

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

**DETERMINAÇÃO DA QUEIMA EM COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS  
PELO MÉTODO DO PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO  $^{148}\text{Nd}$**

**JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS**

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

**Orientador: Cláudio Rodrigues**

**São Paulo  
1982**

DETERMINAÇÃO DA QUEIMA EM COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS  
PELO MÉTODO DO PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO  $^{148}\text{Nd}$

ERRATA

PÁGINA LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
Pg.06 - Linha 09	...correlacionando a razão isotópica de dois nuclídeos produtos de fissão...	...correlacionando a concentração de um nuclídeo ou a razão isotópica entre dois nuclídeos presentes no combustível com a queima...
Pg.19 - Linha 14	... solução traçadora com concentração bem definida...	...solução traçadora com concentração e composição isotópica bem definida..
Pg.28 - Linha 18	$(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6, \text{UO}_2(\text{NO}_3)_5)$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3, \text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$
Pg.46 - Linha 11	$F_{233}^P$ 0.99273	$F_{238}^P$ 0.99285
Pg.54 - Linha 20	...frascos separados.	...filamentos separados.
Pg.54 - Linha 15 7	$ ^{148}\text{Nd} $ $C_{150}^T \times 10^{16}$	$ ^{150}\text{Nd} $ $C_{150}^T \times 10^{16}$ átomos/g sol.

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

**DETERMINAÇÃO DA QUEIMA EM COMBUSTÍVEIS  
NUCLEARES IRRADIADOS PELO MÉTODO DO  
PRODUTO ESTAVEL DE FISSÃO <sup>148</sup>Nd**

**JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS**

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

**Orientador:**  
**Dr. Claudio Rodrigues**



**SÃO PAULO**  
**1982**

A

*Eduardo (in memoriam)*

*Clélia*

*Regina*

*Júlio e*

*Susan*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Claudio Rodrigues pela sua orientação, colaboração e encorajamento que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao Dr. Lothar Koch, do *Institut für Transurane Elemente, Karlsruhe*, pela doação da amostra e importantes sugestões para execução deste trabalho.

A Dra. Maria José Coutinho Nastasi pelas proveitosas discussões quanto aos procedimentos de separação química.

A Dra. Olga Y. Mafra Guidicini pelo apoio e confiança.

A Srta. Isabel Moreno e Sr. José Antonio Seneda pelo excelente trabalho de apoio técnico.

Aos amigos Leonardo Loureiro, Aldolf H. Müller, João Fernando e Neide F. Fonseca pelo apoio e incentivo.

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

E a todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram na execução deste trabalho.

## ÍNDICE

	PÁGINA
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b>	
1. Considerações Gerais.....	1
2. Métodos de Determinação da Queima.....	2
2.1 Métodos Não Destrutivos de Determinação de Determinação da Queima.....	2
2.1.1 Espectrometria Gama Não Destrutiva.....	2
2.1.2 Análise por Ativação.....	3
2.1.3 Absorção e Transmissão de Nêutrons.....	3
2.1.4 Energia Térmica Gerada pela Fissão.....	4
2.1.5 Medidas de Reatividade.....	4
2.2 Métodos Destrutivos de Determinação da Queima.....	4
2.2.1 Espectrometria Gama Destrutiva.....	5
2.2.2 Espectrometria de Massa.....	5
2.2.3 Correlação Isotópica.....	6
2.3 Objetivos.....	6
<b>CAPÍTULO II - RESUMO TEÓRICO</b>	
1. Método do Produto Estável de Fissão.....	9
2. Método do $^{148}\text{Nd}$ .....	12
3. Espectrometria de Massa.....	14
3.1 Fontes de Íons por Termoionização.....	14
4. Técnica de Análise por Diluição Isotópica em Espectrometria de Massa.....	18
5. Métodos de Separação.....	22
5.1 Separação de Urânio e Plutônio.....	22
5.2 Separação de Neodímio.....	23
6. Método Adotado.....	26

## CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

1. Montagem de Um Laboratório para Manipulação de Material Radioativo - Laboratório de Química Quente.....	29
1.1 Eliminação dos Resíduos.....	32
1.2 Preparo de Soluções.....	33
2. Calibração das Colunas de Troca Iônica.....	35
2.1 Calibração da Coluna Carregada com Resina Aniônica Forte Bio-Rad Ag 1 x 8 200 a 400 mesh.....	35
2.2 Calibração da Coluna Carregada com Resina Catiônica Forte Dowex 50W.....	36
3. Análise de Amostras Simuladas.....	37
4. Análise das Amostras por Espectrometria de Massa.....	37
4.1 Espectrômetro de Massa.....	37
4.2 Deposição da Amostra.....	39
4.3 Desgaseificação das Amostras.....	39
4.3.1 Esquema de Desgaseificação de Análise em Amostras de Urânio e Plutônio.....	39
4.3.2 Esquema de Desgaseificação e Análise em Amostras de Neodímio.....	40
4.3.3 Coleta de Dados.....	41
5. Determinação do Termo de Discriminação de Massa.....	41
5.1 Urânio e Plutônio.....	41
5.2 Neodímio.....	41
6. Calibração das Soluções Traçadoras.....	44
6.1 Calibração da Solução Mista Traçadora Enriquecida nos Nuclídeos $^{233}\text{U}$ e $^{242}\text{Pu}$ .....	44
6.2 Calibração da Solução Traçadora Enriquecida no Nuclídeo $^{150}\text{Nd}$ .....	50
7. Análise Isotópica da Solução Combustível Nuclear Irrradiado.....	50

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Laboratório de Química Quente.....	54
2. Métodos de Separação.....	54
2.1 Separação Urânio/Plutônio.....	54
2.2 Separação de Neodímio.....	59
3. Análises Isotópicas.....	62
4. Determinação da Concentração de Urânio, Plutônio e Neodímio no Combustível Nuclear Irradiado.....	70
5. Determinação da Queima Sofrida pelo Combustível.....	73
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	 76
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 84

## ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA
TABELA I - Exigências de Precisão e Exatidão nos Resultados da Queima do Combustível Nuclear Irrradiado.....	7
TABELA II - Principais Nuclídeos Estáveis Monitores da Queima.....	10
TABELA III - Materiais para Filamentos Utilizados em Espectrometria de Massa Termoiônica.....	16
TABELA IV - Análise Isotópica do Padrão de Urânio Fornecido pela National Bureau of Standards NBS-U-500.....	42
TABELA V - Fatores de Correção para Discriminação de Massa para as Medidas das Razões Isotópicas de Urânio e Plutônio.....	43
TABELA VI - Análise Isotópica do Padrão de Neodímio Natural Fornecido pela Johnson Mathey Chemicals Limited.....	45
TABELA VII - Calibração da Solução Traçadora Enri quecida no Nuclídeo $^{235}\text{U}$ .....	46
TABELA VIII - Calibração da Solução Traçadora Enri quecida no Nuclídeo $^{242}\text{Pu}$ .....	47
TABELA IX - Calibração da Solução Traçadora Enri quecida no Nuclídeo $^{150}\text{Nd}$ .....	51
TABELA X - Calibração da Coluna com Resina Bio-Rad Ag 1 x 8 200 a 400 mesh. A) Comportamento de Eluição do Urânio.....	56
TABELA XI - Calibração da Coluna com Resina Bio-Rad Ag 1 x 8 200 a 400 mesh. B) Eluição do Urânio em toda a extensão das Etapas de Separação.....	57

TABELA XII - Calibração da Coluna com Resina Bio-Rad Ag 1 x 8 200 a 400 mesh. C) Influência do Urânio na Fração <u>Plu</u> tônio.....	58
TABELA XIII- Calibração da Coluna com Resina Dowex 50W. A) Curva de Eluição do $^{241}\text{Am}$ .....	60
TABELA XIV - Fatores de Correção para Discriminação de Massa das Razões Isotópicas de <u>Neo</u> dímio.....	63
TABELA XV - Análise Isotópica das Soluções Traçado ras Enriquecidas nos Nuclídeos $^{233}\text{U}$ e $^{242}\text{Pu}$ Fornecidos pelo Commissariat de La Energie Atomique.....	65
TABELA XVI - Análise Isotópica da Solução Traçadora Enriquecida no Nuclídeo $^{150}\text{Nd}$ forneci do pelo Oak Ridge National Laboratory .....	66
TABELA XVII- Análise Isotópica da Solução Padrão En riquecida nos Nuclídeos $^{238}\text{U}$ e $^{239}\text{Pu}$ fornecidos pelo National Bureau of Standards.....	67
TABELA XVIII- Determinação da Concentração de Urânio na Amostra de Combustível Nuclear <u>Ir</u> radiado.....	71
TABELA XIX - Determinação da Concentração de <u>Plutô</u> nio na Amostra de Combustível Nuclear Irradiado.....	72
TABELA XX - Determinação da Concentração do Nuclí deo $^{148}\text{Nd}$ na amostra de Combustível Nu clear Irradiado.....	74
TABELA XXI - Valor dos Erros Obtidos em Cada Etapa do Método.....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
FIGURA 1 - Tipos de Arranjos para Filamento.....	16a
FIGURA 2 - Fluxograma do Esquema Analítico Adotado.....	27
FIGURA 3 - Laboratório de Química Quente.....	30
FIGURA 4 - Esquema do Espectrômetro de Massa.....	38
FIGURA 5 - Espectros de Massa obtidos na Calibração da Solução Traçadora Enriquecida no Núclídeo $^{233}\text{U}$ .....	48
FIGURA 6 - Espectros de Massa obtidos na Calibração da Solução Traçadora Enriquecida no Núclídeo $^{242}\text{Pu}$ .....	49
FIGURA 7 - Espectros de Massa obtidos na Calibração da Solução Traçadora Enriquecida no Núclídeo $^{150}\text{Nd}$ .....	52
FIGURA 8 - Curva de Eluição dos Elementos Terras Raras na Fração Neodímio.....	61
FIGURA 9 - Espectros de Massa obtidos na Determinação da Concentração de Urânio na Amostra de Combustível Nuclear Irrradiado.....	68
FIGURA 10 - Espectros de Massa obtidos na Determinação da Concentração de Plutônio na Amostra de Combustível Nuclear Irrradiado.....	69
FIGURA 11 - Espectros de Massa obtidos na Determinação da Concentração de Neodímio na Amostra de Combustível Nuclear Irrradiado.....	75

DETERMINAÇÃO DA QUEIMA EM COMBUSTÍVEIS  
NUCLEARES IRRADIADOS PELO MÉTODO DO  
PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO  $^{148}\text{Nd}$

JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS

RESUMO

No presente trabalho é descrito um método para análise isotópica e determinação da queima, em combustíveis nucleares irradiados pela técnica de Espectrometria de Massa. O cálculo da queima foi feito a partir da determinação da concentração de urânio, plutônio e do nuclídeo  $^{148}\text{Nd}$  em amostra de  $\text{UO}_2$  irradiado, proveniente de reator tipo PWR.

O método envolve a separação em frações distintas de urânio, plutônio e neodímio do combustível irradiado dissolvido, pela técnica de troca iônica. A determinação da concentração de urânio, plutônio e do produto de fissão  $^{148}\text{Nd}$  é obtida pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica, utilizando-se como traçadores isotópicos os nuclídeos  $^{233}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  e  $^{150}\text{Nd}$ .

Para manipulação da amostra e execução dos processos químicos foi montado um Laboratório de Química Quente constituído de caixas de luvas e equipamentos para monitoração e proteção radiológica.

Os resultados obtidos indicaram uma porcentagem de átomos fissionados de  $2.181 \pm 0.035\%$  o que corresponde a  $20,937 \pm 0,739$  Gwd/ton de energia térmica produzida.

DETERMINATION OF BURNUP IN IRRADIATED NUCLEAR FUELS  
BY THE METHOD OF STABLE  $^{148}\text{Nd}$  FISSION PRODUCTS

JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS

ABSTRACT

In the present work a method is described for the isotopic analysis and determination of burnup in irradiated nuclear fuel by mass spectrometric technique. The burnup is calculated from the determination of the concentration of uranium, plutonium and the fission product  $^{148}\text{Nd}$  in the samples of  $\text{UO}_2$  irradiated fuel from a P.W.R type reactor.

The method involves the separation of fractions of uranium, plutonium and neodimium from the dissolved irradiated fuel by ion exchange technique. The determination of uranium, plutonium and the fission product  $^{148}\text{Nd}$  is carried out by isotope dilution mass spectrometry technique using as isotope tracers the nuclides  $^{233}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  and  $^{150}\text{Nd}$ .

For the chemical processing and handling of the irradiated sample a Hot Chemistry Laboratory was mounted. It consists of glove boxes and equipments for radiation monitoring and protection.

The results obtained indicate an atom percent burnup of  $2.181 \pm 0.035\%$  which corresponds an  $20.937 \pm 0.739$  Gwd/ton of thermal energy produced.

## I - INTRODUÇÃO

### 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A crescente utilização de reatores nucleares de potência para geração de energia elétrica tem como consequência um correspondente crescimento nas atividades de processamento, fabricação e reaproveitamento dos materiais combustíveis nucleares. No desenvolvimento dessas atividades, dado os aspectos de segurança peculiares às instalações nucleares, a caracterização e controle de qualidade dos materiais envolvidos representam um papel de significativa importância. Neste particular a determinação da queima, "burnup", experimentada pelo combustível durante a irradiação no reator nuclear é um requisito exigido na avaliação do desempenho do combustível definindo o grau de consumo do material físsil e permitindo o cálculo da energia térmica gerada pelo reator. Além de sua importância neste aspecto, o conhecimento da queima é ainda de grande interesse no controle e contabilidade do material físsil e fértil, fornecendo informações fundamentais para o estabelecimento das salvaguardas para esses materiais e também na fixação dos procedimentos para o reprocessamento do combustível nuclear irradiado, influenciando desta forma, decisivamente, nos custos do ciclo do combustível nuclear. Outra aplicação importante consiste na avaliação dos aspectos de segurança e proteção radiológica, fornecendo subsídios para os cálculos de refrigeração e blindagem dos dispositivos para transporte e manuseio do combustível irradiado.

Na indústria nuclear a queima é normalmente expressa em termos da quantidade de energia térmica produzida por tonelada métrica de átomos pesados inicialmente presentes no combustível, enquanto que nas atividades de pesquisa e desenvolvimento de novos combustíveis nucleares, a queima é comumente expressa em função da porcentagem de átomos fissionados, ou seja, o número de fissões ocorridas por cem (100) átomos pesados (massa atômica maior que 232) inicialmente presentes. Esta definição reporta dois eventos de grande interesse: o número de fissões e a quantidade de materiais físseis e férteis presentes.

## 2. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA QUEIMA

A determinação da queima em combustíveis nucleares pode ser obtida por meio de métodos não destrutivos e métodos destrutivos.

Os métodos não destrutivos em geral fazem uso de propriedades nucleares específicas (emissão de raios gama, nêutrons atrasados, calor de decaimento, etc..) de produtos de fissão selecionados ou de átomos pesados residuais. A principal vantagem destes métodos consiste na rapidez das determinações principalmente em análises de rotina.

Os métodos destrutivos envolvem a dissolução da amostra após a retirada do combustível do reator seguida de análises químicas para determinação da concentração e/ou composição isotópica de elementos pesados e produtos de fissão. Estes métodos, embora apresentem resultados com uma melhor precisão e exatidão, geralmente envolvem etapas de separação e purificação química demoradas e por vezes complicadas.

### 2.1 MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS DE DETERMINAÇÃO DA QUEIMA

Os principais métodos não destrutivos baseiam-se em medidas por espectrometria gama, análise por ativação, absorção e transmissão de nêutrons, medidas da energia térmica gerada pela fissão e medidas da reatividade das barras de combustível.

#### 2.1.1 ESPECTROMETRIA GAMA NÃO DESTRUTIVA

A espectrometria gama tem sido um dos métodos de maior emprêgo na determinação da queima do combustível nuclear por métodos não destrutivos. Através desta técnica a queima sofrida pelo combustível é relacionada com a atividade gama de um produto de fissão selecionado e o conteúdo de material físsil inferido por técnicas de correlação isotópica. A validade desta relação irá depender da escolha do radionuclídeo utilizado como monitor da queima, e de suas características nucleares<sup>(37)</sup>. Os principais radionuclídeos utilizados são:  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  —  $^{106}\text{Rh}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  —  $^{144}\text{Pr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  (13, 33, 37), sendo este último o mais comumente empregado<sup>(37,63)</sup>.

O uso desta técnica exige um preciso conhecimento do histórico da irradiação do combustível nuclear, a utilização de detectores de alta resolução e um intenso programa de calibração envolvendo técnicas destrutivas<sup>(60)</sup>. Sua maior aplicação con

siste na determinação radial e axial da distribuição da queima em barras de combustível<sup>(6, 13)</sup> atingindo precisões de até 5%<sup>(63)</sup>.

Melhoras significativas nas medidas de raios gama de nuclídios específicos tem sido obtidas com o uso de detetores do tipo Ge(Li), entretanto incertezas nos dados nucleares destes nuclídios ainda introduziram erros significativos nos resultados finais<sup>(60)</sup>.

A principal desvantagem na utilização desta técnica consiste na volatilidade, a temperaturas relativamente baixas (1000 °C), dos principais radionuclídios produzidos na fissão.

#### 2.1.2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Um dos primeiros empregos desta técnica foi na medida do conteúdo de material físsil em combustíveis nucleares não irradiados<sup>(60)</sup>. As reações mais comumente empregadas são: medida de um radionuclídio de meia vida curta, medida de nêutrons atrasados e medidas de raios gama prontos, todas após exposição do elemento combustível a um feixe de nêutrons.

Cada um destes métodos exige o conhecimento preciso das constantes nucleares tanto para os produtos de fissão como para os átomos pesados. Sendo um método baseado na variação da concentração de átomos pesados esta técnica é preferencialmente aplicada a combustíveis altamente enriquecidos que sofreram altas queimas exigindo porém um intensivo programa de calibração envolvendo técnicas destrutivas<sup>(60)</sup>. Para combustíveis com baixo enriquecimento ou para combustíveis de reatores rápidos sua utilização apresenta dificuldades devido a complexidade na composição do combustível e pequena variação na concentração de átomos pesados.

#### 2.1.3 ABSORÇÃO E TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS

Neste método o conteúdo de urânio e plutônio em combustíveis nucleares irradiados é determinado utilizando-se as ressonâncias nucleares de absorção de nêutrons. Os nuclídios  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{242}\text{Pu}$  possuem seções de choque de absorção de nêutrons nas regiões de energias de ressonâncias entre 0.2eV e 50eV suficientemente altas que podem ser utilizadas nas medidas<sup>(68)</sup>.

A aplicação desta técnica necessita ainda do conhecimento preciso das seções de choque de absorção de nêutrons nas regiões de ressonância dos elementos pesados e produtos de fissão<sup>(60)</sup>, de uma fonte de nêutrons epitérmicos suficientemente intensa e de um espectrômetro de nêutrons<sup>(37)</sup>.

Lazarev<sup>(57)</sup> através desta técnica mediu o conteúdo de  $^{239}\text{Pu}$  em combustíveis F.B.R. com apenas 2% de incerteza. Priesmeyer<sup>(67)</sup> determinou o conteúdo de  $^{235}\text{U}$  em amostras de combustíveis do tipo M.T.R. com 90% de enriquecimento no nuclídeo  $^{235}\text{U}$  após uma queima de 60%, com precisão de 4%. Análises do conteúdo de átomos pesados em combustíveis irradiados e não irradiados apresentaram um desvio de 5% em relação aos métodos destrutivos<sup>(67)</sup>.

#### 2.1.4 ENERGIA TÉRMICA GERADA PELA FISSÃO

Esta técnica relaciona o calor gerado no núcleo do reator com o número de fissões através da medida da temperatura do refrigerante na entrada e na saída do reator conhecendo-se a vazão e o calor específico do refrigerante. Desta forma é possível medir-se a potência total do reator sem manipulação de amostras<sup>(34)</sup>.

Um segundo método consiste em correlacionar a queima com a medida da potência térmica gerada pelo decaimento beta e gama dos produtos de fissão. Ranthum<sup>(70)</sup> e Debertain<sup>(22)</sup> verificaram que as atividades beta e gama dos nuclídeos  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Pr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{91}\text{Y}$  e  $^{95}\text{Zr}$  são responsáveis pela maior contribuição na potência térmica gerada em combustíveis nucleares do tipo M.T.R. Desse modo correlacionaram a energia térmica dissipada pelo combustível em um calorímetro com a queima. Os autores encontraram uma precisão de 1.5% a 2.7% na queima quando conhecido detalhadamente o histórico da irradiação e feita a correção para o tempo de resfriamento.

#### 2.1.5 MEDIDAS DE REATIVIDADE

Relaciona a queima do combustível com a diferença de reatividade do combustível antes e depois de irradiado. Esta técnica é aplicada na análise do conjunto de barras de combustível como um todo especialmente em combustíveis do tipo M.T.R. que, por serem placas laminares revestidas com alumínio, apresentam uma pequena blindagem as radiações. A principal desvantagem a seu uso consiste na não determinação individual do conteúdo de urânio e plutônio e o alto custo envolvido no ensaio<sup>(37)</sup>.

#### 2.2 MÉTODOS DESTRUTIVOS DE DETERMINAÇÃO DA QUEIMA

Os principais métodos destrutivos para determinação da queima são baseados em técnicas de espectrometria gama, espectrometria de massa e correlação isotópica.

### 2.2.1 ESPECTROMETRIA GAMA DESTRUTIVA

Os princípios básicos desta técnica são os mesmos adotados para o método de espectrometria gama não destrutiva, seção 2.1.1, observando-se porém a dissolução da amostra e separação dos elementos de interesse. Desvios de até 7% tem sido encontrados entre estes dois métodos na determinação simultânea da queima em combustíveis nucleares<sup>(10)</sup>.

Através da Espectrometria Gama Destrutiva a queima pode ser determinada com precisões de até 4%<sup>(13,63)</sup>.

### 2.2.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA

O desenvolvimento comercial de espectrômetros de massa com alta sensibilidade equipados com fontes termoiônicas fez da espectrometria de massa uma das técnicas de maior emprêgo nas análises isotópicas de actínidos e produtos de fissão em combustíveis nucleares irradiados.

A determinação da queima através desta técnica pode ser obtida por dois métodos distintos a saber: método do átomo pesado e método do produto estável de fissão.

No primeiro caso<sup>(3,74)</sup> a queima pode ser obtida através da medida da variação da composição isotópica ou da concentração de elementos pesados antes e depois da irradiação. Este método não envolve o conhecimento de parâmetros nucleares nos cálculos e aparentemente parece ser o mais simples, entretanto sua aplicação é limitada devido a dificuldades de se obter amostras exatamente iguais e representativas do combustível pré e pós irradiado exigindo com isto um grande número de análises. Esta técnica apresenta uma precisão de até 3%<sup>(3)</sup> e é preferencialmente utilizada em combustíveis altamente enriquecidos que sofreram altas queimas, não sendo aplicada a combustíveis reciclados<sup>(72)</sup>.

A determinação da queima pela análise de um produto estável de fissão é obtida pela determinação quantitativa da concentração do isótopo estável de um produto de fissão selecionado. O número de fissões é calculado dividindo-se a concentração deste nuclídeo pelo seu rendimento de fissão em relação ao principal nuclídeo físsil presente no combustível. Este método se destaca entre os demais pela precisão nos resultados, <2%<sup>(5,30,33,76)</sup>, e independência em relação ao histórico da irradiação a que foi submetido o combustível e a constante de decaimento radioativo.

A escolha de um produto estável de fissão como mo

nitor da queima irá depender dos isótopos físséis presentes no combustível, tempo de irradiação, potência do reator e principalmente, de suas propriedades físicas e químicas<sup>(72)</sup>.

Para reatores em que os isótopos físséis são principalmente  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ , reatores tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) por exemplo, o produto de fissão mais comumente usado é o  $^{148}\text{Nd}$  (5, 21,59, 76,77).

### 2.2.3 CORRELAÇÃO ISOTÓPICA

A correlação isotópica é uma técnica auxiliar que permite verificar a consistência dos dados obtidos, na determinação da queima do combustível por técnicas convencionais, correlacionando a razão isotópica de dois nuclídeos de produtos de fissão com a queima através de uma reta de calibração envolvendo dados anteriores.

As correlações são válidas não somente para um reator como também para outros reatores do mesmo tipo, facilitando a identificação de erros obtidos pelos métodos convencionais de determinação.

Correlações envolvendo produtos de fissão podem fornecer dados sobre o tipo de fissão ocorrida (rápida ou térmica), tempo de resfriamento, enriquecimento inicial do combustível e predição do conteúdo de material físsil no combustível gasto<sup>(11,49)</sup>.

Como visto, cada um dos métodos, apresentados anteriormente, possuem vantagens e desvantagens para seu uso. A escolha de um deles dependerá, entre outros fatores, do tipo do combustível (material físsil e fértil), enriquecimento, tempo de irradiação e resfriamento, das condições existentes para as medidas e principalmente da precisão exigida. (Tabela I)<sup>(30)</sup>.

## 2.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos a implantação de métodos de análise isotópica de urânio, plutônio e neodímio e a determinação da queima, "burnup", em combustíveis nucleares irradiados pelo método de espectrometria de massa baseado na determinação do produto estável de fissão  $^{148}\text{Nd}$ .

Para isto foi montado um laboratório para processamento e manipulação de amostras de combustíveis nucleares irradiados e estabelecidos procedimentos de separação química dos elementos de interesse em frações individuais.

