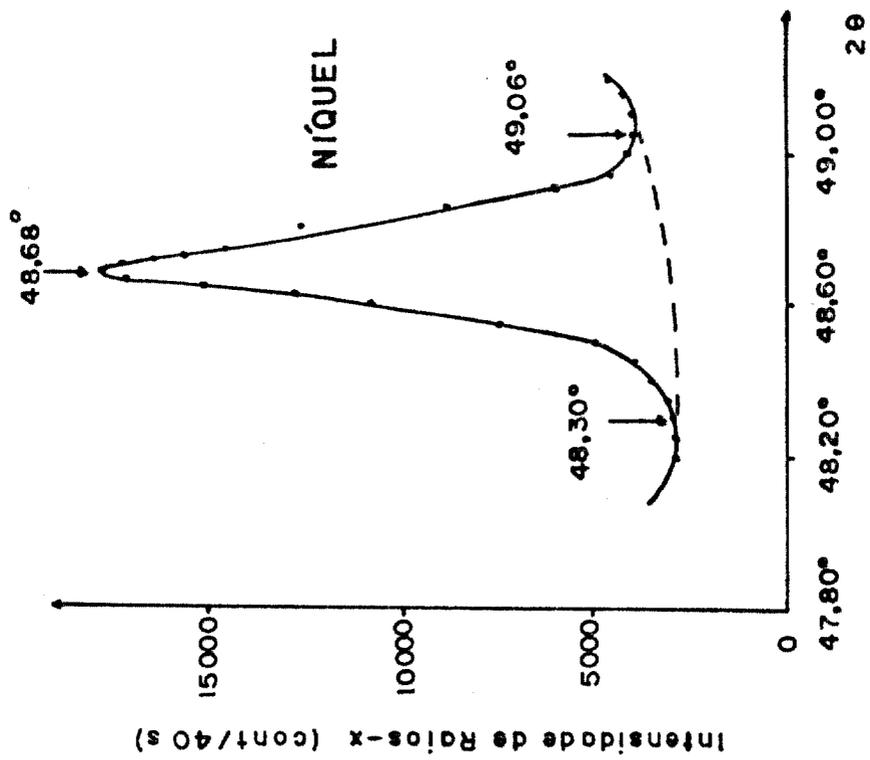


FIGURA 3.5 - Perfis de Varredura Passo a Passo para as Radiações  $\text{CuK} (n=1)_\alpha$  e  $\text{FeK} (n=1)_\alpha$  em Função do Ângulo de Bragg.



**FIGURA 3.6** - Perfis de Varredura Passo a Passo para as Radiações  $MnK_{\alpha}$  ( $n=1$ ) e  $NiK_{\alpha}$  ( $n=1$ ) em Função do Ângulo de Bragg.

TABELA III.2 - Posições do Ângulo de Bragg Determinadas para as Medidas das Radiações  $K_{\alpha}$  ( $n=1$ ) e Radiação de Fundo.

Elementos	Ângulo de Bragg		
	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$
Ca	43,35°	44,85°	45,52°
Cr	68,90°	69,38°	69,86°
Cu	44,70°	45,03°	45,50°
Fe	57,00°	57,53°	58,06°
Mn	62,65°	63,00°	63,40°
Ni	48,30°	48,68°	49,06°

#### III.4. Estabelecimento das Condições de Operação para o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

Para estabelecer as condições de operação mais favoráveis para o espectrômetro de fluorescência de raios-X, de modo que fosse obtido um limite mínimo de detecção mais baixo possível, estudou-se a influência de algumas variáveis que podem influir na sensibilidade, levando-se em conta o intervalo de concentração utilizado.

##### III.4.1. Condições para a Excitação

Para a seleção dos parâmetros de excitação para as radiações características  $K_{\alpha}$  de primeira ordem do Cr, Cu, Fe, Mn e Ni utilizou-se um tubo de tungstênio, variando-se a tensão

aplicada entre 30 e 50 kV e a corrente entre 20 e 50 mA, de modo que em nenhuma das combinações a potência aplicada excedesse a 2700 W.

Para o Ca, devido a interferência da radiação  $WL_{\lambda}(n=2)$ , utilizou-se um tubo de cromo, variando-se a tensão entre 30 e 50 kV e a corrente entre 20 e 35 mA, de modo que em nenhuma das combinações a potência aplicada excedesse a 2000 W.

As medidas das intensidades das radiações características foram realizadas com um colimador de 450  $\mu\text{m}$ , cristal analisador de LiF (200) (com exceção do Ca em que foi utilizado o EDDT) e tempo fixo de contagem de 100 segundos.

Na verificação da sensibilidade para algumas das condições, utilizou-se alguns critérios: intensidade líquida de pico (P); intensidade da radiação de fundo (Bg); relação entre intensidade de pico e radiação de fundo (P/Bg); diferença entre as raízes quadradas da intensidade de pico mais a da radiação de fundo e a intensidade da radiação de fundo ( $\sqrt{P + Bg} - \sqrt{Bg}$ ) e relação entre a raiz da radiação de fundo e a intensidade de pico ( $\sqrt{Bg}/P$ ), uma vez que a raiz quadrada da radiação de fundo é mais significativa quando trata-se de concentrações baixas.

Os valores calculados para estes fatores encontram-se na Tabela III.3, na qual através de um exame, permitem comprovar que as condições de excitação mais favoráveis são obtidas principalmente com o aumento da tensão aplicada.

Neste estudo não foram aplicadas tensões e correntes superiores a 50 kV e 50 mA para não diminuir a vida útil do tubo de raios-X. Em vista disto, utilizou-se para os elementos Cr, Cu, Fe, Mn e Ni uma tensão de 50 kV e uma amperagem de 50 mA e para o Ca 50 kV e 35 mA.

TABELA III.3 - Influência dos Parâmetros de Excitação nos Valores das Diversas Expressões para a Sensibilidade.

Radiação	kV/mA	P (c/100s)	Bg (c/100s)	P/Bg	$\sqrt{\frac{Bg}{P}}$ ( $10^{-3}$ )	$\sqrt{P+Bg}$	$\sqrt{Bg}$	Sensibilidade (c.s. <sup>-1</sup> /%)	Limite de Detecção ( $\mu\text{g/gU}_3\text{O}_8$ )
CaK <sub>α</sub> (n=1)	40/30	111 156	27 816	4,00	1,50	206,0	16,6	37 052	7,6
	40/35	128 540	32 702	3,93	1,41	220,7	15,0	42 847	7,2
	45/30	127 437	32 160	3,96	1,41	220,2	14,9	42 479	7,2
	45/35	147 979	37 843	3,91	1,31	236,5	15,3	49 326	6,5
	50/30	144 257	36 059	4,00	1,32	234,7	15,2	48 086	6,7
	50/35	168 610	42 575	3,96	1,22	253,2	15,5	56 203	6,2
CrK <sub>α</sub> (n=1)	40/50	12 783	1 700	7,52	3,22	79,1	27,9	2 000	8,7
	45/45	13 048	1 672	7,80	3,13	80,4	28,1	2 042	8,5
	45/50	15 046	1 927	7,81	2,92	86,4	27,6	2 355	7,9
	50/40	13 950	1 714	8,14	2,97	83,8	28,2	2 183	8,0
	50/45	14 887	1 920	7,75	2,94	85,8	27,8	2 330	8,0
	50/50	16 878	2 018	8,36	2,66	92,6	26,5	2 436	7,8

TABELA III.3 - Influência dos Parâmetros de Excitação nos Valores das Diversas Expressões para a Sensibilidade.

(cont.)

Radiação	kV/mA	P (c/100s)	Bg (c/100s)	P/Bg	$\sqrt{Bg}/P$ ( $10^{-3}$ )	$\sqrt{P+Bg} - \sqrt{Bg}$	Sensibilidade ( $c.s^{-1}/\%$ )	Limite de Detecção ( $\mu g/gU_3O_8$ )
	40/50	36 713	17 768	2,07	3,63	100,1	6 486	8,7
	45/45	37 232	18 627	2,00	3,67	99,8	6 578	8,8
	45/50	41 897	20 422	2,05	3,41	106,7	7 402	8,2
$CuK_{\alpha}$ ( $n=1$ )	50/40	39 163	18 702	2,09	3,49	103,8	6 919	8,4
	50/45	42 587	20 302	2,10	3,35	108,3	7 524	8,0
	50/50	47 844	22 883	2,09	3,16	114,6	8 453	7,6
	40/50	34 007	4 409	7,71	1,95	129,6	4 628	6,1
	45/45	35 238	4 437	7,94	1,85	132,6	4 794	5,9
	45/50	38 914	5 028	7,74	1,82	138,7	5 294	5,7
$FeK_{\alpha}$ ( $n=1$ )	50/40	35 483	4 452	7,97	1,88	133,1	4 828	5,9
	50/45	39 132	4 815	8,13	1,77	140,2	5 324	5,5
	50/50	43 589	5 333	8,17	1,68	148,2	5 930	5,2

TABELA III.3 - Influência dos Parâmetros de Excitação nos Valores das Diversas Expressões para a Sensibilidade.

(cont.)

Radiação	kV/mA	P (c/100s)	Bg (c/100s)	P/Bg	$\sqrt{Bg}/P$ ( $10^{-3}$ )	$\sqrt{P+Bg} - \sqrt{Bg}$	Sensibilidade ( $c \cdot s^{-1} / \%$ )	Limite de Detecção ( $\mu g/gU_3O_8$ )
	40/50	12 060	2 746	4,39	4,35	69,3	1 455	15,3
	45/45	12 101	2 729	4,43	4,32	69,6	1 420	15,6
MnK <sub>α</sub> (r=1)	45/50	13 471	3 110	4,33	4,14	73,0	1 581	15,0
	50/40	12 441	2 876	4,33	4,31	70,2	1 460	15,6
	50/45	13 612	3 030	4,49	4,04	73,9	1 598	14,6
	50/50	15 121	3 378	4,48	3,84	77,9	1 775	13,9
	40/50	45 555	11 291	4,03	2,33	132,1	7 787	5,8
	45/45	46 628	11 294	4,13	2,28	134,4	7 971	5,7
NiK <sub>α</sub> (r=1)	45/50	52 426	12 866	4,07	2,16	142,0	8 962	5,4
	50/40	48 422	11 313	4,28	2,20	138,0	8 277	5,5
	50/45	53 127	12 304	4,32	2,09	144,9	9 082	5,2
	50/50	59 287	14 068	4,21	2,00	152,2	10 135	5,0

### III.4.2. Colimador, Cristal Analisador, Detector e Tempo Fixo de Contagem

As medidas das intensidades das radiações características do Cr, Cu, Fe, Mn e Ni foram realizadas com colimador de 150  $\mu\text{m}$ , cristal analisador de LiF (200) e detector de cintilação de NaI(Tl), que são muito sensíveis para a determinação de quantidades da ordem de microgramas. Para o Ca utilizou-se um colimador de 450  $\mu\text{m}$ , cristal analisador de EDDT (020) e detector proporcional de fluxo com uma mistura P-10 (argônio com 10% de metano).

Todas as medidas foram realizadas com a amostra em vácuo ( $\sim 0,15$  atm).

O tempo fixo de contagem foi de 100 segundos para o Ca, Cu, Fe e Ni, 200 segundos para o Cr e 400 segundos para o Mn.

Na Tabela III.4 encontram-se as condições mais favoráveis estabelecidas para o espectrômetro de fluorescência de raios-X, tais como: tubo de raios-X, excitação, ângulo de Bragg, colimador, cristal analisador, detector e tempo fixo de contagem para a determinação dos elementos estudados.

### III.4.3. Analisador de Pulsos

Os pulsos eletrônicos produzidos no detector de cintilação ou proporcional são amplificados através da tensão que é aplicada e do ganho do detector.

Estes pulsos após serem amplificados são enviados ao analisador de pulsos (PHA, pulse height analyzer), que funciona como um discriminador de energia, eliminando as radiações interferentes.

TABELA III.4 - Condições Experimentais Estabelecidas para o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.

Radiação (n=1)		CaK <sub>α</sub>	CrK <sub>α</sub>	CuK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>	MnK <sub>α</sub>	NiK <sub>α</sub>
$\lambda$ (10 <sup>-1</sup> nm)		3,360	2,291	1,542	1,937	2,103	1,659
Ângulo de Bragg	Pico	44,85°	69,38°	45,03°	57,53°	63,00°	48,68°
	Bg	43,35° 45,52°	68,90° 69,86°	44,70° 45,50°	57,00° 58,06°	62,65° 63,40°	48,30° 49,06°
Tubo de Raios-X		Cr	W	W	W	W	W
kV/mA		50/35	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
Tempo Fixo de Contagem (s)		100	200	100	100	400	100
Colimador (μm)		450	150	150	150	150	150
Cristal Analisador		EDDT (020)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)
Detector		prop. de fluxo	cint.	cint.	cint.	cint.	cint.

Para a determinação da linha de base (BL) e abertura de janela (CW) para o PHA, fixou-se uma janela (1,00 V) e variou-se a linha de base, como pode ser observado nos gráficos apresentados para a radiação característica do  $\text{CaK}_\alpha$  (Figura 3.7),  $\text{CrK}_\alpha$  (Figura 3.7),  $\text{CuK}_\alpha$  (Figura 3.8),  $\text{FeK}_\alpha$  (Figura 3.8),  $\text{MnK}_\alpha$  (Figura 3.9) e  $\text{NiK}_\alpha$  (Figura 3.9).

Destes gráficos foram escolhidos alguns valores de BL e CW (Tabela III.5) para os quais foram determinadas as intensidades das radiações características dos elementos estudados.

Através da relação  $\sqrt{\text{Bg}/P}$ , que deve apresentar um valor mínimo, determinou-se os melhores pares BL e CW (Tabela III.6), observando-se que estes valores encontram-se um pouco abaixo da meia altura do pico, onde teoricamente seria a posição para a otimização.

### III.5. Verificação do Efeito Matriz no $\text{UO}_2$ e $\text{U}_3\text{O}_8$

Preparou-se uma série de cinco (5) amostras com matriz de  $\text{UO}_2$  e uma série de cinco (5) amostras com matriz de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ambas contendo a mesma concentração dos elementos estudados.

Para a preparação destas amostras, partiu-se de 1,0000 g de  $\text{UO}_2$  ou  $\text{U}_3\text{O}_8$  e adicionou-se 0,100 mg de Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni e completou-se a 2,0000 com  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

As intensidades das radiações características  $\text{K}_\alpha$  (n=1) obtidas encontram-se na Tabela III.7.

A constante  $f$ , segundo a relação II-6 deduzida na parte II.3.1, foi calculada para cada elemento e os seus valores encontram-se na Tabela III.8.

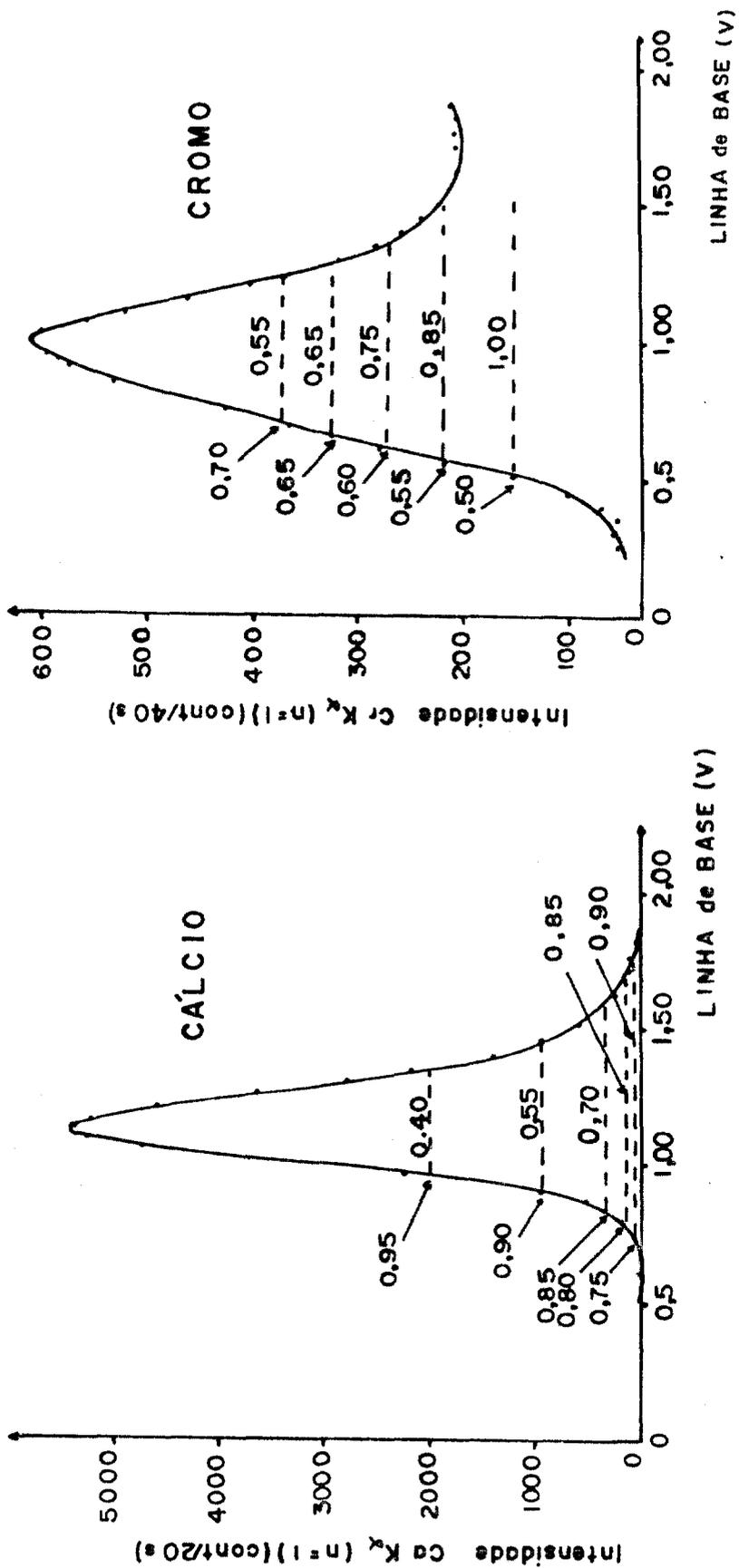


FIGURA 3.7 - Variação da Intensidade Fluorescente CaK<sub>α</sub> (n=1) e CrK<sub>α</sub> (n=1) em Função da Linha de Base.