TABELA I - EXIGÊNCIAS DE PRECISÃO E EXATIDÃO NOS RESULTADOS DA QUEIMA DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO<sup>(30)</sup>

USO DOS DADOS	PRECISÃO (%)	EXATIDÃO (%)
Medidas Físicas	±2.5	±2.5
Projeto do Elemento Combustível	±2.5	±2.5
Projeto e Operação de Reatores		
A. Térmicos	±2.5	±5-10
B. Rápidos	±2.5	±2.5-5
Reprocessamento	±5	±10

Utilizou-se uma amostra de combustível nuclear irradiado, de reator tipo PWR doada pela Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Europäisches - Institute für Transurane Elemente, Karlsruhe.

## CAPÍTULO II

## 1. MÉTODO DO PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO

Um nuclídeo utilizado como monitor na determinação da queima deve possuir as seguintes características<sup>(28,71)</sup>.

1. Possuir um alto rendimento de fissão, que deve ser similar para todos os nuclídeos físséis presentes.
2. Possuir baixa seção de choque de captura de neutrons.
3. Baixa formação através de cadeias adjacentes.
4. Ser estável ou possuir meia vida longa.
5. Não ser volátil, nem possuir precursores voláteis.
6. Não migrar no combustível.
7. Não estar presente no material de revestimento e suporte do combustível nuclear.
8. Poder ter sua concentração determinada com facilidade, boa precisão e exatidão.

Na Tabela II encontram-se os principais produtos de fissão utilizados. Infelizmente nenhum deles apresenta todas as características acima mencionadas.

Lisman<sup>(59)</sup> e Rider<sup>(76)</sup> baseados em levantamentos dos rendimentos de fissão para nêutrons rápidos e térmicos para o  $^{235}\text{U}$ , observaram duas regiões de massa centradas nos nuclídeos  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  e  $^{146}\text{Nd}$  onde estes rendimentos de fissão possuem valores praticamente constantes.

O  $^{99}\text{Tc}$  além de possuir uma alta seção de choque de captura, migra em combustíveis que operam em temperaturas acima de  $1400^\circ\text{C}$ , juntamente com rutênio e ródio para as camadas externas da pastilha de combustível óxido ou carbeto aglutinando-se com formação de resíduos que são insolúveis nos ácidos minerais comumente usados na dissolução de combustíveis irradiados<sup>(79)</sup>.

Em 1961, Forsyth<sup>(26)</sup> sugere o emprego dos isótopos estáveis do molibdênio, como monitores da queima. O molibidênio possui sete

TABELA II - PRINCIPAIS NUCLÍDEOS ESTÁVEIS MONITORES DA QUEIMA\*

PRODUTO DE FISSÃO	RENDIMENTO DE FISSÃO PARA $^{235}\text{U}$ *		RENDIMENTO DE FISSÃO PARA $^{239}\text{Pu}$ *		COMENTÁRIOS
	TÉRMICA	RÁPIDA	TÉRMICA	RÁPIDA	
$^{88}\text{Sr}$	$3.61 \pm 0.02$	$3.63 \pm 0.08$	$1.35 \pm 0.03$	$1.44 \pm 0.03$	- Possui precursores voláteis $^{88}\text{Br}(15.5\text{s})$ $^{88}\text{Kr}(2.8\text{hs})$ . - Fácil contaminação do elemento natural
$^{92}\text{Zr}$	$5.95 \pm 0.03$		$3.02 \pm 0.05$	$3.13 \pm 0.06$	- Possuem precursores voláteis $^{92}\text{Kr}(3.0\text{s})$ $^{94}\text{Kr}(1.4\text{s})$ .
$^{94}\text{Zr}$	$6.41 \pm 0.04$		$4.50 \pm 0.08$	$4.39 \pm 0.08$	- Comumente presente no material de en camisamento do combustível.
$^{85}\text{Mo}$	$6.45 \pm 0.07$	$6.47 \pm 0.13$	$4.86 \pm 0.11$	$4.78 \pm 0.10$	- $\text{MoO}_3$ é volátil causando migração em combustíveis $\text{UO}_2$ e $\text{PuO}_2$ .
$^{97}\text{Mo}$	$5.86 \pm 0.03$	$6.13 \pm 0.12$	$5.64 \pm 0.16$	$5.47 \pm 0.10$	- Forma resíduos insolúveis em ácidos minerais junto com outros elementos.
$^{98}\text{Mo}$	$5.77 \pm 0.03$	$6.04 \pm 0.12$	$6.1^{**}$	$5.81 \pm 0.11$	- Difícil análise por espectrômetro de massa.
$^{100}\text{Mo}$	$6.24 \pm 0.03$	$6.35 \pm 0.13$	$7.1^{**}$	$6.76 \pm 0.13$	
$^{101}\text{Ru}$	$5.03 \pm 0.04$	$5.46 \pm 0.11$	$6.50 \pm 0.28$	$6.88 \pm 0.13$	- O rutênio forma resíduos insolúveis com Tc, Rd e Mo.
$^{102}\text{Ru}$	$4.19 \pm 0.04$	$4.65 \pm 0.10$	$6.65 \pm 0.29$	$6.97 \pm 0.13$	
$^{104}\text{Ru}$	$1.82 \pm 0.01$	$2.35 \pm 0.05$	$6.69 \pm 0.29$	$6.77 \pm 0.12$	
$^{140}\text{Ce}$	$6.31 \pm 0.03$	$6.21 \pm 0.11$	$5.61 \pm 0.12$	$5.59 \pm 0.10$	- Precursor volátil $^{140}\text{Xe}(165)$ .
$^{142}\text{Ce}$	$5.88 \pm 0.03$	$5.82 \pm 0.11$	$5.04 \pm 0.11$	$4.95 \pm 0.09$	- Fácil contaminação do elemento natural. - Não possui isótopo blindado.
$^{148}\text{Nd}$	$1.69 \pm 0.01$	$1.75 \pm 0.03$	$1.70 \pm 0.03$	$1.73 \pm 0.03$	- Melhor e mais utilizado monitor da queima.

\*Os rendimentos de fissão foram retirados de ref.(58)

\*\*Ref. (26)

isótopos naturais de massa 92, 94, 95, 96, 97, 98, e 100, mas somente os nuclídeos de massas 95, 97, 98 e 100 são formados durante a fissão do  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ . O uso do nuclídeo  $^{95}\text{Mo}$  exigiria um tempo de resfriamento excessivamente longo já que encontra-se no final de uma longa cadeia de decaimento radioativo. Deste modo os isótopos de interesse para técnica de diluição isotópica são  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  e  $^{100}\text{Mo}$ . Os isótopos  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{94}\text{Mo}$  e  $^{96}\text{Mo}$  não são produzidos em nenhuma quantidade durante a fissão e podem ser usados como traçadores (geralmente  $^{92}\text{Mo}$ ) durante a técnica de diluição isotópica, e também como indicadores de contaminação de elemento natural ( $^{94}\text{Mo}$  e  $^{96}\text{Mo}$ ) quando da análise por espectrometria de massa. O molibdênio ainda apresenta as vantagens de não possuir precursores voláteis, ser facilmente separado dos produtos de fissão podendo ser analisado por espectrometria de massa sem interferência isobárica e possuir pequena seção de choque de captura. Entretanto Forsyth<sup>(26)</sup> observou que para amostras de combustíveis na forma de óxidos em reatores que operam a temperaturas superiores a  $2000^\circ\text{C}$  o  $\text{MoO}_3$  migra dentro do combustível. Rider<sup>(75)</sup> também verificou que o  $\text{MoO}_3$  possui a tendência de sublimar do filamento no espectrômetro de massa antes de alcançar a temperatura de ionização dificultando a obtenção de um feixe iônico estável.

Proposto pela primeira vez por Fudge e colaboradores<sup>(31)</sup> o neodímio tem sido o nuclídeo mais comumente usado como monitor da queima pelo método do produto estável de fissão (método do  $^{148}\text{Nd}$ ). Suas principais características são: (5, 85)

1. O neodímio não é volátil nem possui precursores voláteis.
2. Não migra no combustível.
3. Possui baixa seção de choque de absorção de nêutrons.
4. Baixos rendimentos de fissão através de cadeias adjacentes.
5. Possui boas características de emissão iônica para medidas no espectrômetro de massa.
6. O isótopo  $^{148}\text{Nd}$  possui rendimentos de fissão aproximadamente iguais para  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{235}\text{U}$ .
7. Não é um constituinte normalmente presente em materiais de revestimento e suporte do combustível nuclear.
8. Possui um isótopo blindado,  $^{142}\text{Nd}$ , que pode ser usado para avaliação da contaminação de neodímio natural (proveniente principalmente dos reagentes e materiais empregados nos processos).
9. O isótopo  $^{150}\text{Nd}$  possui baixo rendimento de fissão podendo ser

utilizado como traçador isotópico pela técnica de espectrometria de massa - diluição isotópica.

A precisão nos resultados através deste método está diretamente ligada a precisão dos valores do rendimento de fissão e das medidas das razões isotópicas do nuclídeo usado como monitor assim como a precisão na calibração dos traçadores e padrões isotópicos.

## 2. MÉTODO DO $^{148}\text{Nd}$

Pelo método do  $^{148}\text{Nd}$  a porcentagem total de átomos fissionados (PF) pode ser calculada pela relação entre o número total de fissões (NF), obtida diretamente pela razão entre o número de átomos de  $^{148}\text{Nd}$  ( $\text{Nd}_{148}^{\text{CN}}$ ) e o rendimento de fissão deste nuclídeo para  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$  ( $E_{148}$ ) e o número de átomos de urânio e plutônio inicialmente presentes no combustível (Nat). Tem-se então que: (85)

$$\text{NF} = \frac{\text{Nd}_{148}^{\text{CN}}}{E_{148}} \quad (\text{Eq. II.2.1})$$

$$\text{Nat} = \text{NF} + (\text{U}) + (\text{Pu}) \quad \text{onde:} \quad (\text{Eq. II.2.2})$$

(U) Número de átomos de urânio após a irradiação.

(Pu) Número de átomos de plutônio após a irradiação.

$$\text{PF} = \frac{\text{NF}}{\text{Nat}} * 100 \quad (\text{Eq. II.2.3})$$

A determinação da concentração do nuclídeo  $^{148}\text{Nd}$  para o cálculo da queima é obtida através da técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica, seção 3.2, através da medida da variação da razão isotópica  $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$  na amostra após adição de uma solução traçadora com concentração e composição isotópica bem definida. A medida da razão  $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$  nesta solução mistura deve conter somente átomos de  $^{150}\text{Nd}$  provenientes da solução traçadora e  $^{148}\text{Nd}$  da solução amostra. Portanto esta razão deve ser corrigida para:

- presença de átomos de  $^{150}\text{Nd}$  produzidos na fissão:

- átomos de  $^{148}\text{Nd}$  presentes como impureza no traçador;
- átomos de  $^{148}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}$  provenientes da contaminação com neodímio natural.

A razão  $M_{80}$  corrigida é dada então por: <sup>(85)</sup>

$$M_{80}^C = M_{80} \left[ \frac{1 - T_{80} \times M_{08} - N_{02} \times M_{20}}{1 - E_{08} \times M_{80} - N_{02} \times M_{20}} \right] \quad (\text{Eq. II.2.3})$$

- $M_{80}^C$  razão corrigida,  $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ , na solução mistura.  
 $N_{02}, N_{02}$  razões isotópicas  $^{148}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  para o neodímio natural.  
 $E_{08}$  fator de correção para  $^{150}\text{Nd}$  produzido pela fissão, da do por:

$$E_{08} = \frac{A_{08} (A_{02} - N_{02})}{A_{82} (A_{08} - N_{82})} \quad (\text{Eq. II.2.4})$$

- $A_{08}, A_{82}$  razão isotópica entre os nuclídeos  $^{150}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  medidas na amostra, respectivamente.  
 $N_{02}, N_{82}$  razão isotópica entre os nuclídeos  $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  e  $^{148}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  para o neodímio natural, respectivamente.

Conhecido o número de átomos de  $^{150}\text{Nd}$  na solução traçadora,  $C_{150}^t$ , a razão isotópica  $M_{80}^C$ , a massa da solução amostra ( $M_a$ ) e solução traçadora ( $M_t$ ), pode-se calcular o número de átomos de  $^{148}\text{Nd}$  na solução do combustível nuclear por:

$$N_{48}^{CN} = C_{150}^t \times M_{80}^C \times \frac{M_t}{M_a} \quad (\text{Eq. II.2.5})$$

Segundo Fudge e Foster <sup>(30)</sup> os erros, neste método, estão dispostos da seguinte maneira:

- erro na massa do neodímio para calibração ..... ± 0.1 %
- erro nas pesagens e etapas de diluição ..... ± 0.1 %

- desvio padrão na calibração do traçador .....  $\pm 0.3 \%$
- desvio padrão em uma simples medida do Nd .....  $\pm 1.65 \%$
- desvio padrão em uma simples medida de U+Pu .....  $\pm 0.55 \%$
- Erro total combinado .....  $\pm 1.77 \%$

Ainda segundo os autores, o erro de 1.65% nas medidas de Nd pode ser reduzido a um valor de  $\pm 1\%$  através da repetição das medidas tornando o valor do erro total combinado na ordem de  $\pm 1.2\%$ .

### 3. ESPECTROMETRIA DE MASSA

Em 1913, Thomson sugeriu o primeiro espectrômetro de massa, porém somente a partir de 1940 que seu uso comercial foi empregado em análises de misturas multicompostas de hidrocarbonetos<sup>(38)</sup>.

De grande versatilidade permitindo a análise de sólidos, líquidos e gases com sensibilidade na ordem de submicrogramas<sup>(32)</sup>, a espectrometria de massa tem se mostrado uma técnica eficiente não somente em análises isotópicas como também no campo da física, química, geocronologia, tecnologia nuclear entre outros.

Basicamente os espectrômetros de massa são constituídos de:

- Fonte de íons - onde se processa a produção de íons a serem analisados. Dois tipos principais de fontes de íons são encontradas nos espectrômetros de massa comerciais: impacto de elétrons e termoionização<sup>(14)</sup>.
- Analisador - onde ocorre a separação do feixe iônico de acordo com a razão massa/carga dos seus constituintes.
- Detetor - onde o feixe iônico é detectado e o sinal transformado em corrente elétrica para ser medido,

e ainda um sistema de vácuo envolvendo os sistemas anteriores.

#### 3.1 FONTES DE ÍONS POR TERMOIONIZAÇÃO

Uma fonte de íons por termoionização consiste em um sistema óptico convencional para aceleração e focalização de íons em um analisador de massa, onde o elemento a ser analisado está usualmente sobre filamento aquecido de material com alta função trabalho.

Ao depositarmos uma amostra em uma superfície metálica e a aquecermos a temperaturas suficientemente elevadas, a emissão de moléculas neutras é também acompanhada por íons positivos, isto é, alguns átomos ou mesmo moléculas, irão perder um elétron para a superfície. A relação entre a quantidade de íons produzidos pelo número de partículas neutras evaporadas pode ser expressa pela equação de Langmuir-Saha<sup>(44,62)</sup>.

$$\frac{N^+}{N_0} = \exp \frac{W - I}{KT} \quad (\text{Eq. II.3.1})$$

onde:

- $N^+$  quantidade de íons produzidos
- $N_0$  quantidade de moléculas neutras evaporadas
- $W$  função trabalho da superfície
- $I$  potencial de ionização do elemento a ser medido
- $K$  constante dos gases de Boltzman
- $T$  temperatura absoluta da superfície

Pela equação II.3.1 pode-se observar que a termoionização é um fenômeno bastante seletivo já que  $T$  e  $I$  são parâmetros bem definidos para cada elemento. A eficiência deste processo irá depender de alguns fatores tais como: escolha de material de filamento, geometria dos filamentos, temperatura de evaporação e ionização, vácuo no sistema e fracionamento isotópico.

Um material para ser usado como filamento deve possuir as seguintes características:

- Alta função trabalho.
- Ser insolúvel em solventes normalmente utilizados na preparação das amostras.
- Alta pureza.
- Alto ponto de fusão.
- Fácil manuseio.
- Baixo custo.

Na Tabela III<sup>(86)</sup>, são mostrados alguns materiais de filamentos mais comumente utilizados na espectrometria de massa termo iônica.

TABELA III - MATERIAIS DE FILAMENTOS UTILIZADOS EM ESPEC  
TROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA<sup>(86)</sup>

MATERIAL	FUNÇÃO TRABALHO	PONTO DE FUSÃO
C	4.60	3550
Ni	5.03	1453
Pt	5.36	1169
Re	5.10	3180
Ta	5.19	2996
W	4.52	3410

Os filamentos podem estar dispostos basicamente em dois tipos de arranjos: simples e múltiplos (Figura 1).

O arranjo de filamento simples tem utilização limitada pelo fato de evaporação e ionização ocorrerem simultaneamente não podendo ser controladas independentemente. Este arranjo é adequado para amostras cuja ionização é suficientemente alta a nível da temperatura de evaporação.

A introdução da técnica de filamentos múltiplos deve-se a Inghram e Chupka<sup>(39)</sup>. Através desta técnica pode-se utilizar dois tipos de arranjos: filamentos duplo e triplo.

No primeiro caso o material pode ser evaporado lentamente a baixa temperatura em um dos filamentos e ionizado ao colidir com um segundo filamento adjacente aquecido a uma temperatura bem mais alta, possibilitando a otimização da razão  $N^+/N_0$  através do controle independente das temperaturas de ionização e evaporação.

Assim como no caso anterior, em um arranjo de filamento triplo a evaporação e ionização ocorrem em filamentos diferentes, observando-se apenas uma geometria onde dois filamentos ionizantes ficam dispostos simetricamente em relação ao filamento evaporador, permitindo uma melhor resolução e sensibilidade.

A temperatura é outro fator que influencia na eficiência de emissão iônica. Altas temperaturas de evaporação embora contribuam para o aumento da quantidade de ions produzidos possuem a des

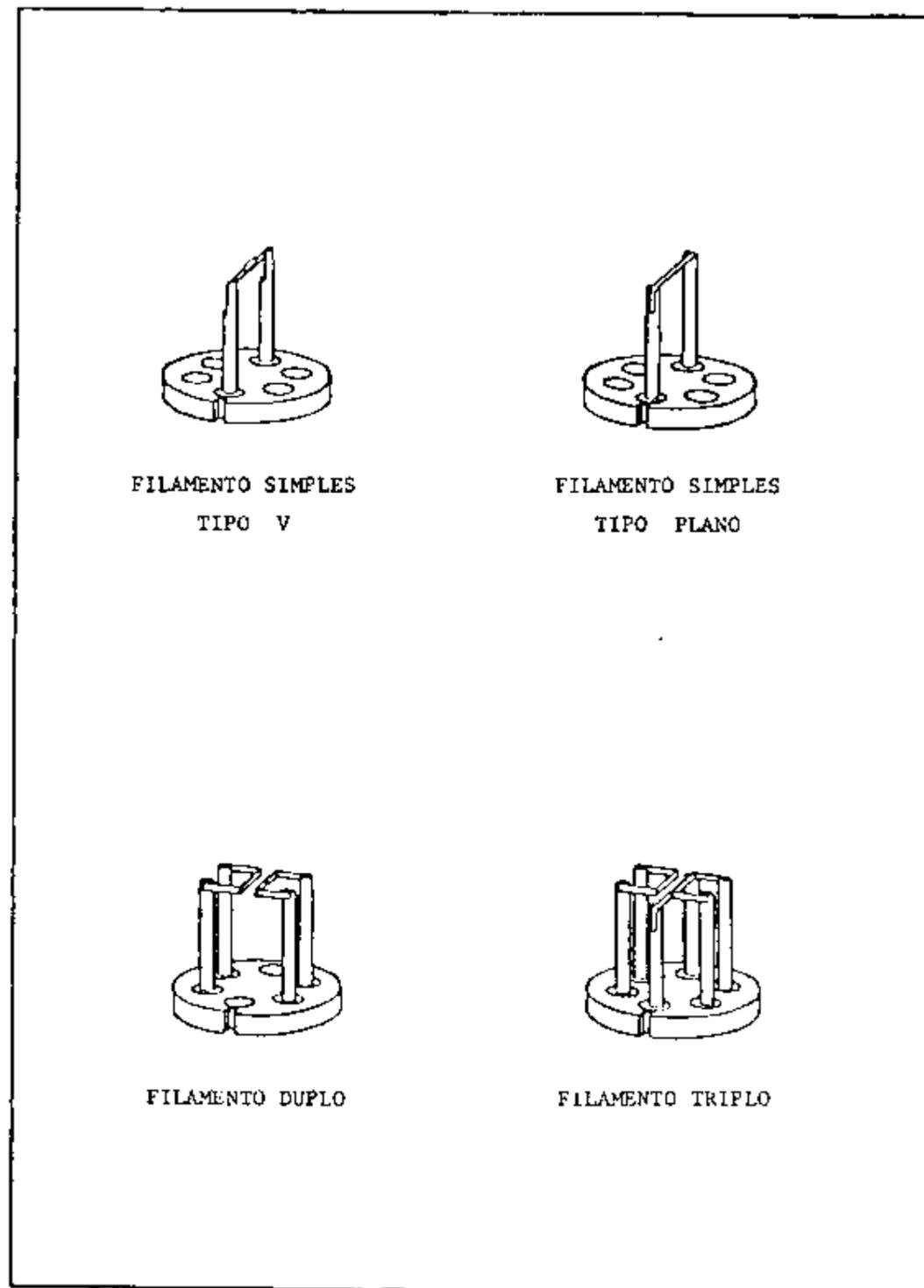


FIG.1 - TIPOS DE ARRANJOS PARA OS FILAMENTOS

vantagem de aumentar a taxa de evaporação, dificultando a manutenção de um feixe iônico, e fracionamento isotópico estável.

Segundo Delmore<sup>(23)</sup> a qualidade do vácuo possui grande importância no processo de ionização. A presença de ar no sistema, ou de pequenas quantidades de óleo das bombas de vácuo podem alterar a estequiometria dos íons evaporados dificultando a manutenção de um procedimento analítico reprodutível.

Outro fenômeno bem conhecido e frequentemente citado como uma fonte de erro em análises isotópicas por espectrometria de massa é a evaporação preferencial dos isótopos mais leves de um elemento, fenômeno este conhecido como fracionamento isotópico. De Bigvre<sup>(18)</sup> em recente publicação fornece detalhes dos trabalhos de Garner e outros no National Bureau of Standards identificando os seguintes parâmetros que devem ser controlados para efeito do fracionamento isotópico: temperatura dos filamentos, quantidade de amostra, procedimentos de preparação, forma química e pureza da amostra, pressão na fonte de íons e tempo de medida.

Eberhardt<sup>(25)</sup>, em 1964, fez um estudo do fracionamento isotópico para metais alcalinos em arranjos de filamentos simples e duplos observando uma variação na composição isotópica destes elementos com a forma química da amostra e tempo de análise. Posteriormente Heumann<sup>(35)</sup> mediu uma variação de 2% nas medidas das razões  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  e 1% para as razões  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  durante 300 minutos de análise, verificando também influências da forma química na produção de íons. Moore<sup>(64)</sup> em 1976, fez um estudo do processo de ionização com arranjos de filamentos simples e por meio de ensaios experimentais por difração eletrônica, identificou compostos tais como  $\text{Ca}_x\text{Re}_y\text{O}_z$  em análises de cálcio com uso de filamentos de rênio. Estes resultados vieram de encontro ao modelo teórico desenvolvido anteriormente por Kanno<sup>(43)</sup>, o qual sugeria ocorrer evaporação simultânea no filamento de espécies atômicas (íons atômicos e átomos neutros), e de espécies moleculares (íons moléculas e moléculas).

A quantidade de amostra também afeta a reprodutibilidade do ensaio devido a variação na corrente do filamento a fim de se obter um bom sinal. Em geral amostras maiores produzem menor e mais regular fracionamento, sendo a correção mais facilitada.

Trabalhos recentes<sup>(36)</sup> atribuem a parâmetros físico-químicos relacionados a uma reação de fase incompleta durante o pré tratamento da amostra como um fator preponderante ao fracionamento isotópico.

Considerando-se constantes os fatores mencionados anteriormente, como também as características instrumentais (transmissão iônica do espectrômetro de massa, conversão íon elétron na detecção de íons pelo multiplicador de elétrons, focalização do feixe iônico, etc.), o fracionamento isotópico pode ser mantido constante e seu efeito corrigido pelo fator de discriminação de massa através de análise de soluções de padrões isotópicos<sup>(65)</sup>.

Como vimos existem muitos critérios a serem considerados no desenvolvimento de uma metodologia de análise isotópica de um elemento por espectrometria de massa termoiônica. O que se procura é sempre a obtenção de um feixe iônico estável, com boa intensidade, livre de interferentes espectrais e com fracionamento isotópico constante.

#### 4. TÉCNICA DE ANÁLISE POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA EM ESPECTROMETRIA DE MASSA

O termo análise por diluição isotópica refere-se a qualquer método que envolva a determinação da concentração de um elemento através da medida da variação da composição isotópica deste elemento antes e depois da adição de quantidade conhecida de um traçador isotópico com composição isotópica bem definida. Esta variação pode ser relacionada à concentração do elemento de interesse por meio da seguinte equação<sup>(85)</sup>.

$$C_E^A = \frac{C_K^T}{F_i^A} \frac{M_t}{M_a} \left[ \frac{M_{iK} - T_{iK}}{1 - (M_{iK}/A_{iK})} \right] \quad (\text{Eq. II.4.1.})$$

onde:

$C_E^A$  - concentração do elemento de interesse na amostra.