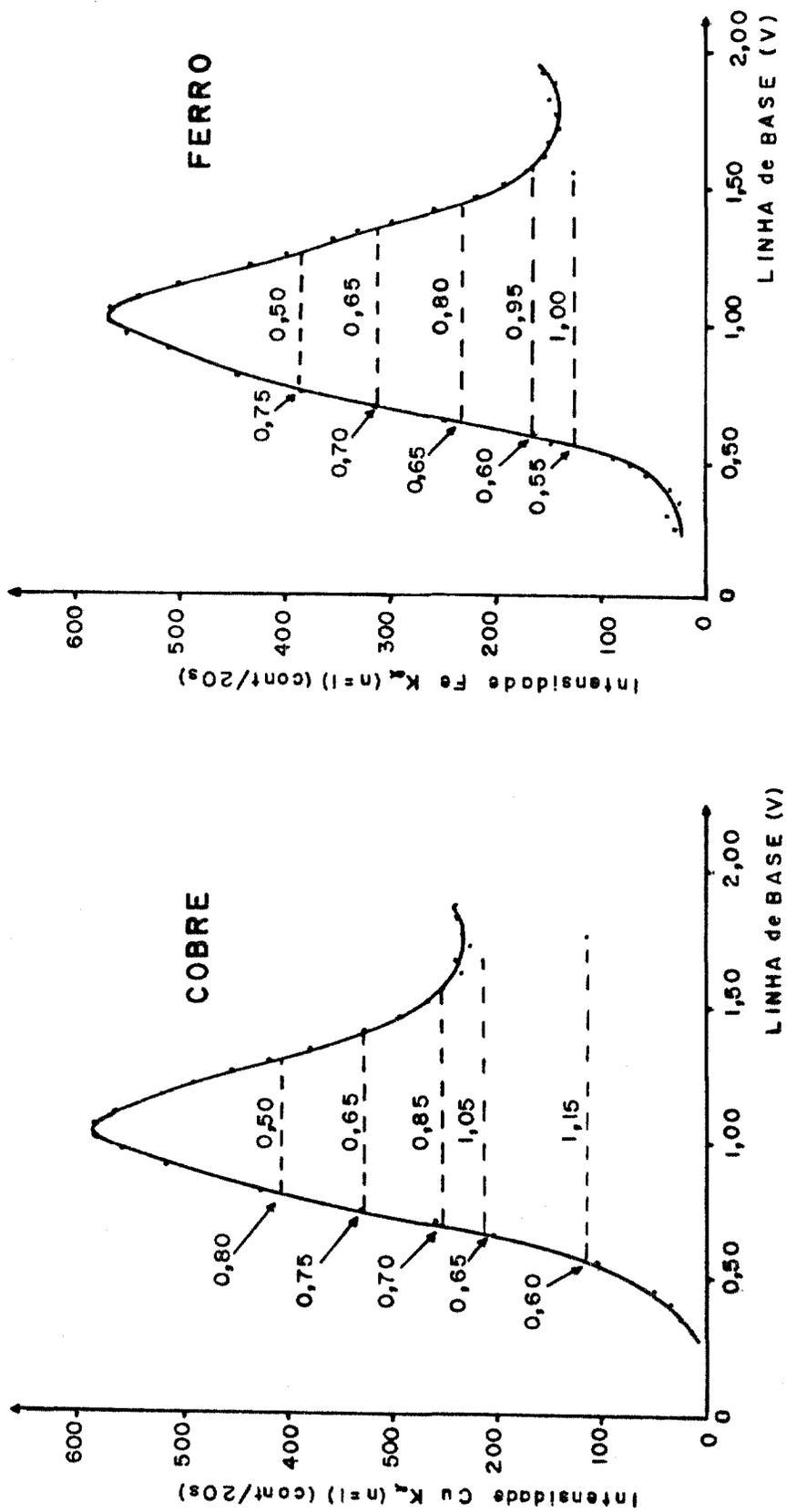


FIGURA 3.8 - Variação da Intensidade Fluorescente  $\text{CuK}_\alpha$  ( $n=1$ ) e  $\text{FeK}_\alpha$  ( $n=1$ ) em Função da Linha de Base.

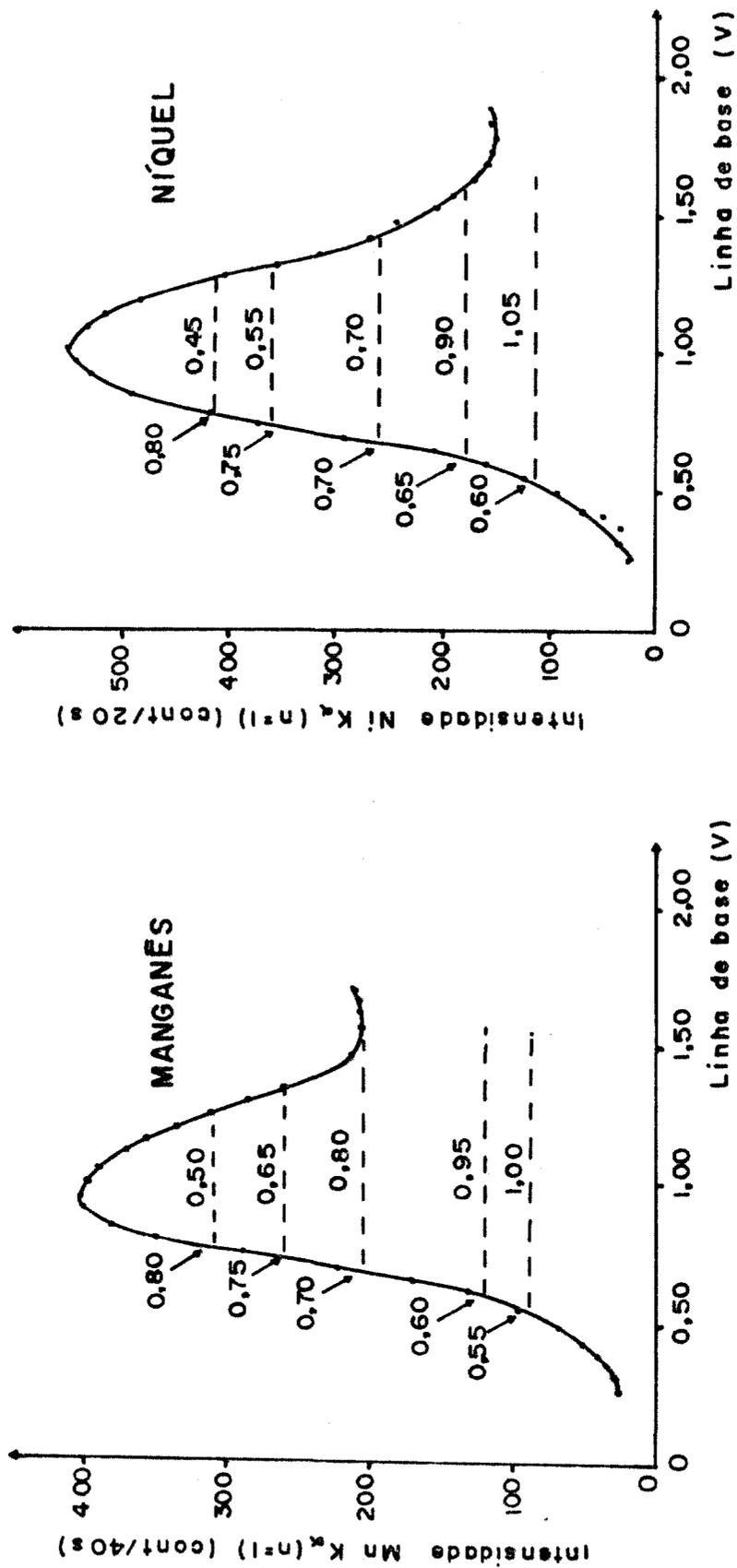


FIGURA 3.9 - Variação da Intensidade Fluorescente  $MnK_{\alpha}$  (n=1) e  $NiK_{\alpha}$  (n=1) em Função da Linha de Base.

TABELA III.5 - Otimização da Linha de Base (BL) e Abertura de Janela (CW) para o Analisador de Pulsos.

Radiação (n=1)	BL (V)	CW (V)	P (c/100s)	Bg (c/100s)	$\sqrt{Bg}/P$ ( $10^{-3}$ )
CaK <sub>α</sub>	0,95	0,40	27 958	4 947	2,52
	0,90	0,55	31 166	5 847	2,45
	0,85	0,70	31 626	5 936	2,44
	0,80	0,85	33 958	6 702	2,41
	0,75	0,90	35 188	7 619	2,48
CrK <sub>α</sub>	0,70	0,55	9 772	1 111	3,34
	0,65	0,65	10 893	1 313	3,33
	0,60	0,75	11 054	1 333	3,30
	0,55	0,85	11 869	1 505	3,27
	0,50	1,00	12 299	1 711	3,36
CuK <sub>α</sub>	0,80	0,50	20 118	17 467	6,57
	0,75	0,65	21 641	19 405	6,44
	0,70	0,85	23 245	21 615	6,32
	0,65	1,05	23 852	22 852	6,30
	0,60	1,15	24 938	25 965	6,46

TABELA III.5 - Otimização da Linha de Base (BL) e Abertura de Janela (CW) para o Analisador de Pulsos.

(continuação)

Radiação (n=1)	BL (V)	CW (V)	P (c/100s)	Bg (c/100s)	$\sqrt{Bg}/P$ ( $10^{-3}$ )
FeK <sub>α</sub>	0,75	0,50	7 940	2 726	6,58
	0,70	0,65	9 004	3 225	6,31
	0,65	0,80	9 445	3 499	6,26
	0,60	0,95	10 507	4 130	6,12
	0,55	1,00	10 745	4 819	6,46
MnK <sub>α</sub>	0,80	0,50	10 028	2 005	4,47
	0,75	0,65	11 691	2 643	4,40
	0,70	0,80	13 435	3 104	4,15
	0,60	0,95	14 109	3 328	4,09
	0,55	1,00	14 558	3 909	4,30
NiK <sub>α</sub>	0,80	0,45	38 973	10 034	2,57
	0,75	0,55	44 538	11 742	2,43
	0,70	0,70	50 879	14 214	2,34
	0,65	0,90	56 954	17 908	2,34
	0,60	1,05	58 555	20 212	2,43

TABELA III.6 - Condições Estabelecidas para  
o Analisador de Pulsos .

Elementos	Linha de Base (BL)	Abertura de Janela (CW)
Ca	0,80 V	0,85 V
Cr	0,55 V	0,85 V
Cu	0,65 V	1,05 V
Fe	0,60 V	0,95 V
Mn	0,60 V	0,95 V
Ni	0,65 V	0,90 V

TABELA III.7 - Intensidade das Radiações Características na Matriz de  $UO_2$  e  $U_3O_8$

Amostra	CrK <sub>α</sub> cont/200s	CuK <sub>α</sub> cont/100s	FeK <sub>α</sub> cont/100s	MnK <sub>α</sub> cont/400s	NiK <sub>α</sub> cont/100s
$U_3O_8$ -1	6 653±73	12 126±184	13 436±116	12 427±111	13 911±129
$U_3O_8$ -2	6 788±86	12 228±239	13 777±216	12 224±111	13 227±161
$U_3O_8$ -3	6 701±99	12 458±198	13 663±151	12 819±113	13 196±127
$U_3O_8$ -4	6 693±36	11 725±155	13 875±184	11 886±109	13 812±99
$U_3O_8$ -5	6 576±64	12 181±120	13 420±92	12 031±110	14 020±148
$U_3O_8$ média	6 682±72	12 144±179	13 634±152	12 277±111	13 635±133
$UO_2$ -1	6 809±81	12 085±106	13 962±121	11 465±107	14 090±128
$UO_2$ -2	6 710±124	11 825±196	13 681±151	12 258±111	13 329±57
$UO_2$ -3	6 745±104	12 176±147	13 757±145	11 832±109	14 122±97
$UO_2$ -4	6 643±53	11 975±124	13 823±145	12 140±110	13 462±110
$UO_2$ -5	6 667±60	12 445±157	13 515±216	12 241±111	13 932±114
$UO_2$ média	6 715±84	12 101±146	13 748±156	11 987±110	13 787±101

TABELA III.8 - Valores Obtidos para a Constante f

Radiação	f
CrK <sub>α</sub>	1,00 ± 0,02
CuK <sub>α</sub>	1,00 ± 0,02
FeK <sub>α</sub>	0,99 ± 0,02
MnK <sub>α</sub>	1,02 ± 0,01
NiK <sub>α</sub>	0,99 ± 0,01

O valor experimental médio encontrado para a constante f foi  $1,00 \pm 0,02$ , deste modo pode-se afirmar que as duas matrizes apresentam efeito de absorção semelhante.

## IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

### IV.1. Determinação das Curvas de Calibração

A radiação de fundo correspondente à posição angular da radiação característica de cada elemento foi deduzida a partir das intensidades medidas à direita e à esquerda do pico.

A intensidade líquida de cada radiação característica foi obtida pela diferença entre a média das contagens no pico e a média das contagens da radiação de fundo, subtraindo - se ainda as contagens residuais obtidas na pastilha branco.

As flutuações nas contagens foram corrigidas, quando necessário, por meio de uma pastilha que permaneceu num dos compartimentos do porta amostra durante todo o período de análise.

O desvio padrão da intensidade líquida foi obtido através da lei de propagação de erros (6, 32).

Os valores obtidos para a radiação de fundo, radiação característica líquida e média, juntamente com as concentrações dos padrões para os elementos Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni são apresentados nas Tabelas IV.1 a IV.6 respectivamente.

As curvas de calibração foram obtidas inter-relacionando a intensidade líquida com a concentração do elemento em questão, como pode ser observado para o Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni nas Figuras 4.1 a 4.3.

Os parâmetros a e b das curvas de calibração:

$$I = a + b.C$$

TABELA IV.1 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Cálcio nos Padrões.

Padrões	Intens.da Rad.de Fundo (cont/100s)	Intens. Líq. CaK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	Intens.Méd CaK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	[Ca] (%)
P-1-A	46 349±136	25 836±573		
P-1-B	46 255±105	25 985±450	25 970±503	0,0150
P-1-C	45 957±191	26 089±486		
P-2-A	45 923±152	18 030±576		
P-2-B	45 416±155	18 436±436	18 197±512 *	0,0100
P-2-C	46 328±192	18 124±525		
P-3-A	45 034±190	8 583±588		
P-3-B	45 087±192	8 957±458	8 766±530	0,0050
P-3-C	45 671±109	8 759±543		
P-4-A	45 567±191	4 205±583		
P-4-B	45 710±122	4 141±546	4 121±523	0,0025
P-4-C	45 952±140	4 017±441		
P-5-A	45 183±177	1 590±448		
P-5-B	45 700±114	1 631±502	1 624±503	0,0010
P-5-C	46 031±152	1 651±558		
P-6-A	46 475±152	2 840±559		
P-6-B	45 782±154	2 981±505	2 802±537	0,0016
P-6-C	45 937±130	2 585±548		

\* Foi desprezado.

TABELA IV.2 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Cromo nos Padrões.

Padrões	Intens.da Rad.de Fundo (cont/200s)	Intens. Líq. CrK <sub>α</sub> (n=1) (cont/200s)	Intens. Méd. CrK <sub>α</sub> (n=1) (cont/200s)	[Cr] (%)
P-1-A	2 872±48	6 292±106		
P-1-B	2 904±43	6 281±122	6 302±109	0,0150
P-1-C	2 845±44	6 334±100		
P-2-A	2 839±30	4 109±79		
P-2-B	2 857±18	4 135±81	4 141±86	0,0100
P-2-C	2 899±24	4 179±98		
P-3-A	2 835±13	1 927±95		
P-3-B	2 768±12	2 125±119	2 101±111	0,0051
P-3-C	2 880±50	2 251±119		
P-4-A	2 814±48	1 205±133		
P-4-B	2 833±37	1 150±127	1 179±124	0,0025
P-4-C	2 939±52	1 181±112		
P-5-A	2 780±35	399±93		
P-5-B	2 877±31	465±92	439±89	0,0010
P-5-C	2 819±19	453±82		
P-6-A	2 837±54	682±112		
P-6-B	2 770±44	768±97	754 ± 104	0,0015
P-6-C	2 826±44	813±104		

TABELA IV.3 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Cobre nos Padrões.

Padrões	Inten.da Rad.de Fundo (cont/100s)	Intens. Líq. $\text{CuK}_\alpha$ (n=1) (cont/100s)	Intens. Méd. $\text{CuK}_\alpha$ (n=1) (cont/100s)	[Cu] (%)
P-1-A	27 310±145	1 258±269		
P-1-B	27 235±141	1 292±362	1 350±342	0,0014
P-1-C	27 698±112	1 502±395		
P-2-A	27 459±80	915±269		
P-2-B	26 878±43	890±315	921±293	0,0010
P-2-C	27 224±162	958±269		
P-3-A	27 126±53	3 001±337		
P-3-B	27 356±131	2 683±344	2 584±361	0,0025
P-3-C	26 942±164	2 484±402		
P-4-A	27 784±180	5 536±386		
P-4-B	27 759±56	5 267±342	5 374±367	0,0049
P-4-C	27 129±117	5 319±371		
P-5-A	26 988±98	7 627±363		
P-5-B	27 571±136	7 576±337	7 602±339	0,0074
P-5-C	27 843±175	7 602±317		
P-6-A	27 689±154	10 149±381		
P-6-B	27 832±172	10 539±420	10 247±393	0,0098
P-6-C	27 231±130	10 052±378		

TABELA IV.4 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Ferro nos Padrões.

Padrões	Intens.da Rad.de Fundo (cont/100s)	Intens.Liq. FeK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	Intens. Méd. FeK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	[Fe] (%)
P-1-A	4 512±47	10 130±161		
P-1-B	4 541±50	10 156±148	10 173±143	0,0149
P-1-C	4 625±30	10 232±121		
P-2-A	4 377±34	6 656±125		
P-2-B	4 341±57	6 771±130	6 704±133	0,0100
P-2-C	4 494±52	6 701±145		
P-3-A	4 380±64	3 433±252		
P-3-B	4 467±42	3 361±125	3 391±178	0,0050
P-3-C	4 416±31	3 379±156		
P-4-A	4 492±31	1 721±168		
P-4-B	4 569±31	1 601±116	1 705±135	0,0025
P-4-C	4 509±31	1 793±121		
P-5-A	4 386±41	635±104		
P-5-B	4 499±37	684±124	700±123	0,0010
P-5-C	4 501±64	781±141		
P-6-A	4 549±44	1 135±115		
P-6-B	4 417±36	1 076±162	1 107±130	0,0015
P-6-C	4 629±33	1 109±112		

TABELA IV.5 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Manganês nos Padrões.