$C_K^T$  - número de átomos do isótopo K na solução traçadora

$M_a, M_t$  - massa das alíquotas da solução amostras e solução traçadora, respectivamente.

$M_{iK}, T_{iK}, A_{iK}$  - razão entre as abundâncias isotópicas dos isótopos i e K na solução mistura, solução traçadora e solução amostra respectivamente.

$F_i^a$  - fração atômica do isótopo  $i$  na amostra, dada por:

$$F_i^a = \frac{A_{ii}}{A_{ai} + A_{bi} + A_{ii} + A_{ni}} \quad (\text{Eq. II.4.2})$$

Índices  $a, b, i, \dots, n$  referem-se aos isótopos do elemento de interesse e,

$A_{ai}, A_{bi}, A_{ii}, \dots, A_{ni}$  - razão entre as abundâncias isotópicas de cada isótopo e o isótopo  $i$  do elemento em análise.

Um procedimento usual para utilização desta técnica envolve as seguintes etapas:

- A. Obtenção e preparação de uma solução representativa da amostra a ser analisada.
- B. Adição a amostra, com base no peso, de quantidade exatamente conhecida de uma solução traçadora com concentração bem definida.
- C. Tratamento químico adequado das soluções amostra, traçadora e mistura de modo a obter-se identidade química entre todos os elementos presentes.
- D. Separação química dos elementos de interesse.
- E. Análise isotópica por espectrometria de massa dos elementos de interesse nas soluções amostra, traçadora e mistura. Determinação das razões isotópicas.
- F. Cálculo das concentrações.

Uma grande vantagem da utilização desta técnica consiste em ser desnecessário a obtenção de separações químicas quantitativas dos elementos de interesse, o que simplifica e agiliza os procedimentos de preparação da amostra.

As principais características desta técnica quando aplicada com a espectrometria de massa são:

- A. As abundâncias isotópicas podem ser obtidas juntamente com a concentração dos elementos.
- B. Alta sensibilidade e seletividade - diretamente relaciona

das com a volatilidade e potencial de ionização do elemento. Pode-se medir actínídeos e lantanídeos a nível de nanogramas<sup>(32)</sup>.

- C. Precisão - Segundo Fudge<sup>(29)</sup> pode-se obter uma precisão de até 0.1% sob condições cuidadosamente controladas e de 0.5% em análises de rotina. Beyrich<sup>(7)</sup> descreve resultados de uma comparação interlaboratórios em análises de urânio e plutônio, I.D.A. 72, mostrando que a precisão das análises entre 20 laboratórios ficou em 2% mesmo quando resultados de laboratórios inexperientes foram levados em consideração.
- D. Fontes de erros - Devem-se principalmente a erros nas etapas de calibração do traçador e identidade química dos núclídeos contidos nas soluções.

Em um caso ideal a determinação do número de átomos do nuclídeo utilizado como traçador deveria ser calibrado em relação a uma solução padrão do elemento a ser medido com composição isotópica similar àquela encontrada na amostra. Naturalmente isto nem sempre é possível. O que se procura então é utilizar-se de soluções traçadoras cujo nuclídeo mais abundante não está presente na amostra ou, se presente, em pequenas quantidades. Para medidas de urânio em amostras naturais, por exemplo, pode-se utilizar soluções traçadoras enriquecidas no nuclídeo  $^{235}\text{U}$ <sup>(42)</sup>, já em amostras de urânio enriquecido neste nuclídeo, como na maioria dos combustíveis utilizados em reatores nucleares, a solução traçadora mais frequentemente utilizada está enriquecida no nuclídeo  $^{233}\text{U}$ <sup>(73,56,8)</sup>.

A calibração da solução traçadora pode também ser obtida pela técnica de diluição isotópica utilizando-se de padrões isotópicos quimicamente puros, com composição isotópica bem definida, como traçadores. Neste caso a equação utilizada é:<sup>(85)</sup>

$$C_i^T = C_K^P \frac{M_p}{M_t} \left[ \frac{M_{iK} - P_{iK}}{1 - M_{iK}^{cal} / T_{iK}} \right] \quad (\text{Eq. II.4.3.})$$

onde:

$M_p, M_t$  - massa das alíquotas das soluções traçadora e padrão respectivamente.

$M_{iK}^{cal}, P_{iK}, T_{iK}$  - razão das abundâncias isotópicas dos isótopos

$i$  e  $k$  nas soluções mistura, padrão e traçadora.

$C_i^T$  concentração do isótopo  $i$  na solução traçadora.

$C_k^P$  concentração do isótopo  $k$  na solução padrão dada por:

$$C_k^P = \frac{MP}{M_S} \frac{F_k^P}{P_{AP}^X} \times f \times 6,0221 \cdot 10^{23} \quad (\text{Eq. II.4.4.})$$

$MP$  massa de padrão na solução.

$M_{S1}$  massa total da solução.

$P_{AP}^X$  peso atômico do elemento de interesse ( $X$ ) no padrão.

$f$  fator de conversão de massa.

$6,0221 \cdot 10^{23}$  constante de avogrado.

$F_k^P$  fração atômica do isótopo  $k$  na solução padrão, calculado pela equação II.4.2.

A segunda maior fonte de erros em análises por diluição isotópica reside na não obtenção de uma identidade química completa entre os nuclídeos do elemento de interesse presentes na solução amostra e solução traçadora. Apenas a mistura das soluções contendo amostra e traçador não atinge uma perfeita identidade química. Consequentemente uma simples operação de separação química no preparo da amostra para análise no espectrômetro de massa pode levar a uma mudança nas razões isotópicas. É, portanto, necessário que todos os isótopos do mesmo elemento estejam no mesmo estado de valência, tomando-se cuidados especiais com relação aqueles que possuem mais de um estado de oxidação em soluções (Pu por exemplo) ou que sofrem hidrólise (elementos actinídeos por exemplo).

Finalmente, cabe acrescentar, que embora esta técnica esteja limitada a análises de elementos poliisotópicos, alguns elementos monoisotópicos podem ser analisados utilizando-se de traçadores radioativos de meia vida longa desde que sejam feitos correções para o decaimento radioativo.

## 5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Como descrito anteriormente a determinação da queima pelo método do produto estável de fissão  $^{148}\text{Nd}$ , exige a determinação precisa da concentração deste nuclídeo assim como dos elementos pesados existentes (urânio e plutônio), através da técnica de espectrometria de massa diluição isotópica.

Recentes trabalhos neste campo sugerem técnicas de medidas sem a prévia separação (12, 50) ou purificação (45) destes elementos. Estes procedimentos oferecem certas vantagens tais como: redução do tempo de manipulação do material radioativo, redução dos riscos de introdução de contaminantes provenientes dos reagentes, redução dos custos operacionais e menor risco de perdas. Por outro lado, são maiores os problemas de contaminação da fonte iônica e sistema de vácuo do espectrômetro de massa, exigindo uma descontaminação mais periódica, assim como os riscos de interferência isobárica.

Deste modo, procedimentos analíticos envolvendo a prévia separação dos elementos de interesse são ainda os que encontram maior aceitação.

Devido as peculiaridades no comportamento químico de actinídeos e lantanídeos é comum adotar-se sistemas distintos de separação.

### 5.1 SEPARAÇÃO DE URÂNIO E PLUTÔNIO

Normalmente em combustíveis nucleares irradiados provenientes de reatores tipo PWR a quantidade de urânio está em excesso em relação a de Plutônio ( $U/Pu > 100$ ). Existem na literatura uma grande variedade de métodos de separação envolvendo técnicas de extração (9, 41), cromatografia de extração (21) e troca iônica (4).

Os procedimentos envolvendo técnicas de troca iônica com uso de resinas aniônicas em meios nítrico e clorídrico são os mais utilizados devido a simplicidade, versatilidade, obtenção de separações quantitativas como também por permitir a combinação com outras técnicas.

Aikin (2), em 1953, descreve um método desenvolvido pela "Atomic Energy Canadian Limited" para ser utilizada em uma planta piloto de recuperação de urânio e plutônio a partir de amostras de urânio irradiado. O plutônio é retido em resina aniônica fortemente básica a partir de solução de  $\text{HNO}_3$  8M. A resina é lavada exaus

tivamente com  $\text{HNO}_3$  8N até a total eliminação dos produtos de fissão e do urânio. Finalmente o Plutônio é eluído com solução diluída de hidroxylamina.

A "American Society for Testing and Materials"<sup>(4)</sup>, sugere um procedimento em que o urânio e plutônio são separados em resina aniônica forte em meio  $\text{HNO}_3$  8N. Após eluição da amostra na coluna, os produtos de fissão são eliminados através de lavagens sucessivas com  $\text{HNO}_3$  8M. Em seguida o urânio e plutônio são eluídos seletivamente com  $\text{HNO}_3$  8M e  $\text{HNO}_3$  0.5M respectivamente sofrendo, as frações separadas, uma posterior etapa de purificação.

Albernathy, Matlack e Rein<sup>(1)</sup> separam urânio e plutônio, com um empobrecimento maior do que  $10^5$  para urânio na fração plutônio, empregando resina aniônica de alto cruzamento Dowex 1 x 10 100 a 200 mesh. O plutônio é eluído com solução  $\text{HCl}$  12M +  $\text{HI}$  0,1 M e urânio com  $\text{HI}$  0.1M.

Krtil<sup>(52, 55)</sup> e Sus<sup>(83, 84)</sup> desenvolveram um procedimento de separação no qual são usados conjugadamente as técnicas de troca iônica e extração por solvente. O urânio é isolado dos produtos de fissão por retenção em resina aniônica sob a forma de cloro-complexo, obtendo-se frações com pureza de aproximadamente 90% da teórica. O plutônio é extraído como  $\text{Pu IV}$  pelo sistema TTA/Xileno e reextraído para fase aquosa com  $\text{HNO}_3$  8N obtendo-se uma fração com 98% de pureza.

Koch e colaboradores<sup>(45, 46, 48)</sup> utilizam um processo onde urânio e plutônio são retidos em resina aniônica forte em meio  $\text{HNO}_3$  8N. O excesso de urânio e produtos de fissão são eliminados através de lavagens sucessivas da resina com  $\text{HNO}_3$  8N. O urânio e plutônio remanescentes são removidos com  $\text{HNO}_3$  0,35N e analisados simultaneamente no espectrômetro de massa.

## 5.2 SEPARAÇÃO DO NEODÍMIO

A determinação por espectrometria de massa do neodímio produzido durante a queima do combustível nuclear, exige um procedimento químico de separação cuidadoso visando a obtenção de frações de neodímio tão puras quanto possível, principalmente com relação aos elementos cério e samário uma vez que os nuclídeos  $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{148}\text{Sm}$  e  $^{150}\text{Sm}$  irão interferir de maneira isobárica na medida deste elemento.

A separação de elementos lantanídicos individualmente tem sido um problema clássico na química inorgânica. Devido à semelhança de seu raio iônico, arranjo eletrônico externo, estrutura cristalina e, conseqüentemente, comportamento químico, a obtenção de frações puras destes elementos é bastante difícil.

Até 1941 os métodos mais frequentemente utilizados na separação de lantanídios envolviam as técnicas de cristalização fracionada, precipitação fracionada e decomposição fracionada<sup>(51)</sup>. No período de 1941 a 1947 as pesquisas referentes a separação individual destes elementos através da técnica de troca iônica atingiram enormes progressos ao ponto das demais serem praticamente abandonadas. Atualmente as resinas de troca iônica são largamente empregadas na separação, concentração e purificação dos elementos lantanídios não somente em escala de laboratório como também em escala industrial. E os procedimentos baseados na utilização de resinas catiónicas fortes encontram grande aplicação.

A separação de lantanídios através de trocadores catiónicos baseia-se no fato de que o raio iônico hidratado destes íons trivalentes aumenta com o aumento do número atômico. Desde que a formação de um composto entre a parte negativa da resina e um cátion envolve forças de natureza eletrostática, tem-se que, quanto maior o raio do íon hidratado menos fortemente fica este íon ligado à resina. Deste modo tem-se que os elementos lantanídicos mais leves estarão mais fortemente fixados pela resina do que os mais pesados. Assim sendo, em uma separação normal de lantanídios através desta técnica os elementos serão eluídos na ordem inversa de seus números atômicos (lutécio primeiro, lantânio último)

Contudo, apenas esta característica não é suficiente para uma boa separação individual destes elementos já que seus coeficientes de distribuição possuem valores bem próximos.

Melhores separações tem sido obtidas com o uso de agentes complexantes. Isto se deve ao fato de que na presença de um ligante complexante a distribuição dos cátions entre a solução e a resina é o resultado de dois efeitos quais sejam: a afinidade do cátion pela resina e pelo agente complexante. Para um par de elementos lantanídicos adjacentes a afinidade pela resina é similar e o fator de separação é simplesmente a razão entre as constantes de formação dos íons ao ligante. Desta forma a eluição destes elementos se processará de acordo com suas afinidades pelo agente complexante.

O ácido cítrico foi o primeiro agente complexante a ser

usado na separação individual de lantanídeos. Seu uso apresentou uma série de inconvenientes, tais como a necessidade de um elevado tempo de separação e a dificuldade de se estabelecer uma relação entre a natureza do equilíbrio do sistema lantanídeo-resina-citrato em função do pH, devido ao seus três hidrogênios ionizáveis<sup>(80)</sup>. Atualmente este método não é mais utilizado devido ao aparecimento de melhores agentes complexantes, tais como os lactatos e alfa hidroxí-isobutiratos.

Mayer e Freiling<sup>(61)</sup> usaram soluções a 87 °C de malonatos com concentrações variáveis de 0.5M (pH 3.25), a 0.7M (pH 2.99) na separação de uma mistura constituída por samário, európio e tório, obtendo resultados superiores àqueles encontrados com uso de citratos para esse fim.

Um outro complexante também estudado foi o ácido glicólico utilizado por Stewart<sup>(82)</sup> para separação de ítrio de terras raras, apresentando este complexante comportamento similar ao do ácido cítrico.

Em 1953, Wish, Bunney e Freiling<sup>(88)</sup> publicaram um trabalho indicando o ácido láctico como mais eficiente do que o ácido cítrico para a separação individual de lantanídeos, neste mesmo ano Freiling e Bunney<sup>(27)</sup> conseguiram bons resultados na separação de elementos lantanídeos produzidos na fissão do urânio (Cério, Lantânio, Praseodímio, Neodímio, Samário e Európio) através da técnica de eluição por gradiente de concentração do agente complexante. Entretanto, em soluções de lactatos a reprodutibilidade dos volumes de eluição fica comprometida devido à dimerização do ácido láctico. Segundo Choppin e Silva<sup>(17)</sup> cerca de 30% deste ácido encontra-se dimerizado em solução.

Mayer e Freiling<sup>(61)</sup> estudando a eficiência dos vários agentes complexantes determinaram que os fatores de separação para o EDTA são maiores do que para os demais agentes complexantes na seguinte ordem: EDTA > LACTATO > GLICOLATO > MALONATO > CITRATOS.

Em 1956, Choppin, Harvey e Thompson<sup>(16)</sup> observaram que o ácido alfa hidroxí-isobutírico ( $\alpha$ -HIBA) utilizado na separação de elementos transplutônicos poderia ser empregado na separação de lantanídeos com boa eficiência. Neste mesmo ano Choppin e Silva<sup>(17)</sup> conseguiram melhores fatores de separação para o  $\alpha$ -HIBA, utilizando resinas DOWEX 50W a 87 °C, comparados aos valores obtidos com uso de ácido láctico e ácido glicólico, seus experimentos indicaram que operações à temperatura ambiente apresentavam uma diminuição nos

fatôres de separação menores que 10%, posteriormente Smith e Hoffman<sup>(79)</sup> confirmaram estes resultados utilizando resinas de menor cruzamento Dowex 50W x 4. Choppin e Chopporian<sup>(15)</sup>, atribuíram esta melhor seletividade do  $\alpha$ -HIBA, à maior estabilidade dos seus complexos em comparação aos demais complexantes. Wolsberg<sup>(89)</sup> obteve a separação individual de terras raras através da técnica de eluição por gradiente de pH com  $\alpha$ -HIBA no intervalo de pH 3,4 a pH 4,2, usando  $^{145}\text{Pr}$  como traçador e resina Dowex 50W x 8 à temperatura ambiente.

Zeligman<sup>(90)</sup> separou individualmente terras raras produzidas na fissão pela eluição por gradiente de concentração ácida com  $\alpha$ -HIBA de concentrações 0.1M a 0.4M em pH constante, utilizando-se também de resina Dowex 50W x 8 e  $^{145}\text{Pr}$  como traçador.

Koch e colaboradores<sup>(46, 47, 48)</sup> separam o neodímio dos demais produtos de fissão utilizando-se de resina Dowex 50W x 8 com  $\alpha$ -HIBA 0,2M a pH 4,6 e  $^{241}\text{Am}$  como traçador.

Uma técnica recentemente desenvolvida na separação de neodímio em amostras de urânio irradiado consiste na utilização de  $\alpha$ -HIBA 0,5M a pH 4,5 em colunas de alta pressão<sup>(69)</sup>.

Krtíl e Moravec<sup>(54)</sup> separam neodímio dos demais produtos de fissão do urânio com um grau de pureza maior que 99%, utilizando-se de uma solução de  $\alpha$ -HIBA 0.08M em metanol 41,5% em resina Dowex 50W x 4.

Stevenson e Nervik<sup>(80)</sup> baseados nos trabalhos de Stewart<sup>(81)</sup> e Preobrazheski<sup>(66)</sup>, que obtiveram as curvas de eluição para os diversos agentes complexantes, mostraram o  $\alpha$ -HIBA como sendo o melhor eluente na separação de lantanídeos a nível de traços.

## 6. MÉTODO ADOTADO

Baseado nos trabalhos desenvolvidos por Koch e colaboradores no *European Institut for Transuranium Elements - Karlsruhe*, adaptou-se um esquema analítico que permitiu a separação de urânio, plutônio e neodímio da amostra através da técnica de troca iônica, e a determinação das respectivas concentrações pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica, utilizando-se de soluções traçadoras enriquecidas nos nuclídeos  $^{233}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  e  $^{150}\text{Nd}$ .

O esquema de separação consistiu em (Figura 2).

- A. Remoção do neodímio e demais produtos de fissão.
- B. Remoção do excesso de urânio.

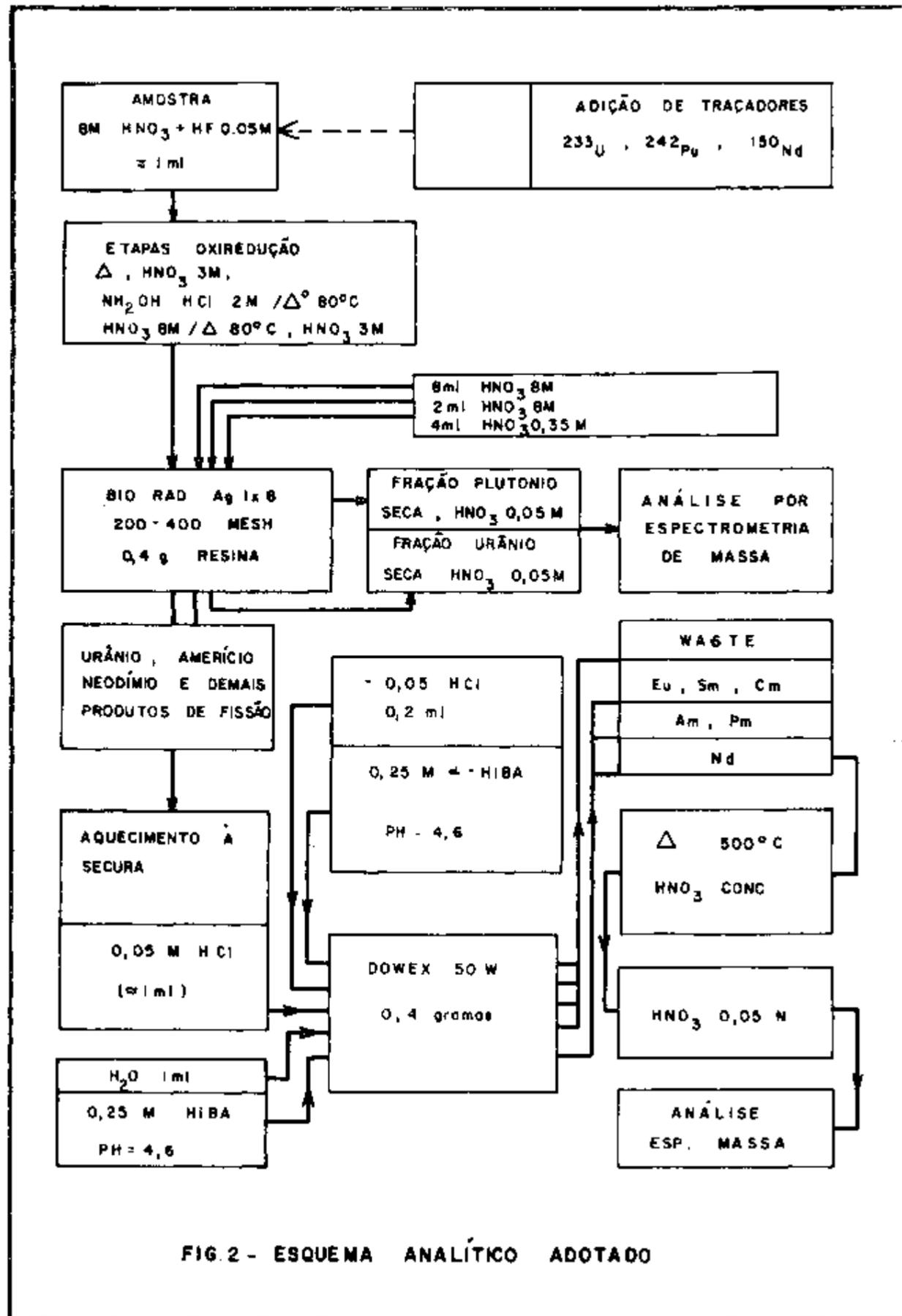


FIG. 2 - ESQUEMA ANALÍTICO ADOTADO

- C. Purificação e separação das frações contendo urânio e plutônio.
- D. Separação do neodímio dos demais produtos de fissão.

Após etapas de redução oxidação com  $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$  2M e  $\text{HNO}_3$  8M respectivamente, a fim de obter-se uma identidade química entre os isótopos de urânio ( $\text{U}^{+6}$ ), plutônio ( $\text{Pu}^{+4}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{+3}$ ). Urânio e plutônio foram separados dos produtos de fissão eluindo-se a solução amostra em  $\text{HNO}_3$  8M, através de resina aniônica forte Bio-Rad Ag 1 x 8 200-400 mesh, condicionada em  $\text{HNO}_3$  8M. O urânio em excesso e os produtos de fissão foram eliminados através de sucessivas lavagens da resina com  $\text{HNO}_3$  8M recolhendo-se uma das frações de lavagem para sua análise isotópica por espectrometria de massa. A fração contendo plutônio foi obtida pela passagem na resina de  $\text{HNO}_3$  0.35M desprezando-se as primeiras frações de lavagem.

O método baseia-se no fato de que em solução moderadas de  $\text{HNO}_3$  os nitratos complexos de plutônio tetravalente ( $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^-$ ) são muito mais fortemente absorvidos por resinas aniônicas fortes do que os nitratos complexos de urânio hexavalente ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_5^-$ ), enquanto que outros íons metálicos, i.e., produtos de fissão, permanecem na forma catiônica sem serem absorvidos.

A separação do neodímio da fração contendo os produtos de fissão foi obtida através de resina catiônica forte Dowex- 50W, em meio amoniacal utilizando-se do ácido alfa-hidroxi-isobutírico ( $\alpha$ -HIBA) como agente complexante e o nuclídeo  $^{241}\text{Am}$  como monitor da eluição do neodímio pela coluna.

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

## 1. MONTAGEM DE UM LABORATÓRIO PARA MANIPULAÇÃO DE MATERIAL RADIOATIVO - LABORATÓRIO DE QUÍMICA QUENTE

Os riscos inerentes a manipulação de amostras radioativas exigem laboratórios que disponham de instalações específicas a esse fim. Além dos requisitos usuais em laboratórios químicos convencionais, estes laboratórios precisam oferecer condições de segurança adicionais principalmente no que diz respeito a exposição à radiação, alta toxidez de alguns elementos radioativos e facilidades de confinamento, transporte e eliminação dos resíduos.

O projeto do Laboratório de Química Quente do grupo de Espectrometria de Massa na Área de Processos Especiais (A.P.E.) foi baseado nas normas de segurança e proteção radiológica estabelecidas pela Agência Internacional de Energia Atômica<sup>(40)</sup>, e depois de concluído recebeu parecer favorável a seu funcionamento pelo Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria (C.P.R.D.)<sup>(24)</sup> do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (I.P.E.N.).

Localizado na A.P.E., Figura 3, o laboratório dispõe de :

- Sistema de exaustão e ventilação.
- Conjunto de filtração de ar.
- Conjunto de caixas de luvas (glove-boxes).