Padrões	Intens.da Rad.de Fundo (cont/400s)	Intens. Líq. $MnK_{\alpha}$ (n=1) (cont/400s)	Intens. Méd. $MnK_{\alpha}$ (n=1) (cont/400s)	[Mn] (%)
P-1-A	11 198±106	1 921±165		
P-1-B	11 070±41	1 841±131	1 896±152	0,0013
P-1-C	11 848±95	1 927±160		
P-2-A	11 203±105	1 375±141		
P-2-B	11 429±108	1 395±121	1 380±128	0,0010
P-2-C	11 452±61	1 370±121		
P-3-A	10 630±21	3 655±54		
P-3-B	11 140±98	3 663±132	3 829±89	0,0025
P-3-C	11 147±106	4 169±82		
P-4-A	11 176±104	7 758±147		
P-4-B	11 351±107	7 335±180	7 517±143	0,0050
P-4-C	11 207±67	7 458±101		
P-5-A	11 258±105	11 599±148		
P-5-B	11 555±104	11 324±118	11 368±128	0,0074
P-5-C	11 258±106	11 182±117		
P-6-A	10 930±104	15 016±128		
P-6-B	11 860±109	15 269±153	15 017±137	0,0100
P-6-C	10 954±105	14 767±130		

TABELA IV.6 - Valores Obtidos para as Intensidades da Radiação Característica do Níquel nos Padrões.

Padrões	Intens.da Rad.de Fundo(cont/100s)	Intens. Líq. NiK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	Intens. Méd. NiK <sub>α</sub> (n=1) (cont/100s)	[Ni] (%)
P-1-A	13 170±82	22 990±282		
P-1-B	13 402±90	23 512±249	23 172±264	0,0155
P-1-C	13 041±33	23 013±261		
P-2-A	13 216±114	15 437±291		
P-2-B	12 892±109	15 070±286	15 557±275	0,0104
P-2-C	13 200±93	16 165±249		
P-3-A	13 184±75	7 836±217		
P-3-B	12 664±66	7 641±243	7 763±226	0,0052
P-3-C	12 774±142	7 811±217		
P-4-A	12 969±113	4 115±266		
P-4-B	12 821±75	3 775±255	3 942±255	0,0025
P-4-C	13 081±81	3 951±245		
P-5-A	12 903±114	1 347±255		
P-5-B	12 918±105	1 557±240	1 523±243	0,0010
P-5-C	12 911±95	1 665±235		
P-6-A	12 965±85	2 202±244		
P-6-B	12 233±49	2 028±209	2 150±233	0,0015
P-6-C	12 732±113	2 221±247		

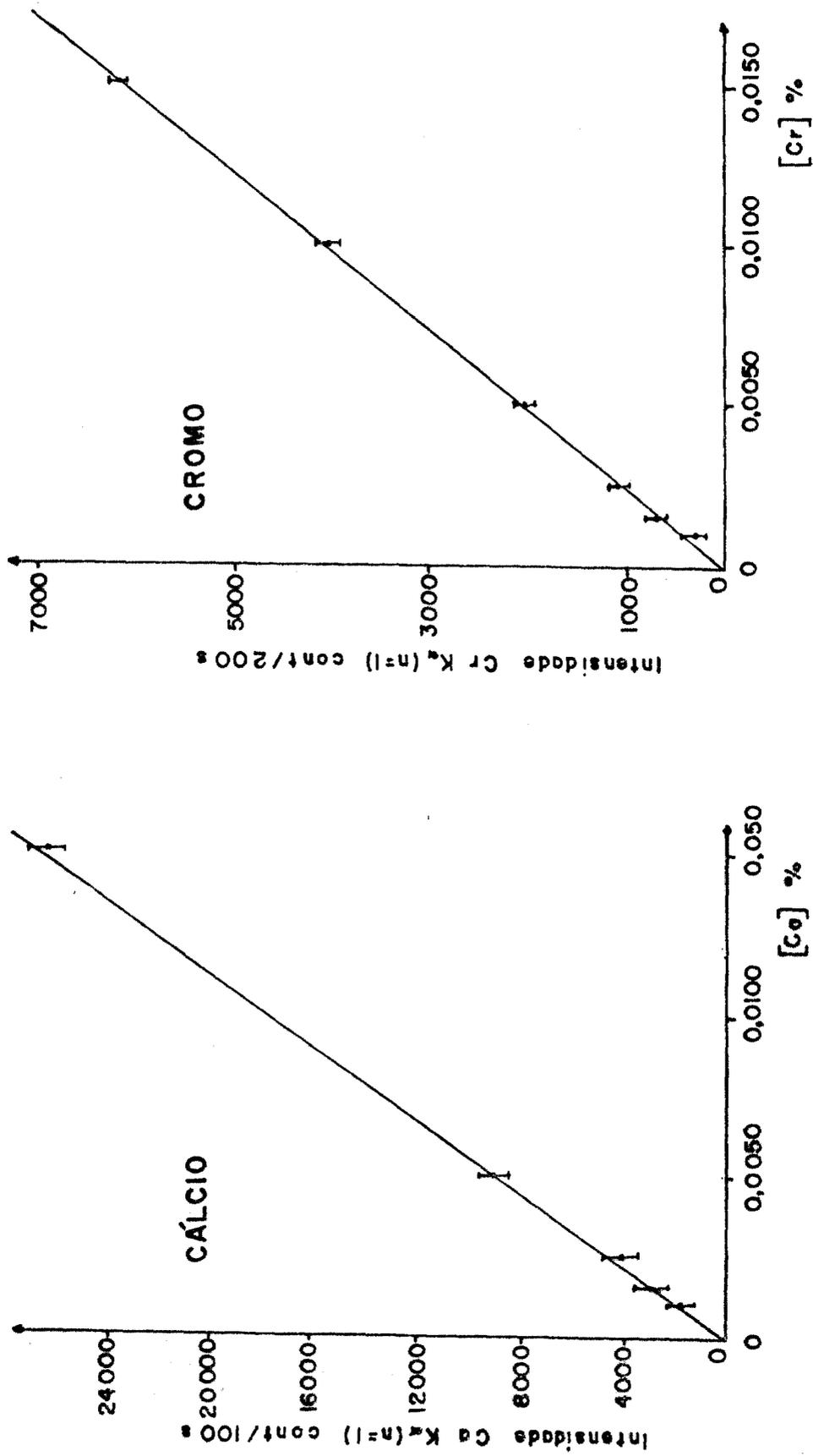


FIGURA 4.1 Curvas de Calibração para o Cálcio e Cromo - Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

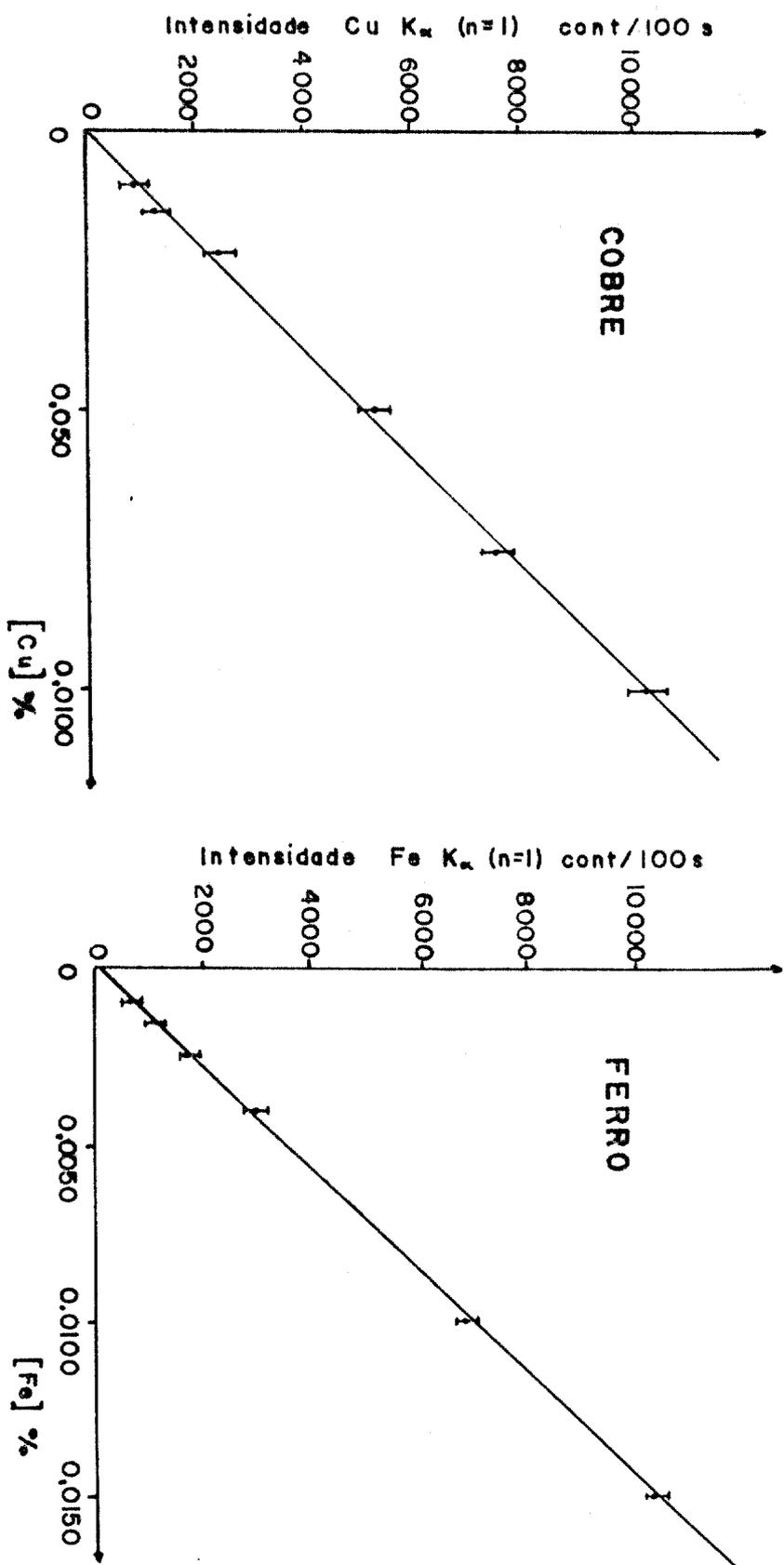


FIGURA 4.2 - Curvas de Calibração para o Cobre e Ferro - Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

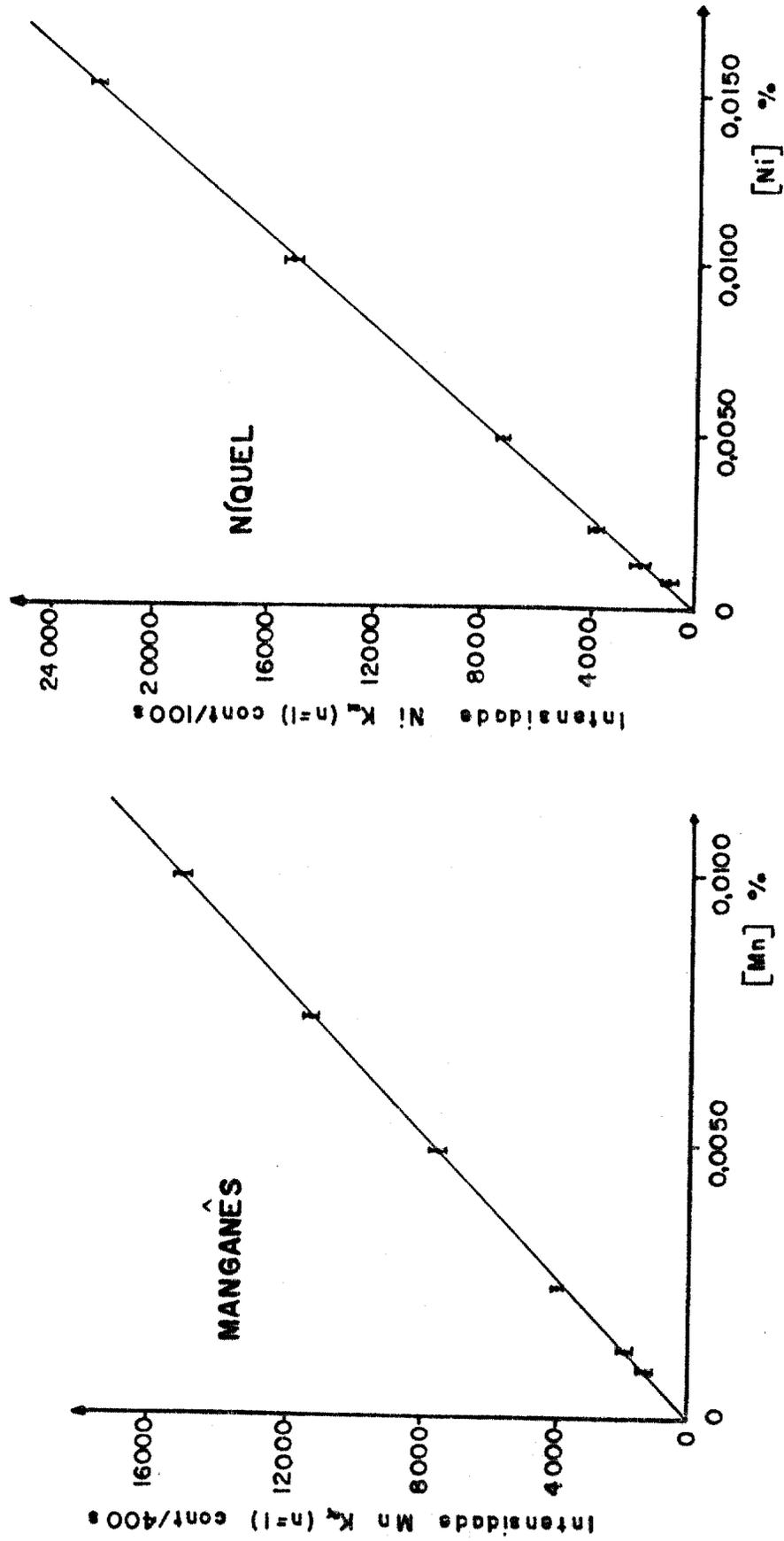


FIGURA 4.3 - Curvas de Calibração para o Manganês e Níquel - Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

onde

I = Intensidade líquida da radiação característica,

C = Concentração do elemento em questão,

foram deduzidos através do ajuste das mesmas, pelo Método dos Mínimos Quadrados <sup>(6)</sup>, e encontram-se relacionados na Tabela IV.7, juntamente com os valores obtidos para o coeficiente de correlação.

TABELA IV.7 - Parâmetros Obtidos para as Curvas de Calibração.

Elemento	a	b	Coef.de Correlação
Ca	-66 ± 85	174 ±1	0,9999
Cr	76 ± 46	41,2±0,6	0,9996
Cu	-65 ± 112	105 ±2	0,9993
Fe	27 ± 40	67,7±0,5	0,9998
Mn	-56 ± 87	152 ±2	0,9998
Ni	37 ± 67	149,3±0,8	0,9999

#### IV.2. Testes Estatísticos Aplicados às Curvas de Calibração

A linearidade dos resultados obtidos foi verificada pela relação

$$F = \frac{s_I^2}{s_R^2}$$

onde:

$s_I^2$  = variância que caracteriza a reprodutibilidade do método,  
todo,

$s_R^2$  = variância correspondente à dispersão dos valores médios de  $I_i$  em relação à linha de regressão.

Se o valor experimental de  $F$  for menor que o valor tabelado, para um nível de significância desejado, pode-se afirmar que há linearidade nos resultados obtidos (6, 33).

Os valores obtidos para  $s_I^2$ ,  $s_R^2$ ,  $F$  calculado e  $F$  tabelado (33) encontram-se na Tabela IV.8.

Para a comparação dos parâmetros  $a$  e  $b$  da reta com valores esperados, foi construída uma curva tendo nas abcissas os resultados esperados e nas ordenadas os resultados experimentais. Nestas condições, a equação da reta deve ser  $y=x$ , isto é, devemos ter  $a=0$  e  $b=1$ .

Para cada elemento foi determinada a equação da reta, calculado  $s_o$ ,  $s_a$  e  $s_b$  (Tabela IV.9) e aplicado o teste  $t$  para  $a$  e  $b$ :

$$t_a = \left| \frac{a - 0}{s_a} \right| \qquad t_b = \left| \frac{b - 1}{s_b} \right|$$

Se os valores encontrados para  $t_a$  e  $t_b$  forem menores que os de  $t$  tabelado para um nível de significância desejado, admite-se que há linearidade e ausência de erro sistemático.

#### IV.3. Precisão e Exatidão do Método Proposto

Para a análise da precisão e exatidão do método proposto preparou-se dez (10) amostras contendo 1,0000 g do padrão 95-2 de  $U_3O_8$  de New Brunswick Laboratory of New Jersey (USA) e 1,0000 g de  $H_3BO_3$ .

As intensidades das radiações características do Cr, Cu, Fe, Mn e Ni (média de três medidas) e as suas concentrações determinadas, encontram-se nas Tabelas IV.10 a IV.14 respectivamente.

O elemento Ca não foi determinado neste padrão devido à sua concentração estar no limite mínimo de detecção.

Na Tabela IV.15 são apresentados os valores para as concentrações determinadas e nominais do padrão 95-2, a precisão em termos de variação percentual e a exatidão em termos do desvio relativo percentual, para o Cr, Cu, Fe, Mn e Ni.

TABELA IV.8 - Verificação da Linearidade dos Resultados Obtidos

Elemento	$s_I^2$	$s_R^2$	$F_{cal.}$	$F_{tab}^*$ (33)
Ca	20 314	56 122	2,8	3,7
Cr	5 800	16 673	2,9	3,3
Cu	33 825	76 517	2,3	3,3
Fe	3 903	12 680	3,2	3,3
Mn	40 748	48 995	1,2	3,3
Ni	35 365	47 154	3,1	3,3

$F_{0,05}^*$  (3,10) para o Ca

$F_{0,05}^*$  (4, 12) para o Cr, Cu, Fe, Mn e Ni

TABELA IV.9 - Comparação dos Parâmetros  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$  da Reta com Valores Esperados

Elemento	a	b	$s_o$	$s_a$	$s_b$	$t_a$	$t_b$	$t_{tab}^*$	(33)
Ca	0,235	0,999	0,96	0,6	0,008	0,39	0,09		3,18
Cr	-0,011	1,000	1,73	1,1	0,014	0,01	0,01		2,78
Cu	-0,353	1,008	1,70	1,2	0,022	0,30	0,36		2,78
Fe	0,145	1,000	0,84	0,5	0,007	0,28	0,06		2,78
Mn	0,076	0,998	1,00	0,7	0,012	0,11	0,14		2,78
Ni	-0,036	1,001	0,71	0,4	0,005	0,08	0,11		2,78

\* Para o Ca  $t_{tab.} = t_{0,05(3)}$ , para os outros elementos  $t_{tab.} = t_{0,05(4)}$