O sistema de exaustão adotado é ininterrupto e sem recirculação, de modo a acentuar a diluição do ar. Para isto foi montado um conjunto de ventiladores Centrífugos Ventilex modelo MTL-30-C1 com velocidade de 3950 RPM e vazão 1210 m<sup>3</sup>/h comandados por sistema eletromagnético permitindo acionamento automático do exaustor de reserva em caso de falha do principal. Este sistema proporciona uma pressão negativa no Laboratório Quente de 5 mm de coluna d'água em relação à ante-câmara, e 10 mm de coluna d'água das caixas de luvas em relação à sala, possuindo ainda um sistema de alarme acionando automaticamente em casos de falha na exaustão. A A.P.E. dispõe também de um gerador de energia elétrica acionado também de forma automática em caso de queda de força.

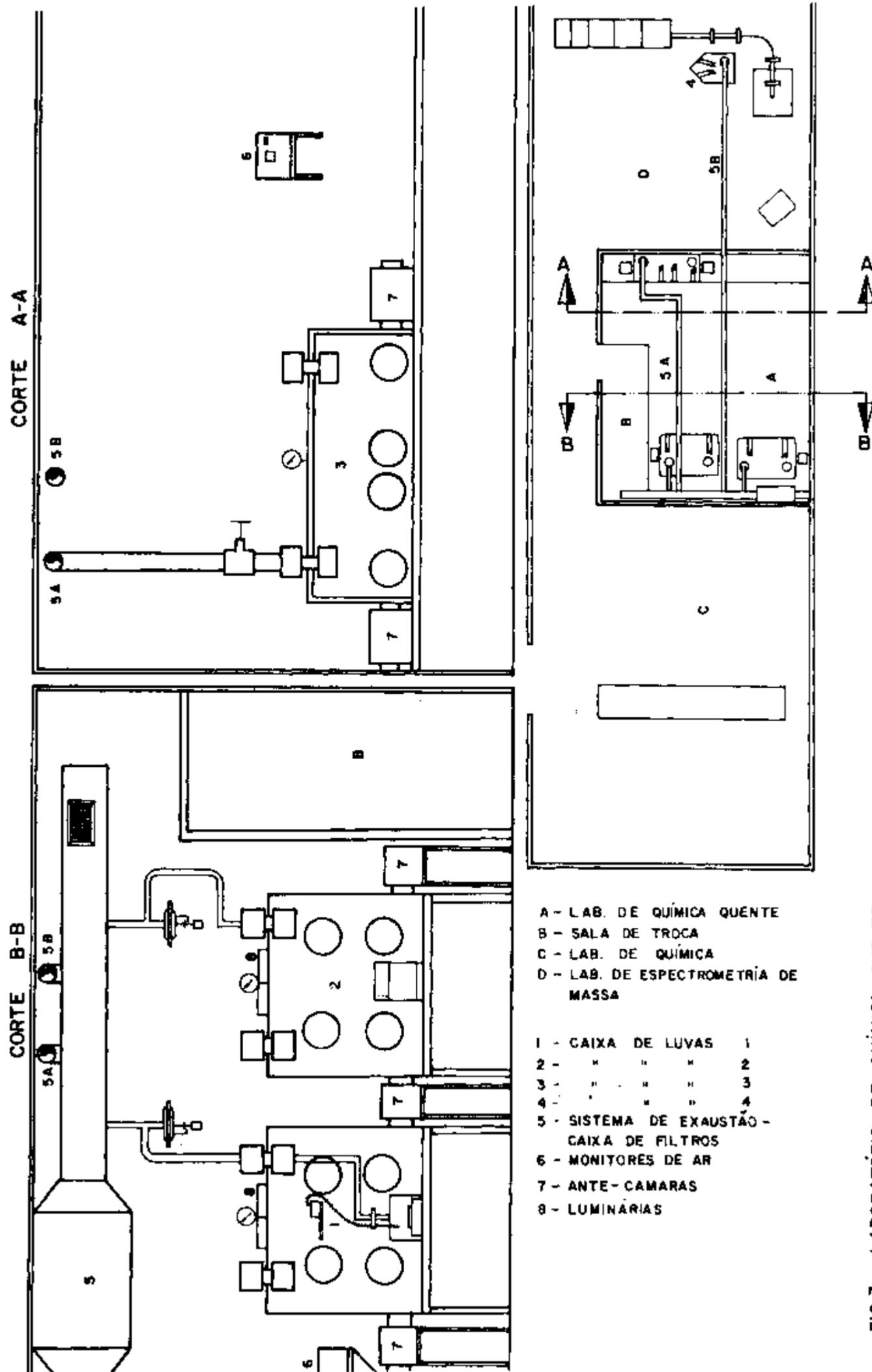


FIG 3 - LABORATÓRIO DE QUÍMICA QUENTE

Todo ar admitido na sala é filtrado através de filtros Vecoflow modelo J-50-1 e sua eliminação para atmosfera se processa através de um sistema de filtração constituído de caixa de filtros absolutos H.E.P.A Vecoflow série G.A. classe A3 (segundo norma P-NB-10), com eficiência mínima de 99,97% D.O.P. para partículas de 0.3 microns, com préfiltros de elevada eficiência da série Vecoflow A.V. Todos os filtros utilizados foram fornecidos pelo Veco do Brasil.

Todos os procedimentos químicos são realizados nas caixas de luvas que são consideradas zona vermelha (altos níveis de radioatividade<sup>(40)</sup>) e; estão ininterruptamente mantidas à pressão negativa de 10 a 15 mm de coluna d'água em relação ao laboratório. Todas as conexões foram seladas com garras metálicas e fita adesiva apropriada a fim de se evitar a transferência de material radioativo para o exterior.

As caixas de luvas possuem dois tipos de equipamentos: básico e específico.

Os equipamentos básicos são comuns a todos: manômetros, garras, pipetas automáticas, ponteiros descartáveis, conexões para entrada de gás ou ar comprimido, conexões elétricas, iluminação individual, ante-câmaras para transferência de material, recipientes para resíduos sólidos e líquidos, luvas de neoprene, válvulas reguladoras de depressão do tipo VPR63 da Jallan, Franca, com capacidade de fluxo de até 50 Nm<sup>3</sup>/h, conjunto filtrante, para admissão e exaustão de ar, constituído de filtros absolutos de fibra de vidro com capacidade de retenção de 99.98% para partículas de até 0.3 microns, filtros escafandros, e ainda, por serem considerados como recipientes secundários, recipientes para guarda e transferência de material radioativo.

Os equipamentos específicos dependem do uso que se destina a caixa de luva, a saber:

#### Caixa de Luva 1 - Recepção e Pesagens

Nesta caixa de luva os frascos contendo amostras, traçadores e padrões são abertos e se processam as etapas de pesagem, dissolução e diluição das soluções envolvidas no processo. Dispõe dos seguintes equipamentos: balança analítica digital Mettler modelo HL 54, capacidade máxima 160 mg, sensibilidade 0.01 mg com controle automático externo de tara.

#### Caixa de Luva 2 - Processos Químicos

Nesta caixa de luvas são feitas todas operações envolvidas na separação, purificação e concentração dos elementos de interesse, através de operações de evaporação, queima de soluções, homogeneização, etapas de oxidação-redução e etapas de separação química. Dispõe dos seguintes equipamentos:

- Homogeneizador Rotamix - FANEN modelo 231.
- Suporte para colunas de troca iônica - Projeto APE/G.E.M.
- Sistema Aquecedor 350 W, 230 V - Projeto APE/G.E.M.
- Sistema Evaporador - Projeto APE/G.E.M.

A fim de se evitar contaminação da caixa de luvas durante as etapas de evaporação e queima das soluções projetou-se um sistema evaporador constituído de: chapa aquecedora termolite (110 V, 150 W), com suporte metálico para tubos de ensaio e termômetro contidos em caixa de lucite com aberturas para entrada de ar através de capilares de vidro descartáveis, alimentados por duas bombas de ar e conexão direta com a exaustão.

As caixas de luvas 1 e 2 são fabricadas pela Jahan França, do tipo Euroglas B-5001 de dimensões 1180 mm \* 730 mm \* 1100 mm, capazes de suportar diferenças de pressão superiores a 300 mm de coluna d'água, estando ligadas uma a outra através de caixa de transferência de lucite fabricada no IPEN.

Caixa de Luva 3 - Preparo de Amostras para Análise por Espectrometria de Massa, Espectrometria Alfa e Descontaminação Materiais.

Nesta caixa de luvas são executados os preparativos finais para análise das amostras tendo as seguintes funções: - montagem de amostras para análise por espectrometria de massa; preparo de amostras para espectrometria alfa pelas técnicas de evaporação e eletrodeposição, além de dispor de facilidades que permitem a descontaminação de materiais. Dispõe dos seguintes equipamentos:

- Unidade de Deposição de Amostras por Espectrometria de Massa - Varian.
- Solda Ponto - Varian.
- Células de eletrodeposição.
- Lâmpadas de raios infra-vermelho.
- Ultrassom.
- Bases, Cartuchos e Postes

Esta caixa de luva foi projetada pela APE/G.E.M. e construída pelo CPIO/AO do IPEN.

#### Caixa de Luva 4 - Troca de Amostras

Esta caixa de luva foi fornecida pela Varian Mat e funciona como uma ante câmara associada à unidade de introdução de amostras do espectrômetro de massa. Sua função consiste em es- tocar as amostras já depositadas, durante a troca de amostras, para análise e evitar contaminação ambiental quando da abertura desta unidade.

O laboratório ainda dispõe, para efeito de monitoração e proteção radiológica de:

- Monitor de ar Eberline modelo Alpha 3 com detetor no estado sólido tipo junção com silício difundido (*solid state detector silicon diffuse junction type*), com 490 mm de área e sistema de bombeamento externo através de bomba Eberline modelo RAP-1.
- Sonda de cintilação alfa de ZnS (Ag) embendi- do em fita Eberline modelo AC-3.
- Sonda gama para plutônio Eberline - modelo PG-1 com cristal cintilador de NaI(Tl).
- Contador alfa Eberline - modelo PAC-1-4S - Lin-Log.

Além dos equipamentos básicos de monitoração pessoal tais como: canetas dosimétricas, dosímetros de pulso e de bolso, e equipamentos de proteção individual: luvas, sapatinhas, macacões e máscaras de proteção fornecidas pela Drägerwerk Ag, Lübeck modelo panorama Nova RA, com filtros combinados Drägerwerk Ag Lübeck tipo 620 st.82p-3Din3181 com alta capacidade de retenção.

### 1.1 ELIMINAÇÃO DOS RESÍDUOS

Os resíduos sólidos das zonas de trabalho foram recolhi- dos em sacos especiais e os resíduos líquidos em frascos de polie- tileno. Um cuidado especial foi tomado com relação aos resíduos sô- lidos no sentido de confiná-los em recipientes apropriados antes de sua remoção.

A retirada destes resíduos das zonas de trabalho foi feita através de: ante-câmaras, caixas de transporte adaptadas as caixas de luvas e pela técnica bag-out<sup>(40)</sup>.

## 1.2 PREPARO DE SOLUÇÕES

Um procedimento comum no preparo das soluções consistiu na pesagem das amostras, dissolução em meio ácido e armazenamento em balão volumétrico. Em alguns casos, soluções Cl e Fl descritas abaixo, houve necessidade de um leve aquecimento seguido de agitação. As soluções contendo material radioativo foram pesadas dentro de caixa de luva.

- A. Solução para calibração da coluna de resina aniônica forte Bio-Rad Ag 1x8 200 a 400 mesh.

Solução de urânio com concentração de  $6.285 \times 10^{-4}$  g de U/ml de solução. Preparada a partir de 0.03738 gramas de  $U_3O_8$ , enriquecida em 99.44% no nuclídeo  $^{233}U$ , dissolvida em 50 ml de  $HNO_3$  8M.

- B. Soluções para calibração da coluna com resina catiônica forte Dowex 50 W.

B.1 Solução de cério com concentração de  $2.9031 \times 10^{-5}$  gramas de Ce/ml de solução. Preparada a partir de 0.0017 gramas de  $Ce_2O_3$ , padrão espectrográfico de elemento natural fornecido pela Jonshon Mathey Chemicals Limited, dissolvido em 50 ml de HCl 0.05 N.

B.2 Solução de neodímeo com concentração de  $1.063 \times 10^{-5}$  gramas de Nd/ml de solução preparada a partir de 0.00062g de  $Nd_2O_3$ , padrão espectrográfico de elemento natural, fornecido pela Jonhson Mathey Chemicals Limited, dissolvido em 50 ml de HCl 0.05M.

B.3 Solução de samário com concentração de  $1.46599 \times 10^{-5}$  gramas de Sm/ml de solução preparada a partir de 0.00073g de  $Sm_2O_3$  padrão espectrográfico de elemento natural fornecido pela Jonhson Mathey Chemicals Limited, dissolvido em 50 ml de HCl 0.05M.

- B.4 Solução de amerício fornecido pelo Instituto de

Radioproteção e Dosimetria (C.N.E.N.) com as seguintes características:

- Atividade específica - 0.51  $\mu$ Ci/g em 29/08/80
- Massa de solução ... - 0.998569 g
- Dissolvido ..... - HNO<sub>3</sub> 0.1N
- Incerteza ..... -  $\pm$ 5%
- A solução foi seca e ressolvida em 10 ml HCl 0.05N.

C. Soluções para calibração do traçador <sup>150</sup>Nd.

C.1 Solução do padrão - preparada a partir de 0.00253 gramas de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, padrão espectrográfico de elemento natural fornecido pela Jonshon Mathey, Chemicals Limited, dissolvida em 28.30920 gramas de HNO<sub>3</sub> 8M.

C.2 Solução do traçador - preparada a partir de 0.00067 gramas de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, padrão isotópico enriquecido em 99.13% no nuclídeo <sup>150</sup>Nd, fornecido pelo Oak Ridge National Laboratory dissolvido em 100 ml de HNO<sub>3</sub> 8M.

D. Soluções para calibração do traçador misto <sup>233</sup>U-<sup>242</sup>Pu

D.1 Solução mista dos padrões de urânio e plutônio. Preparada a partir de 0.13725 gramas de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> padrão N.B.S. - SRM-950a e 0.00088 gramas de Pu (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O padrão N.B.S. - SRM - 948, em 61.1550 gramas de solução de HNO<sub>3</sub> 8M.

D.2 Solução mista dos traçadores <sup>233</sup>U-<sup>242</sup>Pu - Preparada a partir de 0.14228 gramas de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e 0.00140 gramas de PuO<sub>2</sub>, ambas as amostras fornecidas pelo Commissariat de la Energie Atomique, dissolvidas em 46.03924 gramas de solução de HNO<sub>3</sub> 8M+5 gotas HF 50%.

E. Solução simulada

Esta solução foi preparada de modo a apresentar uma concentração e composição isotópica relativa dos elementos de interesse e possíveis interferentes, similar àquela encontrada no combustível. Assim sendo, dispendo-se dos dados da amostra (item F)

SECRET

e dos rendimentos de fissão para os lantanídeos, Ce, Nd e Sm<sup>(58)</sup> para <sup>235</sup>U, preparou-se uma amostra contendo: 0.24487 gramas da solução B1, 0.0040 gramas da solução B2, 0.06381 gramas da solução B3, 0.1231 gramas da solução D2 e ainda 0.1 ml da solução B4. A mistura foi evaporada e após secar foi redissolvida em 1 ml de HNO<sub>3</sub> 8M.

#### F. Solução amostra - combustível nuclear irradiado

A amostra veio seca em tubo de ensaio dentro de recipiente revestido com chumbo e cortiça. Segundo certificado é constituída de 1 mg de material radioativo (UO<sub>2</sub>) com 0,7 mg de urânio, inicialmente enriquecido em cerca de 3% no seu isótopo <sup>235</sup>U e apresentando uma razão U/Pu, após queima, aproximada de 130. A amostra foi dissolvida em 2.5 ml de HNO<sub>3</sub> 8M + 5 gotas de HF 0.05M.

#### G. Solução do ácido alfa-hidroxi-isobutírico (α-Hiba) pH = 4.6

O ácido utilizado foi fornecido pela Sigma Chemical Company, St. Louis (U.S.A.). Cerca de 0.65060 g do ácido foi dissolvido em 18 ml H<sub>2</sub>O bidestilada. Mediu-se o pH (em torno de 2.1) e adicionou-se NH<sub>4</sub>OH 25% até pH 4.72. Completou-se então o volume até 25 ml (pH = 4.6) e guardou-se em frasco escuro.

## 2. CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS DE TROCA IÔNICA

### 2.1 CALIBRAÇÃO DA COLUNA CARREGADA COM RESINA ANIÔNICA FORTE BIO-RAD Ag 1 x 8 200 A 400 MESH

Inicialmente procurou-se estudar o comportamento de eluição do urânio no sistema adotado utilizando-se de solução enriquecida no seu isótopo <sup>233</sup>U (solução A). A distribuição do urânio no eluato foi obtida pela medida da atividade alfa deste nuclídeo em cada fração de lavagem.

A coluna empregada foi de vidro Pyrex com diâmetro interno de 5 mm e 130 mm de altura carregada com 0.4 gramas de resina (=6.5 cm de altura na coluna).

Assim sendo, cerca de 0.5 ml da solução A,  $3.11 \times 10^{-4}$  gramas de <sup>233</sup>U, foram eluídos pela coluna previamente condicionada na forma nítrica com HNO<sub>3</sub> 8M (Apêndice 2). Em seguida lavou-se sucessivamente a coluna com frações de 1 ml de HNO<sub>3</sub> 8M que foram reco

lhidas em tubos de ensaio e evaporadas a 80 °C em placa aquecedora. Os resíduos de cada fração de lavagem foram redissolvidos em 5 µl de HNO<sub>3</sub> 8M, 1 µl destas soluções foi depositado em placas de aço inoxidável polido através de pipeta automática com ponteiros descartáveis, evaporadas e secas por meio de lâmpadas de raios infravermelhos.

As medidas das atividades alfa de cada fração foram feitas usando sistema de espectrometria alfa constituído de:

- Espectrômetro alfa ORTEC modelo 576
- Multicanal ORTEC modelo 6240 B
- Estabilizador de tensão Tectrol modelo 3000tr-1a
- Protetor de sub e sobre tensão IPEN-CP10/AIE modelo P111/79
- Bomba de vácuo Edwards do Brasil modelo E2M2 DUO
- Medidor de pressão Pirani modelo 78/1
- Teletype modelo 33ASR

## 2.2 CALIBRAÇÃO DA COLUNA CARREGADA COM RESINA CATIONICA FORTE DOWEX 50 W

A coluna utilizada foi de vidro Pyrex com as seguintes dimensões: 3 mm de diâmetro interno por 130 mm de altura, carregada com 6.5 cm de resina, o que corresponde a aproximadamente a 0.25 gramas.

Cerca de 1 ml da solução B4 foi eluida pela coluna previamente condicionada com ácido alfa-hidroxi-isobutírico ( $\alpha$ -HIBA), pH 4.6 meio amoniacal (Apêndice 2). Em seguida a coluna foi lavada com frações de 0.4 ml de  $\alpha$ -HIBA, recolhidas em tubos de ensaio e evaporadas a 80 °C em placa aquecedora até a secura. Nesta etapa observa-se a formação de resíduos de cor branca cuja eliminação exigiu uma queima a 500 °C com simultânea adição gota a gota de HNO<sub>3</sub> concentrado.

Após o desaparecimento do resíduo, a amostra é resfriada e redissolvida em 5 µl de HNO<sub>3</sub> 8M, 1 µl desta solução foi redepositada em discos de aço inoxidável polido e evaporada com formação de depósito.

As medidas das atividades alfa em cada fração foram obtidas pelo sistema de espectrometria alfa descrito anteriormente.

### 3. ANÁLISE DE AMOSTRAS SIMULADAS

A eficiência do método adotado foi verificada através da análise de amostras simuladas, solução E, estabelecendo-se antes, os procedimentos de separação (Apêndice 2), e análise isotópica por espectrometria de massa das frações correspondentes aos elementos de interesse.

### 4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

#### 4.1 ESPECTRÔMETRO DE MASSA

Para as análises isotópicas de urânio, plutônio e neodímio foi empregado um espectrômetro de massa termoiônico da Varian Mat modelo TH 5 cujo esquema é mostrado na Figura 4.

O espectrômetro possui uma fonte de ionização por superfície que possibilita a utilização de arranjos de filamentos simples, duplos ou triplos que são escolhidos dependendo da precisão desejada.

Os íons produzidos são extraídos da região de ionização através do sistema ótico da fonte iônica com uma voltagem de aceleração de 10 Kv e analisados pela aplicação de um campo magnético variável de 0 a 13,5 Kgauss em tubo espectrométrico de 21,4 cm de curvatura e deflexão iônica de 90°.

A detecção dos íons é feita através de sistema multiplicador de elétrons de 23 estágios ou copo de Faraday que possibilitam medidas de correntes iônicas em um intervalo de  $10^{-17}$ A a  $10^{-12}$ A e de  $10^{-14}$ A a  $10^{-9}$ A respectivamente. Os detectores estão acoplados a um sistema registrador (*strip chart recorder*) e a um sistema automático de varredura e processamento de dados (*spectro-system 106 TH*) constituído por um computador Varian 106TH de 16K de memória e teletipo. Este sistema, através de programação, controla automaticamente a varredura do campo magnético processando os dados das correntes iônicas.

Um sistema de vácuo garante uma pressão de  $10^{-8}$  torr na fonte iônica e uma pressão inferior a  $10^{-8}$  torr no sistema analisador.

Os principais aspectos dos procedimentos analíticos em uma análise por espectrometria de massa são:

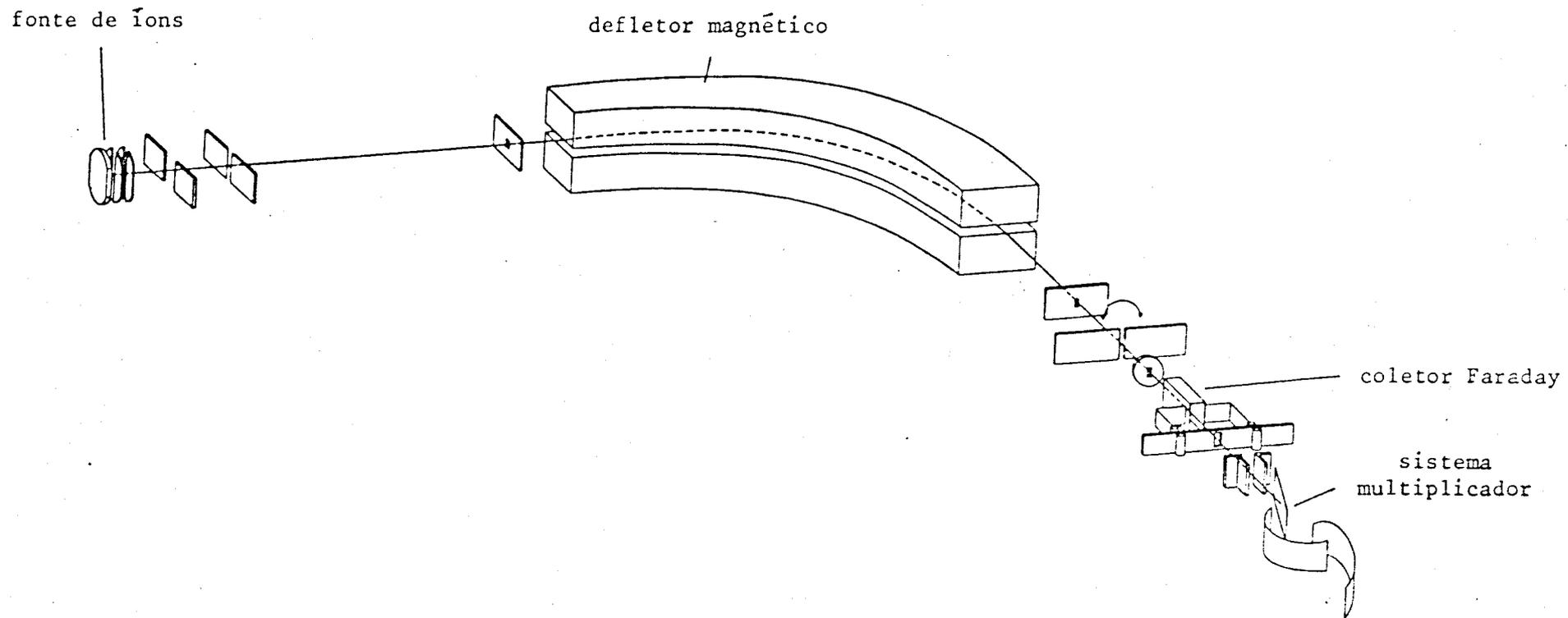


FIG. 4 - ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5.

#### 4.2 DEPOSIÇÃO DA AMOSTRA

As análises de urânio, plutônio e neodímio foram feitas empregando-se arranjos de filamentos duplo. O material de filamento utilizado foram fios de rênio refinados por zona com 20 mm de comprimento, 0.03" de largura e 0.002" de espessura.

O filamento foi pré-aquecido a 4.5A por 30 minutos sob vácuo de  $10^{-7}$  mm Hg para eliminação de impureza. As frações contendo os elementos, provenientes das etapas de separação química, foram depositadas, 10  $\mu$ l, em meio  $\text{HNO}_3$  0.05M na parte superior do filamento à esquerda usando pipeta automática com ponteira descartável.

No processo de deposição a corrente no filamento da amostra foi aumentada até 1.4A à razão de 46mA/min e então desligada. Em seguida a corrente do filamento no lado direito, filamento de ionização, é elevada lentamente até levá-lo ao rubro.