TABELA IV.10 - Concentração de Cromo Determinada  
no Padrão 95-2

Amostra	Intens LÍq. (cont/200s)	Diluição da Amostra (%)	[Cr] ( $\mu\text{g/gU}$ )
95-2-1	855 $\pm$ 116	50,0005	44,6
95-2-2	772 $\pm$ 103	50,0005	39,9
95-2-3	808 $\pm$ 118	49,9995	41,9
95-2-4	764 $\pm$ 138	49,9995	39,4
95-2-5	724 $\pm$ 113	50,0010	37,1
95-2-6	789 $\pm$ 107	49,9993	40,8
95-2-7	770 $\pm$ 101	49,9995	39,8
95-2-8	825 $\pm$ 121	49,9995	42,9
95-2-9	766 $\pm$ 114	49,9990	39,5
95-2-10	794 $\pm$ 132	50,0000	41,1

Concentração de Cromo determinada no padrão:

$$[\text{Cr}] = 41 \pm 2 \mu\text{g/gU}.$$

TABELA IV.11 - Concentração de Cobre Determinada  
no Padrão 95-2

Amostra	Intens.Líq. (cont/100s)	Diluição da Amostra(%)	[Cu] ( $\mu\text{g/gU}$ )
95-2-1	876 $\pm$ 297	50,0005	21,1
95-2-2	981 $\pm$ 325	50,0005	23,4
95-2-3	988 $\pm$ 315	49,9995	23,6
95-2-4	847 $\pm$ 324	49,9995	20,4
95-2-5	750 $\pm$ 276	50,0010	18,3
95-2-6	1 025 $\pm$ 353	49,9993	24,4
95-2-7	939 $\pm$ 304	49,9995	22,5
95-2-8	781 $\pm$ 325	49,9995	18,9
95-2-9	922 $\pm$ 341	49,9990	22,1
95-2-10	815 $\pm$ 308	50,0000	19,7

Concentração de Cobre determinada no padrão:

$$[\text{Cu}] = 22 \pm 2 \mu\text{g/gU}.$$

TABELA IV.12 - Concentração de Ferro Determinada  
no Padrão 95-2

Amostra	Intens. Líq. (cont/100s)	Diluição da Amostra (%)	[Fe] ( $\mu\text{g/gU}$ )
95-2-1	6 264 $\pm$ 102	50,0005	217,5
95-2-2	6 065 $\pm$ 105	50,0005	210,5
95-2-3	6 410 $\pm$ 142	49,9995	222,5
95-2-4	6 209 $\pm$ 163	49,9995	215,6
95-2-5	6 258 $\pm$ 151	50,0010	217,4
95-2-6	6 270 $\pm$ 100	49,9993	217,7
95-2-7	6 296 $\pm$ 213	49,9995	218,7
95-2-8	6 628 $\pm$ 105	49,9995	230,2
95-2-9	6 100 $\pm$ 124	49,9990	211,8
95-2-10	6 402 $\pm$ 103	50,0000	222,3

Concentração de Ferro determinada no padrão:

$$[\text{Fe}] = 218 \pm 6 \mu\text{g/gU}.$$

TABELA IV.13 - Concentração de Manganês Determinada  
no Padrão 95-2

Amostra	Intens. Líq. (cont/400s)	Diluição da Amostra (%)	[Mn] ( $\mu\text{g/gU}$ )
95-2-1	1 463 $\pm$ 70	50,0005	23,6
95-2-2	1 406 $\pm$ 71	50,0005	22,7
95-2-3	1 380 $\pm$ 71	49,9995	22,3
95-2-4	1 305 $\pm$ 112	49,9995	21,1
95-2-5	1 303 $\pm$ 128	50,0010	21,1
95-2-6	1 337 $\pm$ 107	49,9993	21,6
95-2-7	1 306 $\pm$ 71	49,9995	21,1
95-2-8	1 333 $\pm$ 93	49,9995	21,6
95-2-9	1 234 $\pm$ 84	49,9990	20,0
95-2-10	1 408 $\pm$ 135	50,0000	22,7

Concentração de Manganês determinada no padrão:

$$[\text{Mn}] = 22 \pm 1 \mu\text{g/gU}.$$

TABELA IV.14 - Concentração de Níquel Determinada  
no Padrão 95-2

Amostra	Intens. Líq. (cont/100s)	Diluição da Amostra (%)	[Ni] ( $\mu\text{g/gU}$ )
95-2-1	3 116 $\pm$ 254	50,0005	48,6
95-2-2	3 041 $\pm$ 233	50,0005	47,4
95-2-3	3 125 $\pm$ 261	49,9995	48,9
95-2-4	2 933 $\pm$ 214	49,9995	45,8
95-2-5	2 843 $\pm$ 241	50,0010	44,6
95-2-6	3 175 $\pm$ 248	49,9993	49,6
95-2-7	2 922 $\pm$ 256	49,9995	45,5
95-2-8	3 169 $\pm$ 226	49,9995	49,6
95-2-9	3 003 $\pm$ 223	49,9990	47,0
95-2-10	2 932 $\pm$ 185	50,0000	45,8

Concentração de Níquel determinada no padrão:

$$[\text{Ni}] = 47 \pm 2 \mu\text{g/gU}.$$

TABELA IV.15 - Precisão e Exatidão do Método Proposto.

Elemento	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
Conc. Nominal ( $\mu\text{g/gU}$ )	42	21	220	22	44
Conc. Deter. ( $\mu\text{g/gU}$ )	41 $\pm$ 2	22 $\pm$ 2	218 $\pm$ 6	22 $\pm$ 1	47 $\pm$ 2
Precisão (%)	4,9	9,1	2,8	4,5	4,3
Exatidão (%)	2,4	4,8	4,5	0,0	6,8

Analisando-se a precisão e exatidão obtidas, verifica-se que os seus valores são inferiores a 5%, com exceção do cobre e do níquel que apresentam valores maiores, mas não excedendo a 10%, provavelmente devido à posição que suas linhas ocupam no espectro energético, assegurando a aceitabilidade do método proposto.

#### IV.4. - Sensibilidade e Limite Mínimo de Detecção

Os valores calculados pelo critério  $3\sigma^{(20)}$  para o limite mínimo de detecção e os valores obtidos para a sensibilidade, para o método proposto, encontram-se na Tabela IV.16.

TABELA IV.16 - Sensibilidade e Limite Mínimo de Detecção.

Elemento	Sensibilidade (cont . s <sup>-1</sup> /%)	Lim. Mín. Det. (µg/gU)
Ca	17 016	6
Cr	2 216	6
Cu	10 148	7
Fe	6 919	5
Mn	3 713	4
Ni	15 028	4

IV.5. Aplicação do Método aqui proposto na Análise Quantitativa de Microconstituintes em UO<sub>2</sub>

Realizaram-se várias aplicações do método aqui proposto em análises quantitativas de microconstituintes em amostras de UO<sub>2</sub>.

O método foi aplicado em matriz de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e UO<sub>2</sub>, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.17.

TABELA IV.17 - Análise Quantitativa de Microconstituintes em  $UO_2$ .

Amostra	Matriz de $U_3O_8$					
	Ca	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
U-446	<6	<6	<7	38±3	4,4±0,7	<4
U-1345	17±4	9,5±0,2	<7	33±2	<4	<4
U-451	<6	7,0±0,8	<7	35±4	5,3±0,4	<4
U-1347	14±3	6,7±0,3	<7	86<3	5,4±0,6	5,7±0,3
U-35	<6	39±3	<7	62±1	9,3±0,4	<4

Amostra	Matriz de $UO_2$					
	Ca	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
U-446	<6	<6	<7	42±2	<4	4,8±0,6
U-1345	16±3	10,0±0,6	<7	33±1	<4	4,7±0,3
U-451	<6	7,8±0,4	<7	41±2	5,2±0,6	<4

Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que o método proposto é adequado para a determinação destes elementos no  $UO_2$ .

Os valores encontrados para as concentrações nas duas matrizes foram semelhantes, mostrando que ambas apresentam praticamente o mesmo efeito de absorção de massa.

Comparando-se os resultados obtidos com o de uma análise semi-quantitativa de rotina realizada pela técnica de espectrografia de emissão, não se verifica desvios discrepantes. Pretende-se, em um futuro trabalho, comparar exaustivamente as duas técnicas em análises quantitativas de rotina.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O método de análise apresentado possibilita a determinação simultânea de microquantidades de Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni em  $UO_2$  nuclearmente puro pela técnica de fluorescência de raios-X, não necessitando de processos químicos de separação.

A importância do desenvolvimento deste método baseia-se principalmente, no fato de se poder utilizar também a técnica de fluorescência de raios-X no controle analítico do combustível nuclear para reatores PWR como mais uma opção de análise.

Este método, apesar de aplicar-se a um número limitado de elementos, consegue determinar aqueles que devem ser controlados durante o processo de fabricação do combustível nuclear, podendo ser aplicado tanto na sua etapa inicial, onde obtém-se o  $UO_2$  do diuranato de amônio nuclearmente puro (a partir do DUS), ou mesmo na etapa onde produz-se o  $UO_2$  a partir do  $UF_6$  via processos AUC (adotado pela Alemanha) ou DUA.

Tomando-se como base o controle da qualidade rotineiro realizado na Alemanha pela RBU <sup>(18)</sup>, cuja tecnologia está sendo totalmente transferida ao Brasil, observa-se que são determinados nas pastilhas de  $UO_2$  os elementos: F, Fe, Ni, Si, Ca, Cl, C e N que são suficientes para caracterizar o combustível devido ao processo adotado.