Após verificação visual da qualidade do depósito, o arranjo de filamento é colocado em cartucho e transferido para o laboratório de espectrometria de massa (caixa de luva 4) em caixas de transferência. O cartucho é então introduzido no espectrômetro de massa pela unidade de introdução de amostras e após a pressão na fonte iônica ter alcançado o valor de cerca de  $10^{-8}$  torr é iniciada a análise.

#### 4.3 DESGASEIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de degaseificação consiste em um pré-aquecimento do filamento depositado objetivando a obtenção de uma emissão iônica estável através da eliminação do oxigênio intersticial, impurezas nos filamentos e desidratação das amostras.

Cada amostra é degaseificada por aproximadamente 20 minutos, e em seguida resfriada por 30 minutos antes do início da análise. O procedimento é iniciado a uma pressão na fonte de aproximadamente  $6 \times 10^{-8}$  mm Hg e terminado a uma pressão de até  $3 \times 10^{-7}$  mmHg.

O esquema de degaseificação irá depender do tipo de amostra e principalmente da quantidade de impurezas presentes. Recomenda-se que seja executado vagarosamente e que não atinja pressões inferiores a  $5 \times 10^{-7}$  mmHg na fonte iônica.

##### 4.3.1 ESQUEMA DE DESGASEIFICAÇÃO DE ANÁLISE EM AMOSTRAS DE URÂNIO E PLUTÔNIO

Por serem elementos de massas bastantes próximas, urânio e plutônio apresentam um esquema de degaseificação e análise semelhantes.

A desgaseificação é conseguida aumentando-se inicialmente a corrente no filamento ionizador a razão de 0.2A/min até obter-se uma intensidade iônica para os íons  $^{185}\text{Re}^+$  de aproximadamente  $10^{-14}\text{A}$  no sistema multiplicador de elétrons, o que corresponde a uma corrente em torno de 5.6A no filamento. Após 5 minutos nas condições anteriores inicia-se aumento na corrente do filamento da amostra a uma razão de 0.05A/min. Neste ponto é esperado uma piora sensível na pressão da fonte iônica devido a volatilização de impurezas. Este aumento se processa até corrente de 1A no filamento, aguardando-se sob estas condições tempo suficiente para uma eliminação substancial dos elementos alcalinos, até uma intensidade iônica menor do  $10^{-15}\text{A}$  principalmente para o potássio cujo polímero  $\text{K}_6$  pode interferir isobáricamente na massa 234. Finalmente a corrente no filamento é elevada até atingir-se uma intensidade iônica de  $10^{-14}\text{A}$  para o isótopo mais abundante do elemento a ser analisado, o que corresponde a uma corrente no filamento de aproximadamente 1.2A para o urânio e 0.9A para o plutônio. Após estabilização do feixe iônico interrompe-se a desgaseificação deixando o aparelho resfriar durante 30 minutos.

Iniciada a análise a corrente no filamento de ionização é elevada até 5.8A para o urânio e 5.4A para o plutônio a razão de 0.4A/min. A corrente no filamento da amostra é aumentada lentamente a razão de 0.1A/min até que o pico do isótopo menos abundante do elemento em análise alcance um feixe iônico estável com intensidade de  $3 \times 10^{-16}\text{A}$  o que equivale a correntes no filamento de aproximadamente 2.0A para o urânio e 1.5A para o plutônio.

#### 4.3.2 ESQUEMA DE DESGASEIFICAÇÃO E ANÁLISE EM AMOSTRAS DE NEODÍMIO

As análises de neodímio exigiram um esquema de desgaseificação mais demorado devido a grande quantidade de bário, presentes em todos os reagentes, e de cério, quando da análise de amostras simuladas e do combustível nuclear.

A desgaseificação inicia-se elevando-se a corrente no filamento de ionização a razão de 0.06A/min até obter-se uma intensidade iônica para os íons  $^{185}\text{Re}^+$  de aproximadamente  $3 \times 10^{-15}\text{A}$  o que corresponde a uma corrente em torno de 5A no filamento. Após 5 minutos nestas condições inicia-se o aumento na corrente do filamento da amostra até 1.6A a razão de 0.02A/min. A intensidade iônica do íon  $\text{Ba}^+$  pode chegar a níveis de até  $10^{-9}\text{A}$ . Desta forma

mantem-se as condições até uma intensidade iônica inferior a  $10^{-15}$  A. Em seguida desliga-se o aparelho esperando-se 30 minutos para seu resfriamento, após os quais inicia-se análise elevando-se a corrente do filamento de ionização até obter-se uma intensidade para o feixe iônico  $^{185}\text{Re}^+$  de aproximadamente  $10^{-14}$  A, o que corresponde a uma corrente em torno de 5.5A no filamento. A corrente no filamento da amostra é aumentada até intensidade do feixe iônico do isótopo menos abundante de no mínimo  $10^{-16}$  A.

#### 4.3.3 COLETA DE DADOS

Antes do início da coleta de dados verifica-se a estabilidade do feixe iônico observando-se a variação na altura do pico em pequenos intervalos de tempo. Se o feixe for instável a análise é interrompida trocando-se de amostra, caso contrário ajusta-se a largura das janelas do coletor e da fonte de modo a obter-se uma resolução de 400. Focaliza-se então o feixe iônico e inicia-se a coleção de dados através do sistema de processamento automático, *Spectrosystem SS 106 TH*. Um exemplo da utilização deste programa pode ser visto no trabalho desenvolvido por Moraes<sup>(65)</sup>.

## 5. DETERMINAÇÃO DO TERMO DE DISCRIMINAÇÃO DE MASSA

### 5.1 URÂNIO E PLUTÔNIO

Na determinação do termo de discriminação de massa para medidas das razões isotópicas de urânio e plutônio utilizou-se de uma solução de nitrato de urânio preparada a partir do padrão NBS.U-500, cuja razão isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  é aproximadamente igual a unidade.

Para a obtenção dos dados foi depositado no filamento esquerdo 5  $\mu\text{l}$  de solução o que corresponde a uma quantidade de aproximadamente  $10^{-6}$  gramas de urânio, realizando-se então 10 varreduras na região de massa de interesse. Do espectro de massa obtido, Tabela IV, calculou-se o termo de discriminação de massa através das equações  $A_1$  e  $A_2$  (Apêndice I), cujos resultados encontram-se na Tabela V.

### 5.2 NEODÍMIO

Para o cálculo do termo de discriminação de massa na correção dos resultados obtidos para as razões isotópicas do neodímio,

TABELA IV - ANÁLISE ISOTÓPICA DO PADRÃO DE URÂNIO FORNECIDO PELO  
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS NBS-U-500

NUCLÍDEO	PORCENTAGEM ATÔMICA				RAZÃO ISOTÓPICA
	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
VALOR TABELADO	0.5181 ±0.0008	49.696 ± 0.050	0.0755 ±0.0003	49.711 ± 0.050	0.9997 ±0.0014
VALOR MEDIDO	0.5161 ±0.0005	49.997 ± 0.075	-	49.486 ± 0.061	1.0116 ±0.0019

TABELA V - FATORES DE CORREÇÃO PARA DISCRIMINAÇÃO DE MASSA PARA RAZÕES ISOTÓPICAS MEDIDAS EM URÂNIO E PLUTÔNIO.

RAZÃO	FATOR DE CORREÇÃO
$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.980145
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.984120
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.988092
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.992063
$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.996049
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	1.003949
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	1.007896
$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	1.011841

foi utilizada uma solução de nitrato de neodímio preparada a partir do padrão de neodímio natural,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , fornecido pela Johnson Mathey Chemicals Limited (solução D1, seção 1.2).

Para obtenção das razões isotópicas depositou-se no filamento 5  $\mu\text{l}$  de solução, o que corresponde a uma quantidade aproximada de  $10^{-6}$  gramas de neodímio, realizando-se 10 varreduras na região de interesse (Tabela VI).

O termo de discriminação de massa foi calculado pelas equações A1 e A2, Apêndice I, tomando-se a razão  $^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$  como referência. (Tabela XIV).

## 6. CALIBRAÇÃO DAS SOLUÇÕES TRAÇADORAS

### 6.1 CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO MISTA TRAÇADORA ENRIQUECIDA NOS NUCLÍDIOS $^{233}\text{U}$ E $^{242}\text{Pu}$

A calibração do número de átomos de  $^{233}\text{U}$  e  $^{242}\text{Pu}$  na solução mista traçadora, solução D2, foi obtida pela técnica de diluição isotópica a partir de: 0,79718 gramas desta solução, 0,84510 gramas da solução padrão mista solução D1, enriquecida nos nuclídeos  $^{238}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ , e de uma solução mistura constituída de 0,87240 gramas da solução D1 e 0,84428 gramas da solução D2.

As soluções preparadas, conforme descrito na seção 1.2 foram pesadas na caixa de luva 1 e transferidas em caixas especiais através de ante-câmaras para caixa de luva 2 onde sofreram um processo de redução - oxidação visando assegurar a identidade química dos isótopos de urânio e plutônio presentes (Apêndice II). Em seguida procedeu-se as etapas de separação química pela técnica de troca-iônica conforme descrito na seção 2.6 (Apêndice II).

Das frações provenientes das etapas de separação, foram retiradas alíquotas para uma análise isotópica por espectrometria de massa termoiônica (seção 4.3).

Nas Tabelas VII e VIII (Figuras 5 e 6) são apresentados os resultados obtidos nesta etapa. As concentrações dos nuclídeos  $^{238}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$  na solução mista padrão foram calculadas através das equações 2.4.3 e 2.4.4.,

$$C_{238}^P = 4.769154 \times 10^{18} \text{ átomos/grama de solução}$$

$$C_{239}^P = 1.575501 \times 10^{16} \text{ átomos/grama de solução}$$

TABELA VI - ANÁLISE ISOTÓPICA DO PADRÃO ESPECTROGRÁFICO DE NEODÍMIO  
NATURAL DA JOHSON MATHEY CHEMICALS LIMITED

P O R C E N T A G E M A T Ô M I C A							
	$^{142}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}$
VALOR MEDIDO	27.190 ± 0.068	12.138 ± 0.026	23.854 ± 0.071	8.264 ± 0.016	17.204 ± 0.042	5.725 ± 0.006	5.625 ± 0.011
REGGE <sup>(20)</sup> & BODDEN	27.127 ± 0.062	12.167 ± 0.041	23.788 ± 0.040	8.293 ± 0.027	17.199 ± 0.022	5.765 ± 0.027	5.660 ± 0.081

TABELA VII - CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDEO  $^{233}\text{U}$

ANÁLISE ISOTÓPICA DE URÂNIO NAS SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO					
SOLUÇÃO	PORCENTAGEM ATÔMICA				
	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
TRAÇADORA	99.370 $\pm 0.006$	0.521 $\pm 0.005$	-	-	0.109 $\pm 0.002$
PADRÃO	-	-	0.714 $\pm 0.004$	-	99.285 $\pm 0.004$
MISTURA	55.099 $\pm 0.052$	0.281 $\pm 0.002$	0.316 $\pm 0.001$	-	44.303 $\pm 0.043$
DETERMINAÇÃO DA [ $^{238}\text{U}$ ] NA SOLUÇÃO PADRÃO					
$M_p$ (g)	$M_{SI}$ (g)	$\text{U}_3\text{O}_8 \xrightarrow{f} \text{U}$	$F_{233}^P$	$P_{AP}^U$	$C_{238}^P \times 10^{18}$ átomos/g solução
0.13725	61.29313	0.848	0.99273	238.0274	4.769154
DETERMINAÇÃO DA [ $^{233}\text{U}$ ] NA SOLUÇÃO TRAÇADORA					
$M_t$ (g)	$M_p$ (g)	$P_{233/238}$	$T_{233/238}$	$M_{233/238}$	$C_{233}^T \times 10^{18}$ átomos/g solução
0.84428	0.87240	-	921.6589 $\pm 3.0219787$	1.243681 $\pm 1.5 \times 10^{-3}$	6.137245 $\pm 0.007404$

TABELA VIII - CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDEO  $^{242}\text{Pu}$

ANÁLISE ISOTÓPICA DAS FRAÇÕES DE PLUTÔNIO NAS SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO					
SOLUÇÕES	PORCENTAGEM ATÔMICA				
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
TRAÇADORA	1.041 $\pm 0.003$	0.636 $\pm 0.005$	8.484 $\pm 0.026$	2.077 $\pm 0.0077$	87.765 $\pm 0.269$
PADRÃO	-	91.718 $\pm 1.150$	7.946 $\pm 0.096$	0.302 $\pm 0.004$	0.0346 $\pm 0.0003$
MISTURA		38.894 $\pm 0.039$	8.3600 $\pm 0.048$	1.299 $\pm 0.004$	51.446 $\pm 0.029$
DETERMINAÇÃO DA $^{239}\text{Pu}$ NA SOLUÇÃO PADRÃO					
$M_p$ (g)	$M_{st}$ (g)	$f_{239}^P$	$\frac{P_{Pu}}{AP}$	$f$ $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}$	$C_{239}^P \times 10^{16}$ átomos/g solução
0.00088	61.29313	0.91718	239.1412	0.4751	1.575501
DETERMINAÇÃO DA $^{242}\text{Pu}$ NA SOLUÇÃO TRAÇADORA					
$M_t$ (g)	$M_p$ (g)	$P_{242/239}$	$T_{242/239}$	$M_{242/239}^{CAL}$	$C_2^T \times 10^{16}$ átomos/g solução
0.84428	0.87240	0.000879 $\pm 3.4 \times 10^{-6}$	138.04529 $\pm 1.7682 \times 10^{-1}$	1.322734 $\pm 1.1 \times 10^{-3}$	2.173298

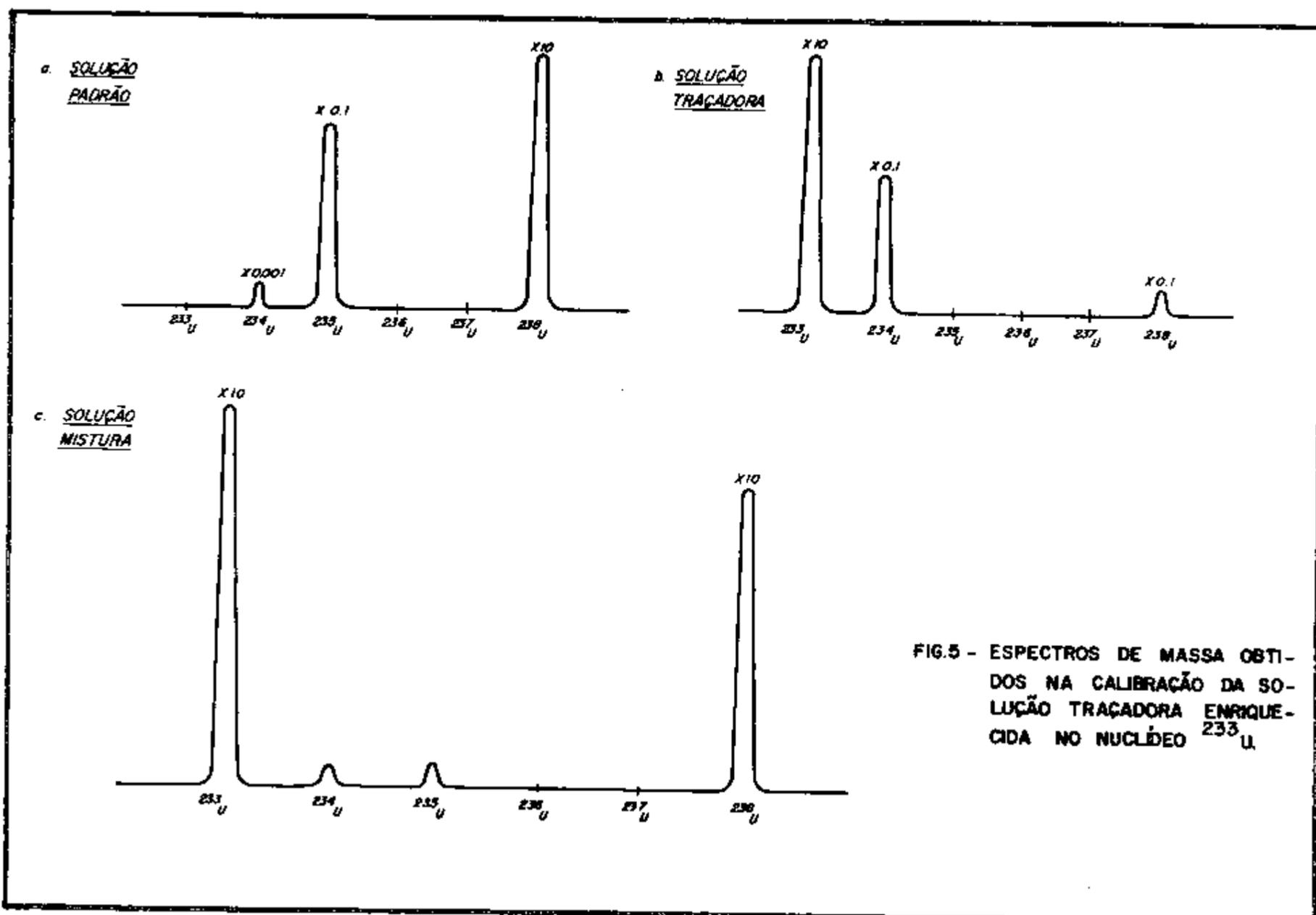
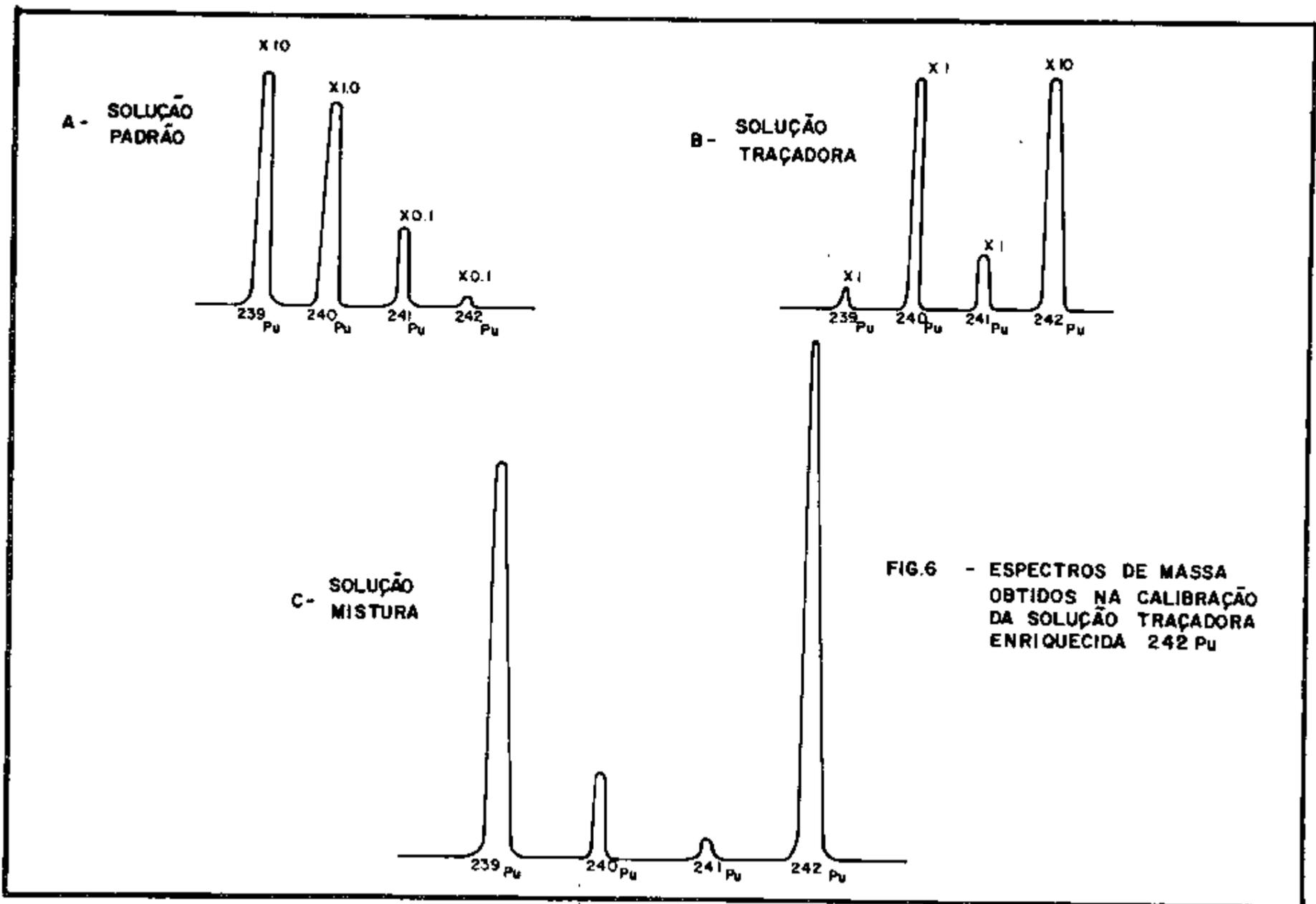


FIG.5 - ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS NA CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDEO  $^{233}\text{U}$ .



e a dos nuclídeos  $^{233}\text{U}$  e  $^{242}\text{Pu}$  na solução mista traçadora pelas equações 2.4.1 e 2.4.2.

$$C_{233}^T = (6.137245 \pm 0.007404) \times 10^{18} \text{ átomos/grama de solução}$$

$$C_{242}^T = (2.173298 \pm 0.018079) \times 10^{16} \text{ átomos/grama de solução}$$

Para o caso do plutônio fez-se uma correção prévia das porcentagens de abundância isotópica no padrão para o decaimento radioativo. (Apêndice III).

## 6.2 CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDIO $^{150}\text{Nd}$

A calibração do número de átomos de  $^{150}\text{Nd}$  na solução traçadora, solução C2, foi feita também pela técnica de diluição isotópica, a partir da análise isotópica direta desta solução, da solução padrão de neodímio natural, solução C1, e de uma solução mistura constituída de 0,12274 gramas de solução C1 e 0,10990 gramas da solução C2.

Na Tabela IX (Figura 7) são apresentados os resultados obtidos nesta etapa. A concentração do nuclídeo  $^{148}\text{Nd}$  na solução padrão foi calculada a partir das equações 2.4.3 e 2.4.4.,

$$C_{148}^P = 1.831255 \times 10^{16} \text{ átomos/grama de solução}$$

e a concentração do nuclídeo na solução traçadora pelas equações 2.4.1 e 2.4.2.

$$C_{150}^T = (3.044959 \pm 0.012130) \times 10^{16} \text{ átomos/grama de solução}$$

## 7. ANÁLISE ISOTÓPICA DA SOLUÇÃO DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

Inicialmente dividiu-se a solução original do combustível nuclear irradiado (solução F descrita na seção 1.2) em duas alíquotas que foram pesadas em tubos de ensaio na caixa de luvas 1. A primeira alíquota denominou-se de solução amostra e foi constituída de 1,23235 gramas da solução F, a segunda alíquota denominou-se de solução mistura e foi constituída de: 1,30748 gramas da solução F, 0,01164 da solução traçadora enriquecida no nuclídeo  $^{150}\text{Nd}$  (solução C2) e 0,14611 gramas da solução mista traçadora enrique

TABELA IX - CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDEO  $^{150}\text{Nd}$

ANÁLISE ISOTÓPICA DAS FRAÇÕES NEODÍMIO NAS SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO							
SOLUÇÃO	PORCENTAGEM ATÔMICA						
	$^{142}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}$
TRAÇADORA	0.77 ±0.006	0.39 ±0.006	0.876 ±0.007	0.345 ±0.006	0.835 ±0.006	0.657 ±0.003	96.123 ±0.543
PADRÃO	27.177 ±0.068	12.117 ±0.026	23.855 ±0.071	8.261 ±0.016	17.220 ±0.042	5.730 ±0.006	5.632 ±0.011
MISTURA	24.925 ±0.091	11.160 ±0.037	21.882 ±0.055	7.624 ±0.016	16.030 ±0.04	5.332 ±0.007	13.047 ±0.054
DETERMINAÇÃO DA [ $^{148}\text{Nd}$ ] NA SOLUÇÃO PADRÃO							
$M_p$ (g)	$M_{sl}$ (g)	$F_{148}^P$	$f$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Nd}$	$P_{Ap}^{\text{Nd}}$	$C_{148}^P \times 10^{16}$ átomos/g solução		
0.00253	28.309203	0.0573	0.857	144.3179	1.831255		
DETERMINAÇÃO DA [ $^{148}\text{Nd}$ ] NA SOLUÇÃO TRAÇADORA							
$M_t$ (g)	$M_p$	$P_{150/148}$	$T_{150/148}$	$M_{150/148}^{\text{Cal}}$	$C_{150}^T \times 10^{16}$		
0.10990	0.12274	0.983064 $3 \times 10^{-3}$	146.046134 0.472905	2.446946 $9.6 \times 10^{-3}$	3.044959 0.01213		

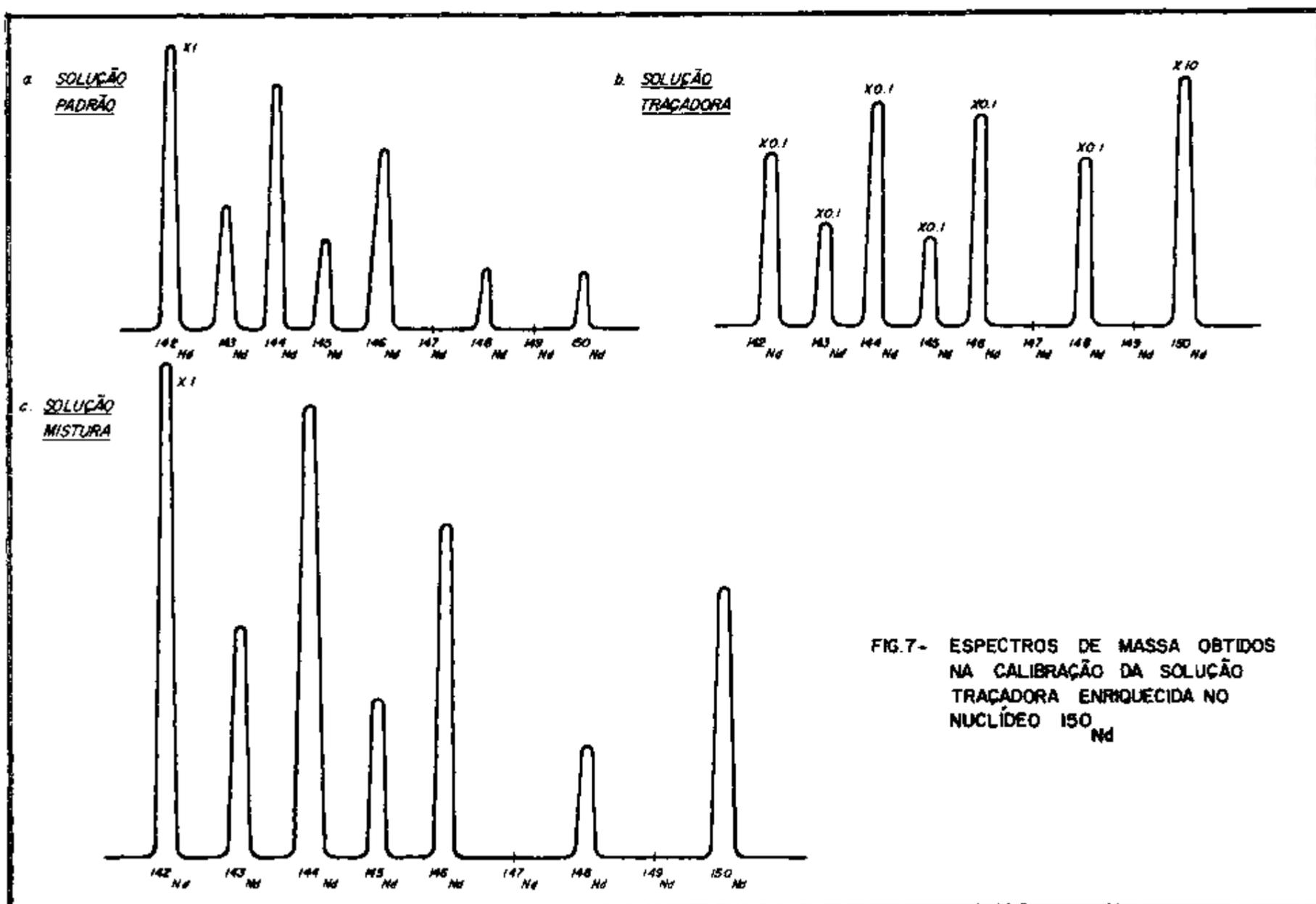


FIG.7- ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS  
 NA CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO  
 TRAÇADORA ENRIQUECIDA NO  
 NUCLÍDEO 150  
 Nd

cida no nuclídeo  $^{233}\text{U}$  e  $^{242}\text{Pu}$  (solução D2). Em seguida transferiu-se as soluções para caixa de luvas 2 a fim de realizar-se os procedimentos químicos necessários ao estabelecimento de uma identidade química entre os isotópos de urânio, plutônio e neodímio e sua separação e purificação em diferentes frações como descrito na seção 2.6. (Apêndice II).

Após evaporação das frações purificadas a fração contendo o neodímio foi queimada a  $500^{\circ}\text{C}$  a fim de eliminar-se a fase orgânica da molécula. As frações contendo urânio, plutônio e neodímio foram então armazenadas em tubos de ensaio e transferidas em caixas de transporte seladas para caixa de luvas 3 onde após redissolução em  $\text{HNO}_3$  0,05 M foram depositadas em arranjos de filamentos duplos de rênio e estes adaptados na unidade de encaixe da fonte de íons. Finalmente os arranjos com filamentos foram levados em caixas de transporte seladas a caixa de luvas 4 para a posterior análise isotópica.

Nas frações contendo urânio são determinadas as razões isotópicas  $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  e  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Para fração que se origina da solução mistura a razão de interesse para os cálculos é  $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Para fração contendo plutônio na solução amostra são determinadas as razões  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  e  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , na fração proveniente da solução mistura é determinada a razão  $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ . Para a fração contendo neodímio proveniente das soluções amostra e solução mistura as razões de interesse são  $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$  e  $^{142}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ .

Todas as razões isotópicas medidas são corrigidas para o efeito de discriminação de massa do espectrômetro utilizado<sup>(65)</sup>.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1. LABORATÓRIO DE QUÍMICA QUENTE

O Laboratório de Química Quente da Área de Processo Especiais entrou em funcionamento em outubro de 1981, após um ano de testes com amostras simuladas. Desde então tem sido utilizado pelo Grupo de Espectrometria de Massa para manipulação de amostras de combustíveis nucleares irradiados. (Projeto IDA-80).

#### 2. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Devido as peculiaridades no comportamento químico dos actínídeos e lantanídeos, um procedimento mais apropriado seria dispor de mais de uma amostra do combustível nuclear irradiado possibilitando dessa maneira a obtenção de urânio/plutônio e neodímio em amostras separadas. Neste trabalho devido a reduzida quantidade de amostra disponível isto não foi possível.

Como descrito na seção 2.6 o método de separação adotado foi baseado nos trabalhos desenvolvidos por Koch e colaboradores com algumas modificações, já que o esquema de separação utilizado por esse autor prevê apenas a eliminação do excesso de urânio até obter-se uma razão U/Pu =10 analisando-os simultaneamente no espectrometro de massa. No presente trabalho procurou-se obter frações tão puras quanto possível destes elementos para análise isotópica em frascos separados.

A adoção do método proposto exigiu uma calibração prévia das colunas de troca iônica a fim de estabelecer-se as condições experimentais ideais e com auxílio de amostras artificiais observar a eficiência das condições estabelecidas.

##### 2.1 SEPARAÇÃO URÂNIO/PLUTÔNIO

Em primeiro lugar procurou-se determinar o comportamento

de eluição do urânio no sistema adotado, conforme descrito na seção 3.1.

Na Tabela X tem-se os resultados obtidos após lavagem com 8 ml de  $\text{HNO}_3$  8M, volume inicialmente adotado por sugestão de Koch através de comunicação pessoal. A fração 8 ml, embora represente apenas aproximadamente 0.2% da atividade total, apresenta um número de contagens muitas vezes superior a contagem de fundo, o que nos leva a crer na existência ainda de uma grande quantidade de urânio na coluna.

Fez-se então uma segunda série de ensaios procurando-se observar a eluição total do urânio em toda a extensão das etapas de separação. Neste sentido lavou-se a resina, previamente carregada com urânio (solução A), sucessivamente com  $\text{HNO}_3$  8M e  $\text{HNO}_3$  0.35M até obter-se contagens em cada fração a nível de contagem de fundo.

Polos resultados obtidos, Tabela XI, temos que, com a passagem de 10 ml de  $\text{HNO}_3$  8M aproximadamente 95.65% de todo urânio inicialmente presente é eliminado, sendo os 4.35% restantes eluídos nas primeiras frações de lavagem com  $\text{HNO}_3$  0.35M. Este aumento na eluição do urânio com a mudança da acidez já era esperado devido a menor afinidade apresentada pelos nitratos complexos de urânio à resina em meio  $\text{HNO}_3$  0.35M em comparação ao  $\text{HNO}_3$  8M.

A influência de urânio na fração plutônio foi medida através da análise por espectrometria alfa das frações de lavagem, utilizando-se da solução simulada E ( $^{233}\text{U}/^{242}\text{Pu} = 100$ ).

Os resultados obtidos, Tabela XII, basearam-se nas atividades medidas somente nas regiões correspondentes as energias alfa 4.824 Mev do  $^{233}\text{U}$  e 4.901 Mev do  $^{242}\text{Pu}$ . Pode-se observar que desprezando-se as duas primeiras frações de lavagem com  $\text{HNO}_3$  0.35M pelo menos aproximadamente 85% do plutônio pode ser recuperado livre de interferente.

Os resultados obtidos anteriormente sugeriram a adoção dos seguintes critérios:

- Eluição do excesso de urânio e produtos de fissão lavando-se a coluna com 8 ml de  $\text{HNO}_3$  8M.
- Utilização dos dois mililitros subsequentes para análise de urânio.
- Desprezar os dois primeiros mililitros de lavagem com  $\text{HNO}_3$  0.35M, adotando-se as frações subsequentes para análise isotópica do plutônio.

TABELA X - CALIBRAÇÃO DA COLUNA COM RESINA BIO-RAD AG 1 x 8 200-400 MESH  
 A) COMPORTAMENTO DE ELUIÇÃO DO URÂNIO

FRAÇÃO	CONTAGENS	ATIVIDADE PORCENTUAL RELATIVA	ATIVIDADE PORCENTUAL ACUMULADA
WASTE	66653	1.918	
1	38863	1.118	3.036
2	274708	7.902	10.938
3	1532482	44.087	55.025
4	1065326	30.648	85.673
5	315669	9.081	94.754
6	140221	4.034	98.789
7	33093	0.952	99.740
8	8996	0.258	
BACKGROUND = 300 Contagens			

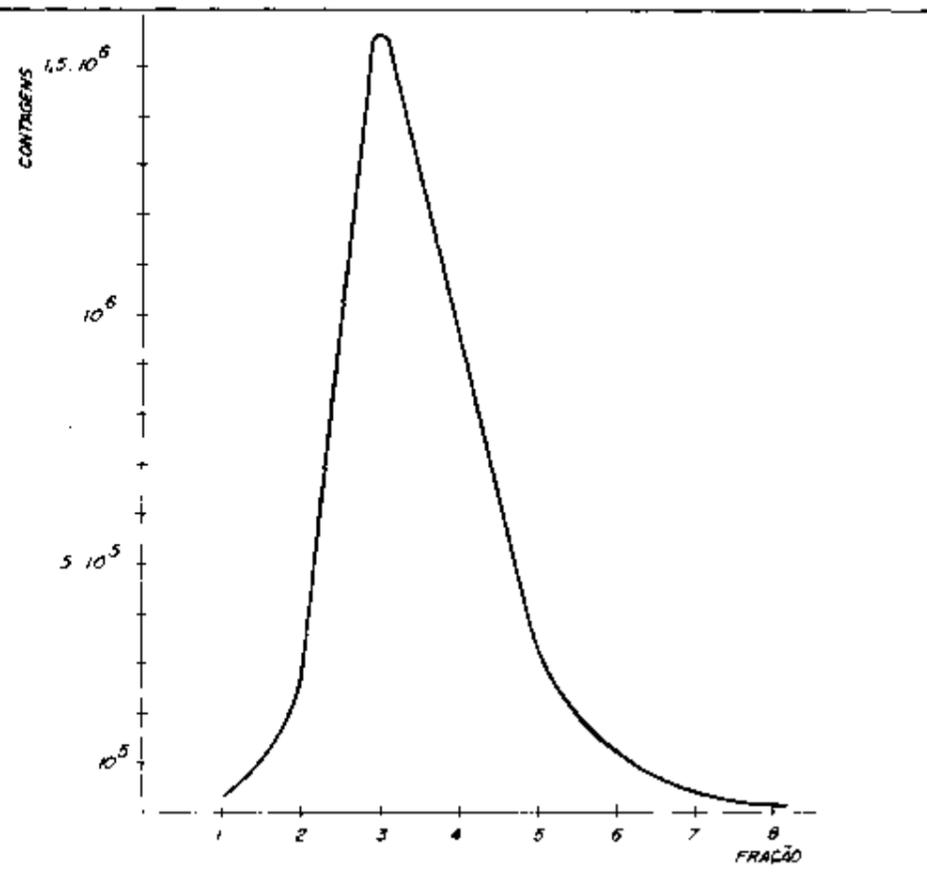


TABELA XI - CALIBRAÇÃO DA COLUNA COM RESINA BIO-RAD AG 1 x 8 200-400 MESH  
 B) ELUIÇÃO DO URÂNIO EM TODA A EXTENSÃO DAS ETAPAS DE SEPARAÇÃO

FRAÇÃO	CONTAGENS	ATIVIDADE % RELATIVA	ATIVIDADE % ACUMULADA
WASTE	8542	1.813	
Fração com HNO <sub>3</sub> 8N(ml)			
1	45686	0.970	2.783
2	311005	6.60	9.383
3	1877027	39.850	49.233
4	1553337	32.98	82.213
5	393398	8.35	90.563
6	184171	3.91	94.433
7	45335	0.96	95.433
8	9346	0.198	95.631
9	1777	0.037	95.676
10	370	0.0078	95.684
Fração com HNO <sub>3</sub> 0.35N(ml)			
1	147245	3.126	98.810
2	55457	1.177	99.987
3	326	0.0069	
BACKGROUND = 295 Contagens			

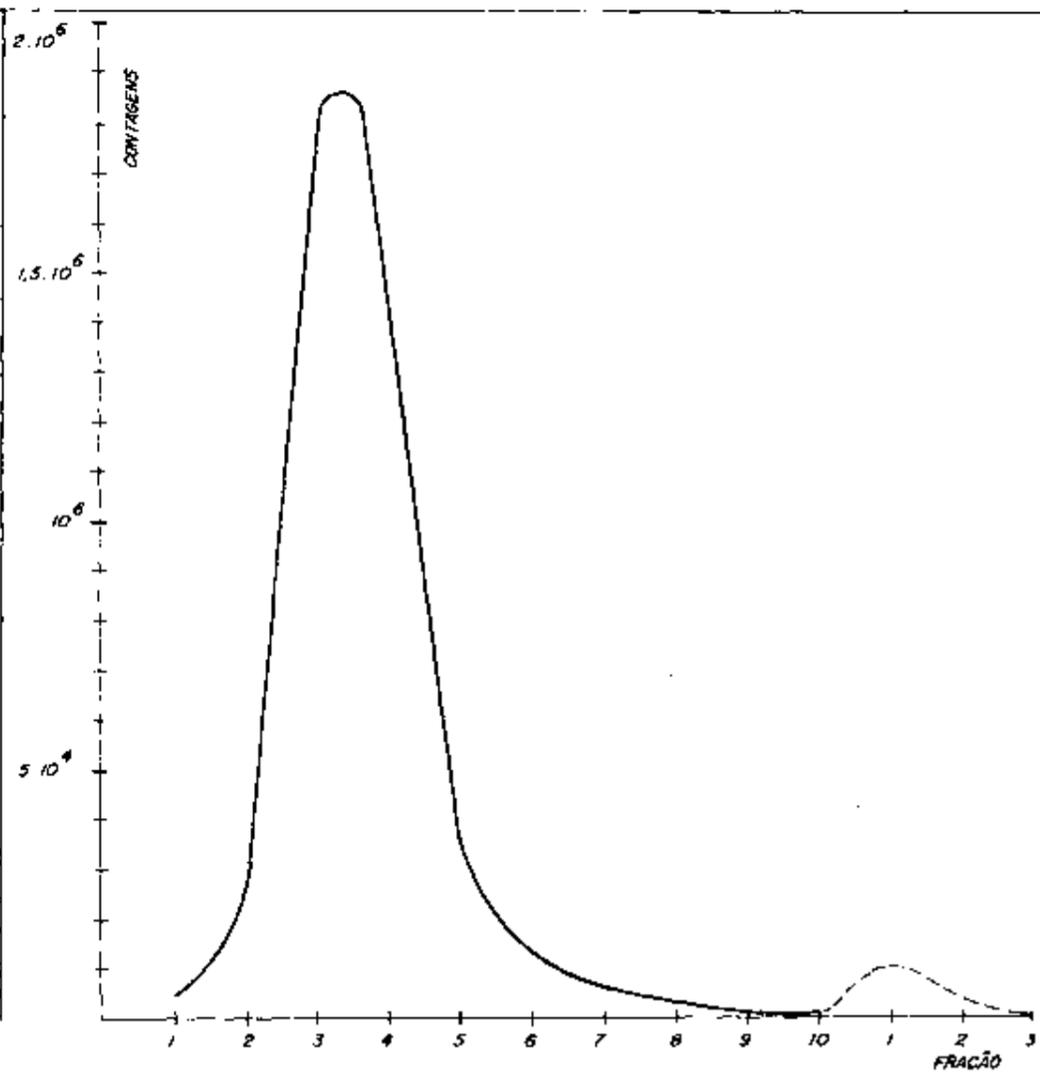
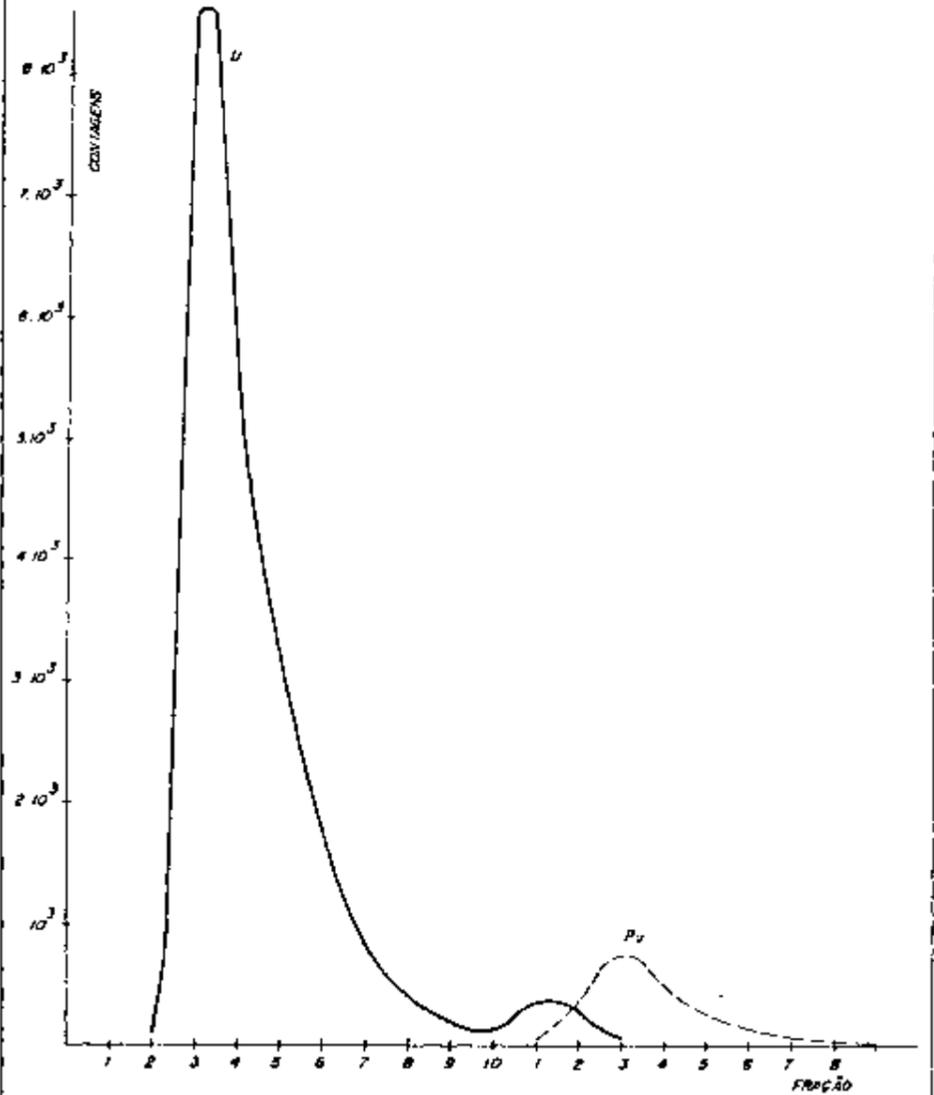


TABELA XII - CALIBRAÇÃO DA COLUNA CARREGADA COM RESINA BIO-RAD AG 1 x 8 200 A 400 MESH  
C) INFLUÊNCIA DO URÂNIO NA FRAÇÃO PLUTÔNIO

FRAÇÃO ml HNO <sub>3</sub> 5N	CONTAGEM CANAL U	ATIVIDADE % RELATIVA	ATIVIDADE % ACUMULADA	CONTAGEM CANAL Pu	ATIVIDADE % RELATIVA	ATIVIDADE % ACUMULADA
WASTE	-					
1	-					
2	31	0.147				
3	8368	39.666	39.813			
4	5353	25.374	65.188			
5	3184	15.093	80.281			
6	2520	11.945	92.226			
7	725	3.437	95.663			
8	189	0.882	96.544			
9	98	0.465	97.009			
10	32	0.152	97.161			
ml HNO <sub>3</sub> 0.35N						
1	344	1.631	98.791	43	1.673	
2	236	1.119	99.910	352	13.696	15.639
3	19	0.090		757	29.455	44.824
4				493	19.183	64.007
5				402	15.642	79.649
6				240	9.539	88.988
7				168	6.537	95.525
8				115	4.475	

BACKGROUND = 30 Contagens



Este esquema de separação mostrou-se bastante satisfatório desde que não foram observadas interferências isobáricas nas análises isotópicas por espectrometria de massa. Pode-se, entretanto tentar uma maior recuperação de plutônio fazendo-se após recolhimento da fração urânio, uma eliminação gradual do urânio remanescente através da variação da concentração de  $\text{HNO}_3$  até 3M. A esta acidez o plutônio encontra-se ainda fortemente retido pela resina enquanto que o urânio tem seu coeficiente de distribuição ( $K_d = \text{retido/eluído}$ ) reduzido a metade.

## 2.2 SEPARAÇÃO DO NEODÍMIO

A principal dificuldade na utilização do  $^{148}\text{Nd}$  na determinação da queima consiste na similaridade de comportamento químico deste elemento com relação as demais terras raras presentes no combustível irradiado e como impurezas nos reagentes utilizados, aumentando conseqüentemente a complexidade nos procedimentos de separação necessários à obtenção de amostras com pureza suficiente de modo a permitir medidas com boa precisão.

Como descrito na seção 2.6 a eluição do neodímio pode ser monitorada pela eluição do amerício através da medida da atividade de alfa do nuclídeo  $^{241}\text{Am}$ . Assim sendo, calibrou-se a coluna carregada com resina catiônica Dowex 50W, através da eluição deste nuclídeo no sistema adotado.

Os resultados obtidos, Tabela XIII, indicaram a adoção da fração 3.6 ml de  $\alpha$ -HIBA como ponto de partida para o recolhimento das alíquotas para análise do neodímio. Entretanto, análises isotópicas desta fração em amostras simuladas, solução E, apresentaram uma maior abundância de cério sugerindo uma possível superposição das curvas de eluição destes elementos. Fez-se então uma análise isotópica das demais frações até estabelecer-se o volume de ácido  $\alpha$ -HIBA que apresentasse uma menor presença de contaminantes. Os resultados obtidos sugeriram a curva de eluição da figura 8, adotando-se o intervalo de eluição entre 2.6 e 3.2 ml de  $\alpha$ -HIBA para análise do neodímio.

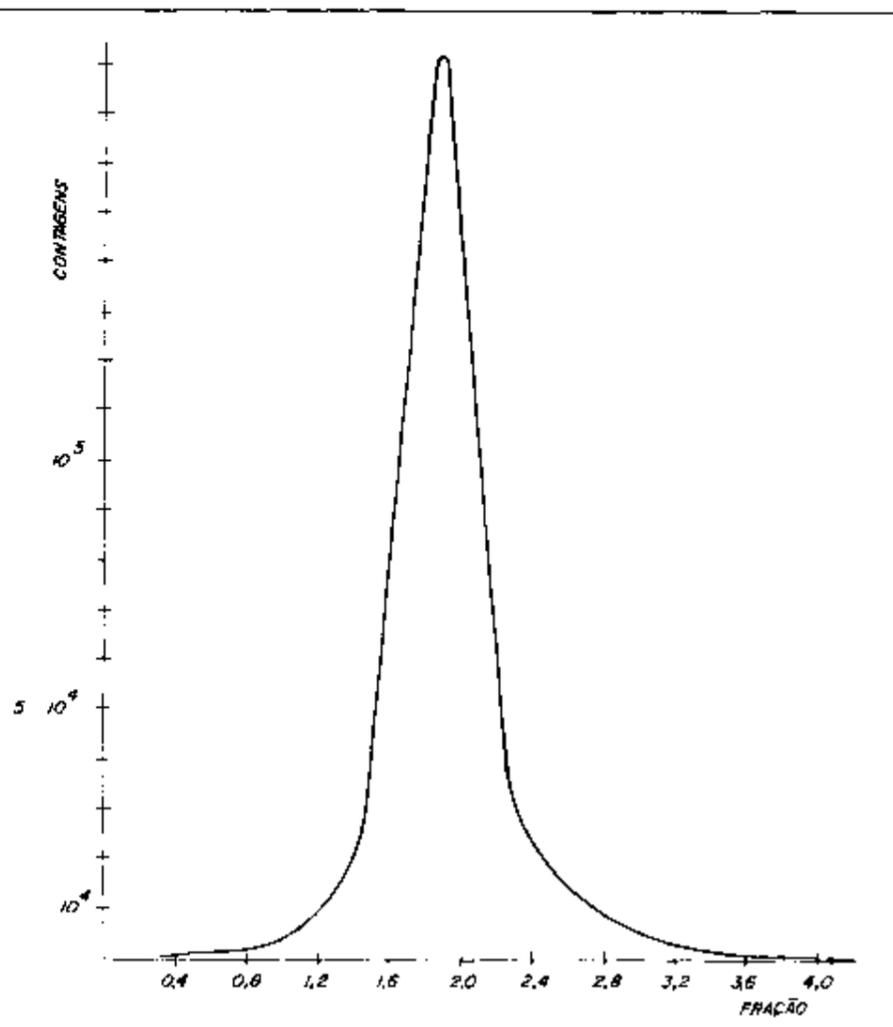
A fração escolhida ainda assim apresentou grandes quantidades de cério que embora tenha sido eliminado pelo espectrômetro de massa<sup>(78)</sup> exigiu procedimentos de análise excessivamente longos e incompatíveis a trabalhos de rotina.