Uma análise completa das impurezas só é realizada a cada lote de pastilhas produzido, desta forma fica evidente que pode-se lançar mão da técnica de fluorescência de raios-X para o controle analítico de praticamente todas as etapas do seu processo de fabricação, uma vez que pode-se determinar os seus principais contaminantes.

Os limites de detecção obtidos por este método, mostram que os parâmetros instrumentais ligados ao espectrômetro de fluorescência de raios-X foram ajustados de modo a atingir o objetivo desejado, ou seja, a determinação quantitativa de impurezas no  $UO_2$  nuclearmente puro.

Na Tabela 1 tem-se os valores dos limites de detecção para as técnicas de espectrografia de emissão <sup>(15)</sup> e fluorescência de raios-X, mostrando que os valores obtidos não são discrepantes.

TABELA 1 - Limite de Detecção para as Técnicas de Espectrografia de Emissão e Fluorescência de Raios-X.

Elementos	Espectrografia de Emissão ( $\mu\text{g/gU}$ )	Fluorescência de Raios-X ( $\mu\text{g/gU}$ )
Ca	-	6
Cr	3	6
Cu	1,5	7
Fe	14	5
Mn	1	4
Ni	2	4

Comparando-se também os valores obtidos para o limite de detecção com os obtidos pelo laboratório da CETAMA <sup>(10)</sup> com a técnica de fluorescência de raios-X, na determinação de Ca ( $0,04\%/g U_3O_8$ ), Cu ( $0,05\%/g U_3O_8$ ) e Fe ( $0,05\%/g U_3O_8$ ), verifica-se que melhores resultados foram conseguidos neste trabalho. Isto deve-se também à técnica de preparação de amostra empregada, onde foi utilizado o método das pastilhas prensa

das de dupla camada, que não diluindo muito as amostras, como no caso das pastilhas fundidas usadas pela CETAMA, possibilita obter uma sensibilidade melhor.

Na Tabela 2 são comparados os valores da precisão e exatidão para as técnicas de espectrografia de emissão <sup>(15)</sup> e fluorescência de raios-X na determinação dos elementos em matriz de urânio.

A boa precisão e exatidão apresentadas pelo método proposto assegura a sua aceitabilidade, podendo até ser competitivo com os de outras técnicas quando se dispõe de espectrometros mais modernos que podem ser acoplados a computadores tornando o tempo gasto para as análises muito menor.

Em um trabalho paralelo a este, verificou-se que é possível a determinação de Bi, Co, Sn, Ti, Th e V utilizando-se o método proposto, podendo-se chegar a limites de detecção inferiores a 20 µg/gU, quando os parâmetros instrumentais são devidamente ajustados.

Este método poderá ser utilizado para a determinação de impurezas em urânio metálico, óxidos ( $UO_3$  e  $U_3O_8$ ), e sais ( $UF_4$ ,  $UO_2(NO_3)_2$  e  $(NH_4)_2 U_2O_7$ ), necessitando-se apenas, em alguns casos, de uma correção do efeito matriz, ou para qualquer composto de urânio que possa ser convertido a  $U_3O_8$ .

O método aqui proposto, além de ser relativamente rápido e simples, apresenta ainda como vantagem a facilidade nas preparações das amostras, possibilitando sua implantação dentro de um sistema de controle da qualidade de combustíveis nucleares.

TABELA 2 - Precisão e Exatidão para as Técnicas da Espectrografia de Emissão e Fluorescência de Raios-X.

Elemento	Espectrografia de Emissão			Fluorescência de Raios-X		
	Número de determinações	Precisão (%)	Exatidão (%)	Número de determinações	Precisão (%)	Exatidão (%)
Cr	15	18	1,3	10	4,9	2,4
Cu	15	19,8	6	10	9,1	4,8
Fe	16	11,58	11,52	10	2,8	4,5
Mn	15	11,12	13,8	10	4,5	0,0
Ni	19	15,3	3,3	10	4,3	6,8

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A.; MORAES, S.; PEDRÍ, E. Determinação de micro quantidades de cádmio, cobre e prata em urânio de elevada pureza por espectrofotometria de absorção atômica. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. XXI Reunião, realizada em Porto Alegre em jul. 1969.
2. ABRÃO, A.; PEDRÍ, E.; MORAES, S. Determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos e manganês em compostos de urânio, por espectrofotometria de absorção atômica. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. XXI Reunião, realizada em Porto Alegre, jul. 1969.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for sintered uranium dioxide pellets. Philadelphia, Pa., ASTM, 1979. (ANSI/ASTM C776-79).
4. AQUINO, A.R. de Comunicação pessoal.
5. ARAUJO, J.A. Estudo da precipitação contínua de dióxido de amônio para a produção de  $UO_2$  cerâmico. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Abr. 1976. (IEA-015).
6. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Maio 1978. (IEA-60).
7. BAIRIOT, H.  $UO_2$  technology. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quality in nuclear fuel technology, International status IAEA regional Seminar on..., Buenos Aires, Argentina, nov. 12-23, 1979.
8. BERTIN, E.P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum, 1970.
9. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Tecnologia de fabricação do elemento combustível do reator tipo PWR. Rio de Janeiro, CNEN, Out. 1971. (CNEN-DR-71-13).

10. COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE. Analyse et contrôle des concentrés uranifères-dosage d'impurites par fluorescence-X. Fontenay aux Roses, 1978. (CEA-CETAMA-ACCU-1978), (ACCU-25).
11. CORDFUNKE, E.H.P. The chemistry of uranium. Amsterdam, Elsevier, 1969. p.76-80.
12. COSTA, J.R. da Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mar. 1972. (IEA-21).
13. DÍAZ-GUERRA, J.P. Análisis de sodio metal por espectrometria de fluorescência de rayos-X - Determinacion de Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V y Zr. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1981. (JEN-486).
14. DÍAZ-GUERRA, J.P.; BAYÓN, A.; ROCA, M. Análisis de concentrados de urânio mediante fluorescência de rayos-X. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1978. (JEN-400).
15. GOMES, R.P.; LORDELLO, A.R.; ABRÃO, A. Estudo da eficiência de AgCl, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF, LiF e SrF<sub>2</sub> como carreadores espectrográficos na análise quantitativa de dezoito elementos microconstituintes em urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Fev. 1977. (IEA-467).
16. HAKKILA, E.A.; HURLEY, R.G.; WATERBURY, G.R. X-ray fluorescence spectrometric determination of zirconium and molybdenum in the presence of uranium. Analyt. Chem., 36(11):2094-7, Oct. 1964.
17. HODEN, R.B. Ceramic fuel elements. New York, Gordon and Breach, 1966.
18. Informação obtida junto ao Reaktor - Brennelement Union GmbH. (RBU)\*.
19. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production of yellow cake and uranium fluoride: proceedings of advisory group meeting on..., held in Paris, 5-8 June, 1979. Vienna, IAEA, 1980.

20. JENKINS, R. An introduction to X-ray spectrometry. London, Heyden, 1974.
21. JENKINS, R. & DE VRIES, J.R. Practical X-ray spectrometry. London, MacMillan, 1967.
22. KARAMANOVA, J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in X-ray analysis. J. Radioanal. Chem., 57(2):473-9, 1980.
23. KNOKE, D.R.; WALDRON, H.F. The determination of calcium in uranium ores concentrates by X-ray fluorescence. Adv. X-Ray Analysis, 8:448-55, 1961.
24. KOPELMAN, B. Materials for nuclear reactor. New York, McGraw-Hill, 1959.
25. KOSTA, L. General comments on the applications of methods other than spectrography and spectrophotometry to the analysis of the intercomparison sample. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear: report of a panel on..., held in Vienna, March 23-26, 1964. Vienna, IAEA, 1966. p. 40-7. (Technical reports series, 62).
26. LIMA, F.W. & ABRÃO, A. Produção de compostos de urânio atômicamente puros no Instituto de Energia Atômica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Abr. 1961. (IEA-42).
27. LONSDALE, K., ed. International tables for X-ray crystallography: physical and chemical tables. Birmingham, Kynoch, 1962.
28. LORDELLO, A.R.; ABRÃO, A.; GOMES, R.P. Spectrochemical procedures for analytical control of eighteen general impurities and fourteen rare earth elements in UO<sub>2</sub> pellets and other uranium-base materials. J. Nucl. Materials, 81:241-47, 1979.

29. MINCZEWSKI, J. Analytical chemistry of nuclear materials. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear materials: report of the panel on..., held in Vienna, 12-17 September, 1962. Vienna, IAEA, 1963. (Technical reports series, 18).
30. MÜLLER, R. Dependence of fluorescent intensity on mass absorption coefficient of matrices in the trace element determination by X-ray fluorescence. Spectrochim. Acta, 20:143, 1964.
31. MÜLLER, R. Die Roentgenfluoreszenzintensität der Elemente bei Verwendung Konzentration in Gemischen, apud MÜLLER, R. Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972. p.52-4.
32. MÜLLER, R. Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972.
33. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistic to chemical analysis. Oxford, Pergamon, 1963.
34. SIEMENS, H. Bestimmungen von Elementen Geringer Konzentration in Bleiglanz mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse. J. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, 15:163.
35. STOECKER, W.C. & McBRIDE, C.H. X-Ray spectrographic determination of thorium in uranium ore concentrates. Analyt. Chem., 33(12):1709-13, Nov. 1961.
36. TAYLOR, B.L. et al. The determination of nickel, chromium, iron and tungsten by X-ray fluorescence spectrometry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical methods in the nuclear fuel cycle. 1971.
37. WILKINSON, W.D. Uranium metallurgy. Interscience, 1962.

\* Eng. Hubert Mandrysch