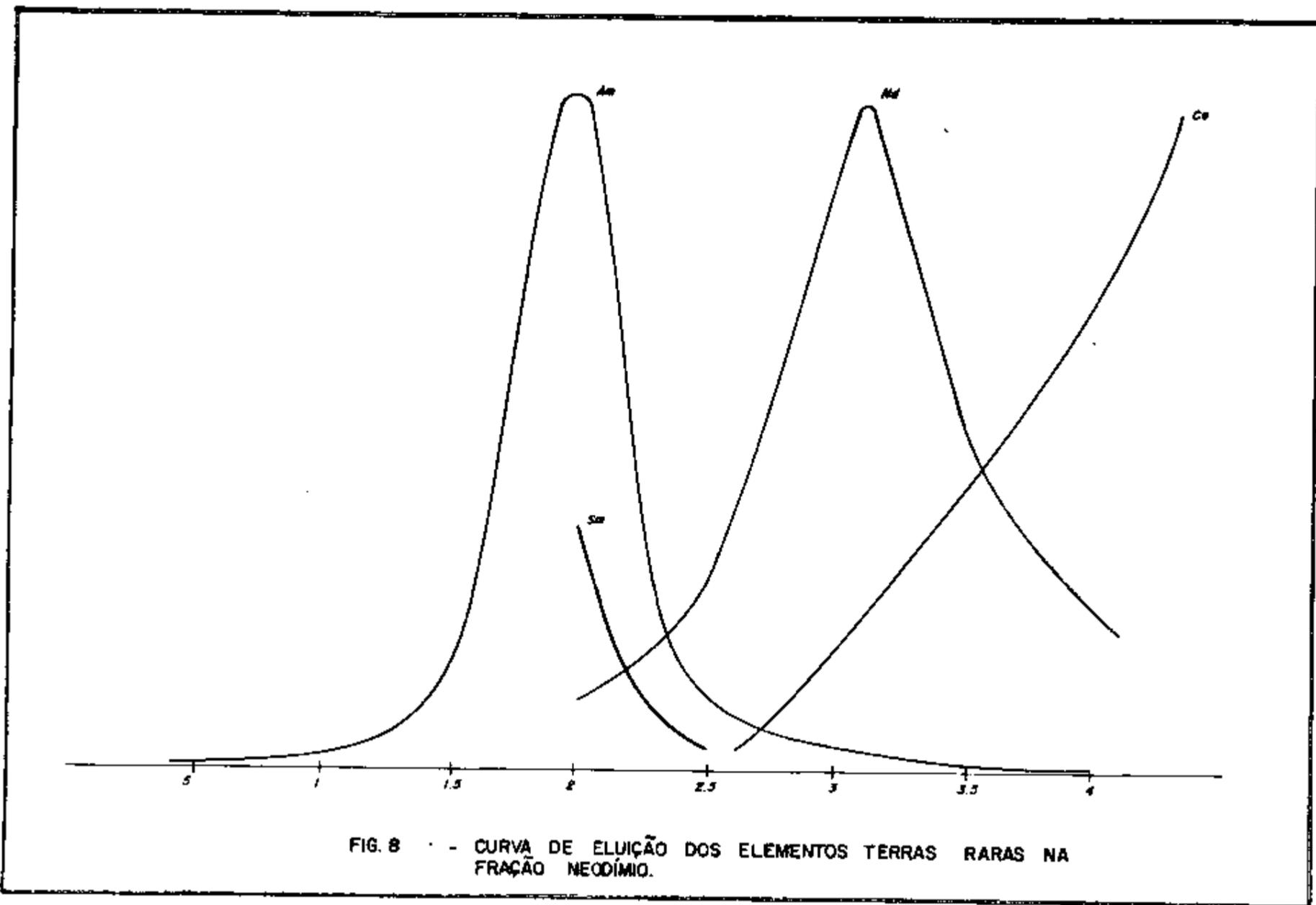
Melhores separações poderiam ser conseguidas se tivesse

TABELA XIII - CALIBRAÇÃO DA COLUNA COM RESINA DOWEX 50W  
 A) CURVA DE ELUIÇÃO DO <sup>241</sup>Am

FRAÇÃO	CONTAGENS	ATIVIDADE % RELATIVA	ATIVIDADE % ACUMULADA
WASTE	43	0.014	
0.4	98	0.030	0.044
0.8	180	0.059	0.103
1.2	5679	1.849	1.952
1.6	71469	23.274	25.226
2.0	191184	62.260	87.486
2.4	24596	8.010	95.496
2.8	9823	3.199	98.695
3.2	3102	1.010	99.705
3.6	789	0.257	99.962
4.0	117	0.038	

BACKGROUND = 38 Contagens/IK





havido a possibilidade de levantar a curva de eluição do neodímio no sistema adotado através de um traçador radioativo de um isótopo deste elemento ( $^{147}\text{Nd}$  por exemplo<sup>(87)</sup>). A curva de eluição proposta em nosso trabalho foi levantada basicamente a partir de dados obtidos por análise das frações por espectrometria de massa o que não oferece boa precisão para este fim.

Foram observadas também durante a análise das frações do neodímio quantidades consideráveis de urânio no filamento. A presença deste elemento traz o inconveniente de aumentar desnecessariamente o nível de contaminação da fonte de íons do espectrômetro de massa. Deste modo será necessário em futuras análises uma separação prévia deste elemento das frações contendo os produtos de fissão antes das etapas de separação e análise do neodímio. Isto pode ser conseguido facilmente através da eluição destas frações em colunas carregadas com resina aniônica forte em meio HCl 10M<sup>(53)</sup>.

### 3. ANÁLISES ISOTÓPICAS

Nas análises isotópicas por espectrometria de massa utilizaram-se arranjos de filamentos duplos de rênio. O uso do rênio permitiu um controle mais rígido dos fatores que afetam a reprodutibilidade das condições de ionização através da utilização da emissão de íons  $^+\text{Re}$  como monitores de corrente iônica.

A utilização do sistema automático de varredura e processamento "Spectrosystem SS 106 TH" nas medidas das razões isotópicas permitiu uma precisão de até 0.1% não sendo adotado nenhum critério estatístico para eliminação de dados. Os resultados das razões isotópicas apresentados neste trabalho são valores médios de 10 varreduras nas regiões de massa dos elementos de interesse.

Na determinação do termo de discriminação de massa para correção das razões isotópicas nas análises de neodímio adotou-se como referência a razão  $^{142}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ .

O neodímio possui sete diferentes possibilidades para escolha de uma razão de referência, e não há até o momento um consenso entre os pesquisadores de qual a melhor razão a ser utilizada<sup>(19)</sup>. As razões isotópicas mais comumente usadas são  $^{142}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$  e  $^{142}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$  do padrão de neodímio natural, assumindo como reais os valores 1.570, 1.385 e 4.824 respectivamente.

Pela Tabela XIV verificamos que dentro da precisão exigida pe

TABELA XIV - FATORES DE CORREÇÃO PARA DISCRIMINAÇÃO DE MASSA  
PARA RAZÕES ISOTÓPICAS MEDIDAS EM NEODÍMIO

RAZÃO ISOTÓPICA	F A T O R C O R R E Ç Ã O			DESVIOS ENTRE OS FATORES DE CORREÇÃO
	$^{142}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$	$^{142}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$	
$^{142}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	0.965336	0.961683	0.960980	0.002339
$^{143}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	0.971143	0.968073	0.967424	0.001986
$^{144}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	0.975977	0.974473	0.974010	0.001028
$^{145}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	0.982721	0.980862	0.980506	0.001189
$^{146}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	0.988492	0.987247	0.987007	0.000797
$^{150}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$	1.012128	1.012734	1.014006	0.000958

lo método não existem diferenças significativas na utilização de uma ou outra razão específica. Deste modo a escolha recaiu sobre a razão  $^{142}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$  como sugerido por De Regge (19).

As condições de análise dos elementos de interesse para espectrometria de massa foram estabelecidas previamente analisando-se soluções padrões.

Na Tabela XV encontram-se os resultados obtidos durante a análise isotópica das soluções enriquecidas nos nuclídeos  $^{233}\text{U}$  e  $^{242}\text{Pu}$  preparadas a partir das amostras adquiridas do *Commissariat de La Energie Atomique*, França e utilizadas neste trabalho como traçadores isotópicos. Os valores das abundâncias isotópicas fornecidos pelos certificados que as acompanhavam apresentavam uma precisão de apenas 1% sem os respectivos desvios padrões. A solução enriquecida no nuclídeo  $^{242}\text{Pu}$  apresentou quantidades significativas de impurezas principalmente na região de massa 237, a níveis incompatíveis a uma solução traçadora. Os valores das abundâncias isotópicas encontrados neste trabalho diferiram bastante dos valores tabelados.

Devido as restrições internacionais impostas à aquisição destes materiais foi-nos impossível adquiri-los de fontes mais confiáveis.

A análise isotópica da solução enriquecida no nuclídeo  $^{150}\text{Nd}$ , preparada a partir da amostra fornecida pelo *Oak Ridge National Laboratory* e utilizada neste trabalho como traçador isotópico apresentou resultados compatíveis aos valores presentes no certificado que a acompanhava (Tabela XVI).

As análises isotópicas das soluções enriquecidas nos nuclídeos  $^{238}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ , padrões isotópicos fornecidos pelo N.B.S., apresentaram também valores próximos aos valores tabelados (Tabela XVII).

As frações provenientes das etapas de separação durante a análise das amostras simuladas apresentaram espectros característicos para urânio e plutônio (figuras 5B e 6B respectivamente), sem interferência isobárica.

A fração correspondente ao neodímio apresentou grandes quantidades de bário e cério que foram eliminadas no próprio espectro de massa após degaseificação.

A análise isotópica das frações de urânio e plutônio provenientes das etapas de separação quando da análise do combustível nuclear irradiado, também não apresentaram interferências isobáricas (figuras 9 e 10 respectivamente).

TABELA XV - ANÁLISE ISOTÓPICA DOS TRAÇADORES ISOTÓPICOS ENRIQUECIDOS NOS NUCLÍDEOS  $^{233}\text{U}$  E  $^{242}\text{Pu}$   
 FORNECIDOS PELO COMMISSARIAT DE LA ENERGIE ATOMIC (FRANÇA)

P O R C E N T A G E M A T Ô M I C A										
	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
VALOR	99.367	0.525			0.108	1.041	0.636	8.484	2.077	87.764
MEDIDO	$\pm 0.006$	$\pm 0.005$			$\pm 0.002$	$\pm 0.003$	$\pm 0.005$	$\pm 0.026$	$\pm 0.007$	$\pm 0.269$
VALOR*	99.44	0.52	0.016	-	0.018	1.06	0.24	8.67	2.43	87.60
TABELADO										

\* Não foram fornecidos os erros associados.

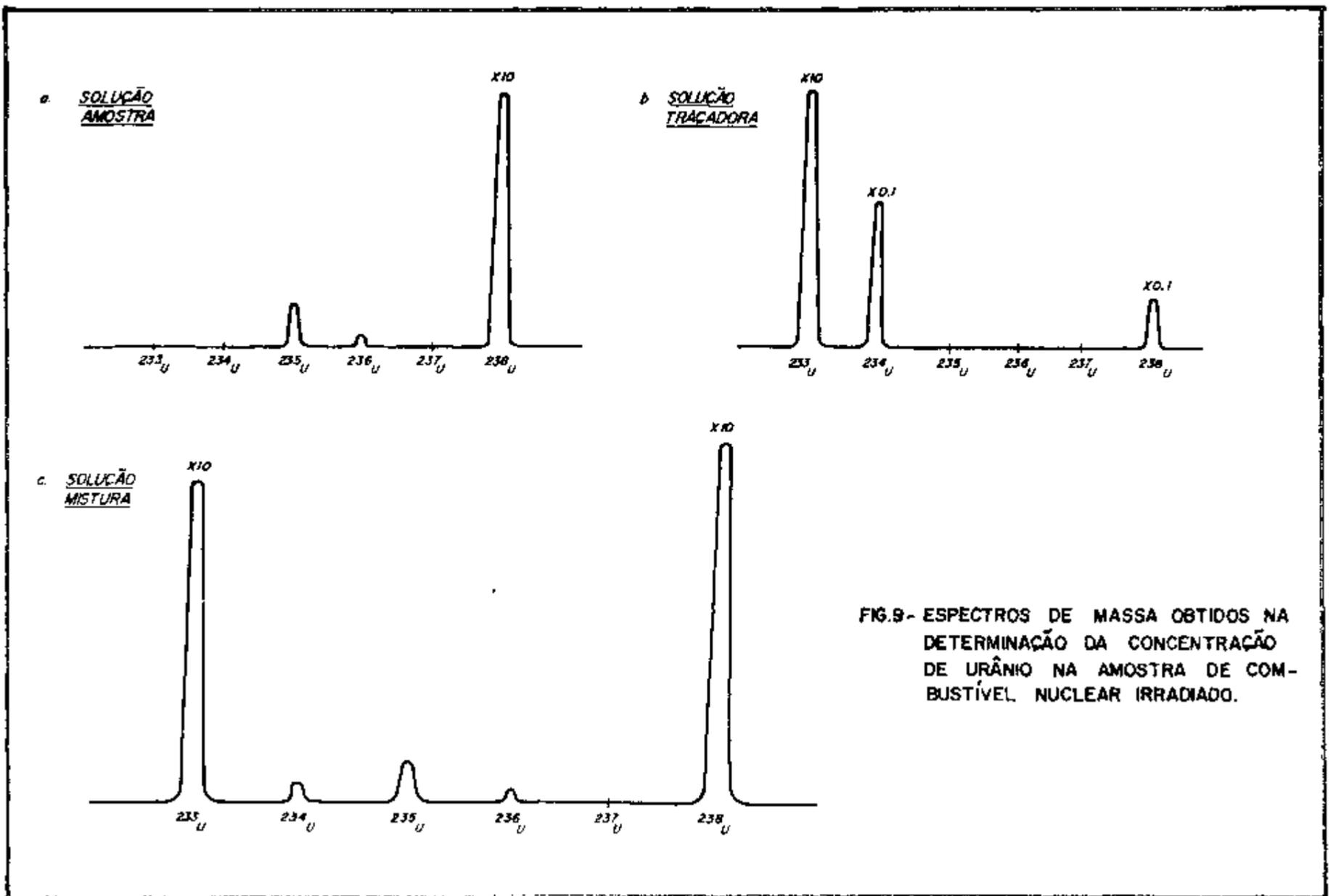
TABELA XVI - ANÁLISE ISOTÓPICA DA SOLUÇÃO TRACADORA ENRIQUECIDA NO NUCLÍDIO  $^{150}\text{Nd}$   
 FORNECIDO PELO OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY

P O R C E N T A G E M   A T Ô M I C A							
	$^{142}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}$
VALOR	0.770	0.390	0.876	0.345	0.835	0.657	99.123
MEDIDO	±0.006	±0.006	±0.007	±0.006	±0.006	±0.003	±0.543
VALOR	0.770	0.39	0.88	0.34	0.84	0.66	96.13
TABELADO	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.05

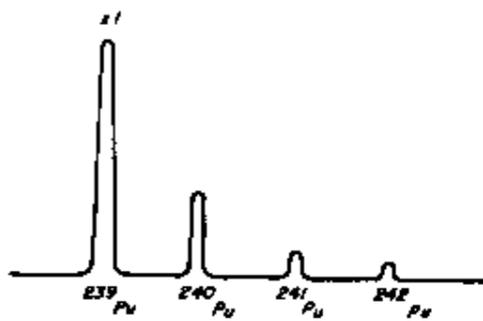
TABELA XVII - ANÁLISE ISOTÓPICA DOS PADRÕES ISOTÓPICOS ENRIQUECIDOS NOS NUCLÍDEOS  $^{238}\text{U}$  E  $^{239}\text{Pu}$   
 FORNECIDOS PELO NATIONAL BUREAU OF STANDARDS

P O R C E N T A G E M   A T Ô M I C A										
	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
VALOR MEDIDO			0.714 ±0.004	-	99.285 ± 0.004	-	91.718 ± 1.15	7.946 ±0.096	0.302 ±0.004	0.035 ±0.0003
VALOR TABELADO			0.721* ±0.005		99.278 ± 0.008	0.1023 ±0.011	91.574 ± 0.010	7.9065 ±0.01	0.468 ±0.001	0.033 ±0.0003

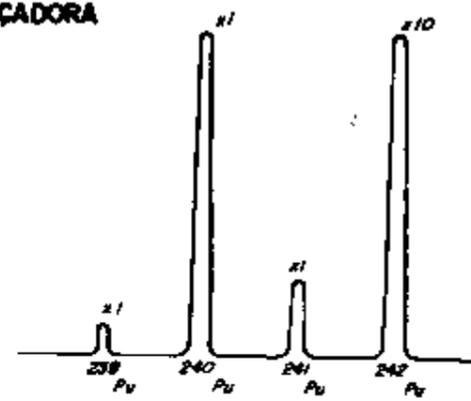
\* Medido por Moraes<sup>(65)</sup>.



SOLUÇÃO  
A. AMOSTRA



SOLUÇÃO  
B. TRAÇADORA



SOLUÇÃO  
C. MISTURA

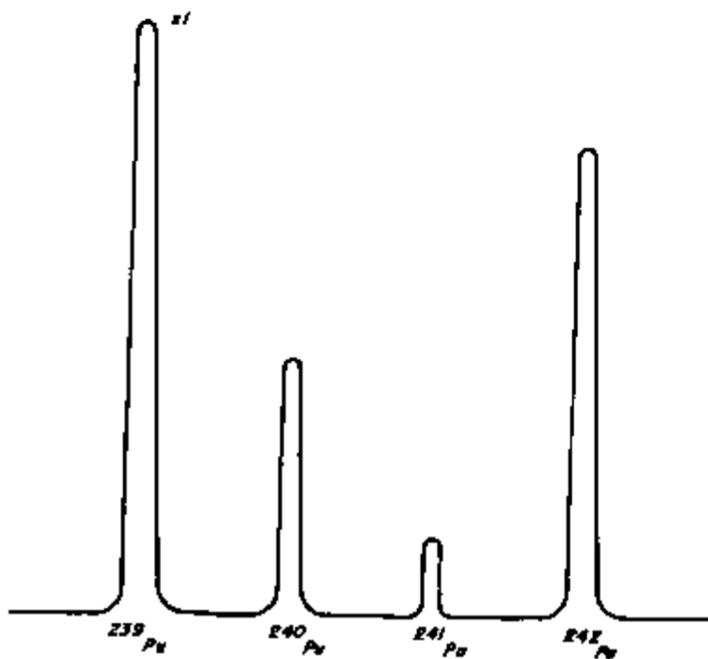


FIG 10 - ESPECTROS DE MASSA OBITIDOS  
NA DETERMINAÇÃO DA CONCEN-  
TRAÇÃO DE Pu NA AMOSTRA  
DE COMBUSTIVEL NUCLEAR IRRADIADO.

A fração neodímio apresentou uma intensidade iônica na região de massa 142. Já que praticamente nenhum  $^{142}\text{Nd}$  é formado durante a fissão, atribuiu-se a estes íons a contaminação de neodímio natural (que foi corrigido pela equação 2.2.3) e a presença de cério através do nuclídeo  $^{142}\text{Ce}$ .

O cério, assim como o samário formados na fissão, irão interferir isobaricamente na medida da razão  $^{142}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$ . Assim sendo, monitorou-se as regiões de massa 140, 147 e 149. A ausência de intensidades iônicas nas regiões de massas 147 e 149 eliminou a possibilidade de presença do samário. A monitoração da região de massa 140 apresentou grande intensidade iônica. Como nenhum outro isótopo de massa 140 possui meia vida suficientemente longa para estar presente no combustível nuclear irradiado após alguns meses de resfriamento, concluiu-se ser este pico pertencente ao cério cuja eliminação, da mesma forma como feito para as amostras simuladas, foi feita no espectrômetro de massa após desgaseificação.

#### 4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO, PLUTÔNIO E NEODÍMIO NO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

Para o cálculo da concentração de urânio e plutônio, conhecendo-se as razões isotópicas, procede-se inicialmente o cálculo das frações atômicas dos nuclídeos  $^{238}\text{U}$  ( $F_{238}^{\text{CN}}$ ) e  $^{239}\text{Pu}$  ( $F_{239}^{\text{CN}}$ ) no combustível nuclear, equação 2.4.2.

Conhecidas as frações atômicas destes nuclídeos, o número de átomos de  $^{233}\text{U}$  ( $C_{233}^{\text{T}}$ ) e  $^{239}\text{Pu}$  ( $C_{239}^{\text{T}}$ ) na solução traçadora adicionada ao combustível, a massa das alíquotas das soluções amostra ( $M_A$ ) e solução traçadora ( $M_T$ ), pode-se determinar pela equação 2.4.1 o número de átomos de urânio ( $[U]$ ) e plutônio ( $[Pu]$ ) na amostra de combustível nuclear irradiado tendo-se que:

$$[Pu] = (5.120253 \pm 0.043239) \times 10^{15} \text{ átomos/grama de solução}$$

$$[U] = (7.729000 \pm 0.042758) \times 10^{17} \text{ átomos/grama de solução}$$

Nas Tabelas XVIII e XIX tem-se os dados obtidos nesta etapa e nas figuras 9 e 10 uma representação dos espectros de massa medidos.

O número de átomos do nuclídeo  $^{148}\text{Nd}$  na amostra de combustível nuclear irradiado ( $N_{148}^{\text{CN}}$ ) foi obtida através da equação 2.2.5 corrigindo-se a razão  $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$  pelas equações 2.2.3 e 2.2.4 seção

TABELA XVIII - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO  
NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR

ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO DE URÂNIO						
	PORCENTAGEM ATÔMICA					
	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	
	TRAÇADORA	99.370 $\pm 0.006$	0.521 $\pm 0.005$			
AMOSTRA			1.067 $\pm 0.003$	0.326 $\pm 0.001$	98.608 $\pm 0.004$	
MISTURA	46.868 $\pm 0.061$	0.253 $\pm 0.004$	0.567 $\pm 0.002$	0.177 $\pm 0.005$	52.135 $\pm 0.074$	
$M_t$ (g)	$M_p$ (g)	$F_{238}^{\text{CN}}$	$A_{8/3}$	$T_{8/3}$	$M_{8/3}$	(U) $\times 10^{17}$ átomos/g solução
0.14611	1.30748	0.9861	-	0.001085 $2 \times 10^{-5}$	1.112391 $6 \times 10^{-4}$	7.729003 0.042758

TABELA XIX - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PLUTÔNIO NA  
AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO DE PLUTÔNIO						
SOLUÇÃO	PORCENTAGEM ATÔMICA					
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	
TRAÇADORA	1.041 $\pm 0.03$	0.636 $\pm 0.005$	8.484 $\pm 0.026$	2.077 $\pm 0.007$	87.764 $\pm 0.269$	
AMOSTRA	-	65.036 $\pm 0.078$	23.597 $\pm 0.034$	7.597 $\pm 0.012$	3.769 $\pm 0.009$	
MISTURA	-	42.558 $\pm 0.026$	18.461 $\pm 0.012$	5.651 $\pm 0.005$	33.331 $\pm 0.020$	
$M_t$ (g)	$M_A$ (g)	$F_{239}^A$	$T_{239/242}$	$A_{239/242}$	$M_{239/242}$	(Pu) $\times 10^{15}$ átomos/g solução
0.14611	1.30748	0.65036	0.007244 $\pm 5.1 \times 10^{-5}$	17.254707 $\pm 0.35861$	1.276834 $\pm 7.2 \times 10^{-3}$	5.120253 $\pm 0.043238$

2.2. Na Tabela XX são apresentados os resultados obtidos, onde:

$$N_{CN}^{48} = (2.867947 \pm 0.0406655) \times 10^{14} \text{ átomos/grama de solução}$$

na figura 11 tem-se uma representação dos espectros de massa obtidos nesta etapa.

## 5. DETERMINAÇÃO DA QUEIMA SOFRIDA PELO COMBUSTÍVEL

Conhecida a concentração do nuclídeo  $^{148}\text{Nd}$  no combustível nuclear irradiado ( $N_{48}^{CN}$ ) e assumindo o valor de  $1.69 \pm 0.01^{(58)}$  para seu rendimento de fissão para nêutrons térmicos, em relação ao nuclídeo  $^{235}\text{U}$  calculou-se, pela equação 2.2.1, o número de fissões sofridas pelo combustível (NF), tendo-se que:

$$NF = (1.697009 \pm 0.026076) \times 10^{16} \text{ fissões/grama de solução}$$

Conhecido o número de fissões e as concentrações de urânio e plutônio no combustível, calculou-se a porcentagem de átomos fissionados (PF) através da equação 2.2.3, que foi de :

$$PF = (2.181 \pm 0.035)\%$$

A porcentagem de átomos fissionados pode ser relacionada com a energia térmica dispendida pelo combustível (ET) em Gdw/ton pela expressão: <sup>(5)</sup>

$$ET = (9.6 \pm 0.3) \times 10^3 \times PF \quad (\text{Eq. 5.1})$$

obtendo-se o valor de

$$ET = (20.937 \pm 0.739) \text{ Gwd/ton}$$

TABELA XX - DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO NUCLÍDIO  
 $^{148}\text{Nd}$  NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR  
IRRADIADO

ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO NEODÍMIO							
	PORCENTAGEM ATÔMICA						
	$^{142}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}$
TRAÇADORA	0.770 ±0,006	0.390 ±0,006	0.876 ±0,007	0.345 ±0,006	0.835 ±0,006	0.657 ±0,003	96.123 ±0,543
AMOSTRA	0.627 ±0,023	21.294 ±0,055	31.360 ±0,079	17.141 ±0,073	16.381 ±0,072	8.949 ±0,042	4.247 ±0,006
MISTURA	3.357 ±0,09	19.270 ±0,030	28.388 ±0,067	15.316 ±0,03	14.704 ±0,02	7.878 ±0,011	11.080 ±0,011
$M_t$ (g)	$M_a$ (g)	$T_{08}$	$A_{80}$	$M_{80}$	$M_{80}^C$	$E_{80}$	$N_{48}^{CN} \times 10^{14}$ átomos/g solução
0.01164	1.30748	146.046134 0.472905	2.107118 $3 \times 10^{-4}$	0.711008 $7.4 \times 10^{-4}$	1.057966 $1.263 \times 10^{-2}$	0.466960 $5.230 \times 10^{-3}$	2.867947 ± 0.040668

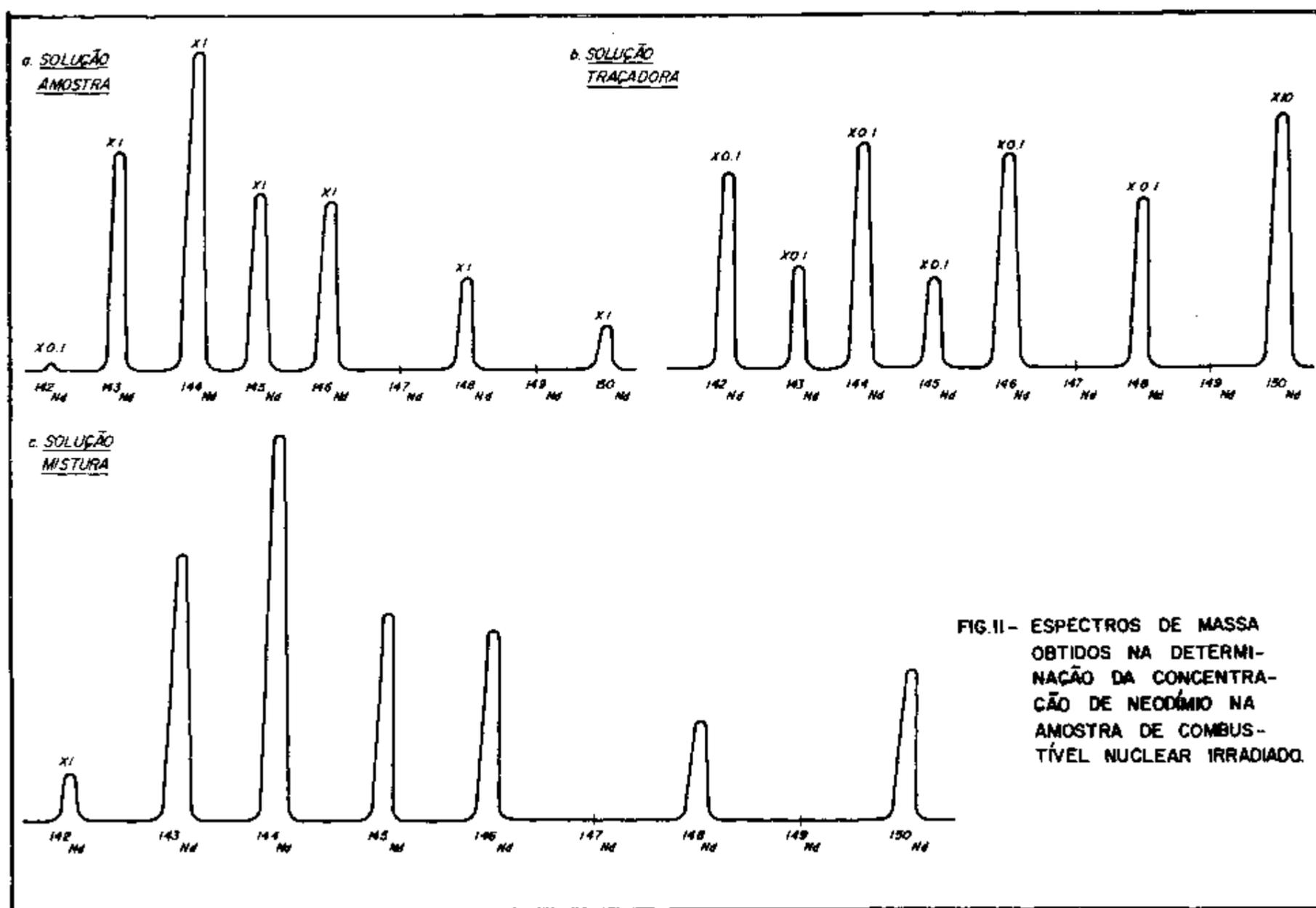


FIG.II- ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.

## CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

Considerando-se que a amostra de combustível nuclear irradiado não dispunha de informações precisas quanto ao seu enriquecimento inicial e origem, e disponível em pequena quantidade, permitindo-nos apenas uma determinação da queima, não nos foi possível avaliar o grau de precisão e exatidão dos resultados obtidos no presente trabalho. Entretanto, os erros associados a cada etapa do método, Tabela XXI, estão perfeitamente de acordo com os valores presentes na literatura<sup>(30)</sup>.

O valor obtido para a razão entre as concentrações de urânio e plutônio na amostra de combustível nuclear irradiado ( $[U]/[Pu] = 151$ ), não está completamente de acordo com aquele sugerido por Koch ( $[U]/[Pu] = 130$ ) através de comunicação pessoal. Esta diferença provavelmente deve-se ao fato de ter sido utilizado, na determinação da concentração de plutônio na amostra, pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica, traçador isotópico enriquecido em  $^{242}\text{Pu}$  proveniente do *Commissariat de La Energie Atomique*, França, de qualidade inferior àquela exigida por esta técnica.

Apesar destas dificuldades podemos considerar atingidos os objetivos propostos, tendo em vista que já estão estabelecidos:

- instalações adequadas para manipulação e processamento de materiais combustíveis nucleares irradiados.
- procedimentos de separação química de urânio, plutônio e neodímio nestes materiais.
- procedimentos de análise isotópica por espectrometria de massa de plutônio e neodímio.
- procedimentos de preparo de amostras de urânio e plutônio para análise por espectrometria alfa.

TABELA XXI - VALOR DOS ERROS OBTIDOS EM CADA ETAPA DO MÉTODO

<p>Calibração da Solução Traçadora</p> <p><math>C_{233}^T = 0.12\%</math></p> <p><math>C_{242}^T = 0.83\%</math></p> <p><math>C_{150}^T = 0.40\%</math></p> <p>Determinação da Concentração de Urânio, Plú- nio e de <math>^{148}\text{Nd}</math> no Combustível Nuclear Ir- radiado.</p> <p><math> U  = 0.55\%</math></p> <p><math> Pu  = 0.84\%</math></p> <p><math>\text{Nd}_{48}^{\text{CN}} = 1.42\%</math></p> <p>Número de Fissões</p> <p>NF = 1.55%</p>	<p>Concentração de Átomos Pesados</p> <p>Nat = 0.55%</p> <p>Porcentagem de Átomos Fissionados</p> <p>PF = 1.63%</p> <p>Energia Térmica Liberada Durante a Fissão (GWD/tonn)</p> <p>ET = 3.53%</p>
---	---

## APÊNDICE I

## CORREÇÃO PARA DISCRIMINAÇÃO DE MASSA

Para dois isótopos A e B de massa  $m_A$  e  $m_B$  e concentrações  $C_A$  e  $C_B$  a razão entre as correntes iônicas é dada por: (65)

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{C_A}{C_B} \left( 1 + b \frac{m_B - m_A}{m_A} + f \frac{i_A}{i_B} \right) \quad (\text{Eq. A1})$$

onde:

$$1 + b \frac{m_B - m_A}{m_A} \quad - \text{ termo de discriminação de massa.}$$

$$f \frac{i_A}{i_B} \quad - \text{ termo de não linearidade do sistema de medida da corrente iônica.}$$

$$b \quad - \text{ fator de discriminação de massa.}$$

Cálculo de  $b$

$$b = \frac{M}{\Delta M} \frac{\bar{R}}{R_v} - 1 \quad (\text{Eq. A2})$$

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_j^n R_j \quad e$$

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

onde:  $\bar{R}$  - média das razões de referência medidas nos padrões.  
 $R_v$  - valor real das razões de referência nos padrões.

## APÊNDICE II

### PROCEDIMENTOS DE SEPARAÇÃO

#### II.1 CONDICIONAMENTO DA COLUNA CARREGADA COM RESINA ANIÔNICA FORTE BIO-RAD Ag 1 x 8 200 A 400 MESH

- A. Pesar quantidade de resina, Bio-Rad Ag 1 x 8 200-400 mesh forma clorídrica, suficiente para preencher aproximadamente 6.5 cm de altura na coluna.
- B. Deixar a resina submersa em  $\text{HNO}_3$  8N durante 30 minutos.
- C. Fixar lã de vidro na base da coluna.
- D. Preencher a coluna com a resina.
- E. Acondicionamento da resina com  $\text{HNO}_3$  8N até teste negativo do  $\text{Cl}^-$  com  $\text{AgNO}_3$ .

Vazão da coluna aproximadamente 2 gotas/min.

#### II.2 ETAPAS DE OXIREDUÇÃO

- A. A amostra é seca a  $90^\circ\text{C}$  com fluxo de ar. Se for o caso adicionar traçadores nesta etapa.
- B. Redissolver a amostra em  $\text{HNO}_3$  3M. Agitação 15 segundos.
- C. Adição de 0.5 ml hidroxilamina hidrocloreídrica 2M. Se tiver traçador 1 ml.
- D. Homogeneização (Rotamix) por 1 minuto.
- E. Evaporar elevando a temperatura lentamente até  $80^\circ\text{C}$  por 1 hora, com fluxo de ar.
- F. Resfriar.

- G. Adicionar 1 ml  $\text{HNO}_3$  8N. Agitar 1 minuto.
- H. Aquecer por 1 hora a  $80^\circ\text{C}$  com passagem de ar até secura.
- I. Redissolução em 0.5 ml de  $\text{HNO}_3$  8N. Agitação durante 1 minuto - Rotamix.

### II.3 SEPARAÇÃO QUÍMICA, URÂNIO, PLUTÔNIO E PRODUTOS DE FISSÃO

- A. Eluição da amostra após etapas de oxiredução.
- B. Lavagem da resina com 8 ml de  $\text{HNO}_3$  8N guardando-se o eluído.
- C. Eluição com mais 2 ml de  $\text{HNO}_3$  8N → Fração urânio.
- D. Lavagem da resina com 2 ml de  $\text{HNO}_3$  0.35N desprezando-se esta fração.
- E. Lavagem com 5 ml de  $\text{HNO}_3$  0.35N - Fração Plutônio.
- F. As frações U e Pu são evaporadas e secas a  $80^\circ\text{C}$  com passagem de ar.
- G. Redissolvidas em 50  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  0.05N.
- H. Agitadas durante 1 minuto em Rotamix.
- I. Análise no espectrômetro de massa.

### II.4 CONDICIONAMENTO DA COLUNA COM RESINA CATIONICA FORTE

- A. Fixação de lã de vidro na base da coluna.
- B. Preenchimento da coluna com resina Dowex 50W em meio HCl 6N até altura de aproximadamente 6.5 cm.
- C. Lavagem da resina com 3 ml HCl 10N.
- D. Lavagem da resina com 3 ml de água bidestilada.

- E. Lavagem da resina com 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%.
- F. Lavagem da resina com água bidestilada até obter-se pH= 5.5 no efluente.
- G. Acondicionamento da resina com ácido alfa-hidroxiisobutírico 0.25 m (pH 4.6) até obter-se pH= 4.6 no efluente.

## II.5 SEPARAÇÃO QUÍMICA DO NEODÍMIO DOS DEMAIS PRODUTOS DE FISSÃO

- A. Lavar a resina com 50  $\mu\text{l}$   $\text{HCl}$  0.05N.
- B. Passar pela coluna o eluído do Item II.3.B, previamente evaporado, seco e redissolvido em 1 ml  $\text{HCl}$  0.05N.
- C. Lavar a coluna com 50  $\mu\text{l}$   $\text{HCl}$  0.05M mais 50  $\mu\text{l}$  de água bidestilada - desprezar eluído.
- D. Passa 2.6 ml de  $\alpha$ -HIBA desprezando-se o eluído.
- E. Eluir o neodímio em 1 ml de  $\alpha$ -HIBA.
- F. Fração contendo o neodímio é evaporada até a secura a  $80^\circ\text{C}$ . Observa-se formação de resíduo orgânico de cor branca.
- G. Queima da fase orgânica a  $600^\circ\text{C}$  adicionando-se gotas de  $\text{HNO}_3$  conc.
- H. Após desaparecimento da coloração, o resíduo é redissolvido em 50  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  0.05N.
- I. Agitação durante 1 minuto em Rotamix.
- J. Deposição de 10  $\mu\text{l}$  no filamento.
- K. Análise no espectrômetro de massa.

## APÊNDICE III

CORREÇÃO PARA O DECAIMENTO RADIOATIVO DAS PORCENTAGENS  
DE ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA PARA O PLUTÔNIO PADRÃO NBS 948

O decaimento radioativo é um processo estatístico no qual a probabilidade  $p$  de que um dado átomo decaia em um tempo  $dt$ . In depende da vida anterior deste átomo e não é afetada pelo decaimen to de átomos vizinhos. Podemos escrever que:

$$p = \lambda dt \quad (\text{Eq. III.1})$$

onde  $\lambda$  é a constante de proporcionalidade chamada de constante de decaimento que depende apenas da natureza do radioelemento.

Se em vez de apenas um núcleo tivermos inicialmente  $N_0$  nú cleos idênticos. O número  $dN$  que decai é dado por:

$$dN = - N_0 \lambda dt \quad (\text{Eq. III.2})$$

integrando a equação tem-se que:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (\text{Eq. III.3})$$

onde:

$N_0$  - número de núcleos idênticos inicialmente presentes.

$N$  - número de núcleos idênticos após  $dt$ .

$\lambda$  - constante de proporcionalidade dada por:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\pi_{1/2}} \quad (\text{Eq. III.4})$$

onde  $\pi_{1/2}$  é a meia vida do radionuclídeo definida como intervalo de tempo em que o número inicial de nuclídios radioativos é redu zido a metade.

Deste modo conhecida as porcentagens de Abundâncias Isotópi cas iniciais de cada nuclídeo no padrão ( $N_0$ ), sua meia <sup>vida</sup> ( $\pi_{1/2}$ ) e o tempo transcorrido entre o preparo do padrão até a análise iso

tópica (E = 110 dias) obtém-se através das equações III.3 e III.4, os valores corrigidos para o decaimento radioativo de suas porcentagens de abundâncias isotópicas.

NUCLÍDIO	$T_{1/2}$ (anos)	% ABUNDÂNCIAS ISOTÓPICAS	
		Certificado	Corrigido
$^{238}\text{Pu}$	8775	0.011	0.010
$^{239}\text{Pu}$	$2.439 \times 10^4$	91.574	91.732
$^{240}\text{Pu}$	6537	7.914	7.920
$^{241}\text{Pu}$	1489	0.468	0.304
$^{242}\text{Pu}$	$3.87 \times 10^5$	0.033	0.033

REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABERNATHY, R.M.; MATLACK, G.M.; REIN, J.F. Sequential Exchange Separation and Mass Spectrometric Determination of Neodymium, Uranium and Plutonium in Mixed Oxide Fuels For Burn-up Determination and Isotopic Distribution Measurements. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Methods In The Nuclear Fuel Cycle. Proceedings of a Symposium... Vienna, 29 November - 3 December 1971, Vienna, 1972. p. 513-21.
- 2 - AIKIN, A.M. An Anion Exchange Process for the Recovery of Plutonium From Irradiated Fuels - Chem. Engng. Progr., New York, 55:82 F-SF, 1957.
- 3 - American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Mass Spectrometric Method) 1980 (ASTM E 244-69) In: 1980 Annual Book of ASTM Standards, part 45: Nuclear Standards p. 901-5.
- 4 - American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Uranium and Plutonium Concentrations and Isotopic Abundances. Jan., 14, 1975. (ASTM E 267-78) In: 1980 Annual Book of ASTM Standards, part 45: Nuclear Standards p. 947-56.
- 5 - American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Neodymium-148 Method). Jan., 14, 1975. (ASTM E 321-79). In: 1980 Annual Book of ASTM Standards, part 45: Nuclear Standards p. 970-81.
- 6 - ARIEMMA, A.; BRAMAT, L.; GALLIANI, M.; GUAIANDI, M.P.; ZAFFIRO, B.; CRICCHIO, A.; KOCK, L. Experimental and Theoretical Determination of Burn-up and Heavy Isotope Content in a Fuel Assembly Irradiated in the Caragliano Boiling Water Reactor. Rome, Ente Nazionale per L'Energia Elettrica, Jul. 1971. (EUR-4638e).
- 7 - BEYRICH, W. & DROSSELMAYER, F. The Interlaboratory Experiment IDA-72 on Mass-Spectrometric Isotope Dilution, V.1 Karlsruhe, Kerforschungszentrum Karlsruhe, 1975. (KFK-1905/1).

- 8 - BOKELUND, H. Determination of Concentrations of Uranium and Plutonium by Isotopic Dilution Mass Spectrometry. Mol, Belgium, European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels, September 1967. (E.T.R-217).
- 9 - BOKELUND, H. Determination of Plutonium by Isotopic Dilution Mass Spectrometry Following TTA-Extraction. J. Radioanal. Chem. 2: 191-6, 1969.
- 10 - BRAND, P.; CRICCHIO, A.; KOCK, L. Feasibility Study of The Use of Radioactive Fission Product Correlations For The Determination of Burn-up and Heavy Isotopes Composition of BWR Dodeward Fuel. Karlsruhe, Commission of the European Communities, June 1974. (EUR-5141e).
- 11 - BRANDALISE, B.; KOCK, L.; RIJKEROER, ROMKOWSKI, D. The Applications of Isotope Correlations in Verifying Automatic Analysis of Irradiated Fuels. (A ser publicada).
- 12 - BREMMER, W.B & McROBERTS, D.G. Combined Techniques for Solid Source Thermal Ionization Mass Spectrometric Determination of Uranium, Plutonium and Fission Products. In: RAAPHORST J.G. VAN. Nuclear Mass Spectrometry 1978. Proceedings of a Symposium... PETTEN 9-12 October 1978. PETTEN, 1978. p. 47-55.
- 13 - BRESESTI, A.M.; BRESESTI, M.; FACCHETTI, S.; MANONE, F.; BARBERO, P.; CERUTTI, C.; MARELLI, F.; PEIL, A.; PIETRA, R.; KLERSY, R.; SCHÜREMKÄMPER, A.; FRIGO, A.; GHEZZI, E.; MEERSCHMAN, J.P.; POLLICINI, A.; SCHRADER, K.H.; BITEAU, J.; CRICCHIO, A.; KOCH, L. Post Irradiation Analysis of Triso Vercellese Reactor Fuel Elements. Commission of the European Communities, 1972. (EUR 4909e).
- 14 - CHAIT, E.M. Ionization Sources in Mass Spectrometry Anal. Chem., 44(3): 77A-91A, 1972.
- 15 - CHOPPIN, G.R. & CHOPPORIAN, J.A. Complexes of the Lanthanide Elements with  $\alpha$ -Hydroxy Carboxylate Ligands. J. Inorg. Nucl. Chem. 22: 97-113, 1961.
- 16 - CHOPPIN, G.R.; HARVEY, B.G.; THOMPSON, S.G. A New Eluant For the Separation of the Actinide Elements. J. Inorg. Nucl. Chem. 2: 66, 1956.

- 17 - CHOPPIN, G.R. & SILVA, R. Separations of the Lanthanides by Ion Exchange with Alfa Hidroxyisobutiric Acid. J. Inorg. Nucl. Chem. 3: 153-4, 1956.
- 18 - DE BIEVRE Accurate Isotope Ratio Mass Spectrometry: Some Problems and Possibilities. In: Daly, N.R., ed. Advances in Mass Spectroscopy, proceed. of the 7<sup>th</sup> Conference on.. Held in Florence 30 AUG - 3 SEPT. 1976. V.7A, p.395-447.
- 19 - DE REGGE, P. Nuclear and Chemical Data. In: Nuclear Mass Spectrometry. Proceedings of a Symposium... Petten 9-12 October 1978. Petten, 1978. p. 67-86.
- 20 - DE REGGE, P. & BODEN, R. Determination of Actinides and Fission Products by Mass Spectrometric Isotope Dilution for Burnup Measurements of Nuclear Fuels. In: Daly, N.R., ed. Advances in Mass Spectroscopy, Proceed. of the 7<sup>th</sup> Conference on....., Held in Florence 30 Aug-3 sept. 1976. V.7A, p. 528-41.
- 21 - DE REGGE, P. & BODEN, R. Determination of Neodymium Isotopes as Burnup Indicator of Highly Irradiated (U,Pu)O<sub>2</sub> LMFBR Fuel. J. Radioanal. Chem. 35: 173-84, 1977.
- 22 - DEBERTIN, K.; RAMTHUM, H. Fission Product Nuclear Data Needed for non Destructive Burnup Determination. In: International Atomic Energy Agency, Vienna. Proceedings of a Panel on Fission Product Nuclear Data organized. Bologna, 26 - 30 nov., 1973. Vienna, 1974. V.III p.55-8.
- 23 - DELMORE, J.E. The Ionization of a Selected Elements of Interest in the Nuclear Fuel Cycle. In: Raaphorst, J.C. Van. Nuclear Mass Spectrometry 1978. Proceedings of a Symposium... Petten 9-12 october 1978. Petten, 1978. p. 32-46.
- 24 - DEUS, S.F. Proteção Radiológica no Laboratório de Preparação de Amostras de Plutônio (Laboratório de Espectrometria de Massa) do Centro de Engenharia Química (CEQ). Área de Processos Especiais (APE). Relatório Interno do Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria do IPEN.
- 25 - EBERHARDT, A.; DELWICH, R.; GEISS, J. Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources. Z.Naturforschg. 19a: 736-40, 1964.

- 26 - FORSYTH, R.S.; GUTHRIE, D.G.; ROSS, A. E. Determination of Burn-up Using Stable Fission Product Molybdenum. In: Oak Ridge National Laboratory. Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology: 5<sup>th</sup> Conference, Gatlinburg, Tennessee, October 10-12, 1961. Oak Ridge, Tenn., June 1962. p. 166-76 (TID-7629).
- 27 - FREILING, E.C. & BUNNEY, L.R. Ion Exchange as Separation Method: VII. Near Optimum Conditions for the Separation of Fission Product Rare Earths with Lactic Acid Eluant AT 87 °C. J. Am. Chem. Soc. 76: 1021-22, 1954.
- 28 - FUDGE, A.J. A Review of Experimental Methods for the Determination of Nuclear Fuel Burn-up. In: International Atomic Energy Agency. Reactor Burn-up Physics: Proceedings of a Panel... Held in Vienna, 12-16 July 1971. Vienna, 1973. p. 239-48.
- 29 - FUDGE, A. Isotopic Dilution Analysis. In: Raaphorst, J. G. Van. Nuclear Mass Spectrometry 1978. Proceedings of a Symposium ... Petten 9-12 October 1978. Petten, 1978. p. 56-66.
- 30 - FUDGE, A. J. & FOSTER, E. Procedures for the Determination of Burn-up by Chemical Methods and Nuclear Data Requirements in Burn-up Calculations. In: Hurrell, M.I. ed. Chemical Nuclear Data: Measurements, Conference on ... Canterbury, England 20 Sept. 1971. London, Inst. of Civil Engineers, 1971. p. 65-74.
- 31 - FUDGE, A.J.; WOOD, A.J.; BANHAM, M.F. The Determination of Burn-up in Nuclear Fuel Test Specimens Using Stable fission Product Isotopes and Isotope Dilution. In: Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology: Fifth Conference, Gatlinburg, Tenn., October 10-12, 1961. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab. June 1962. p. 152-65 (TID-7629).
- 32 - GALL, R.N.; KOROCHKIN, A.M.; LEDNEV, V.A.; SOROLOV, A. M. ; VYACHIN, V.N. Isotope Analysis of Nanogram Uranium Samples. At. Energi., 48(5): 321-4, 1980.
- 33 - GEERLINGS, M.W. & KOCH, L. Isotopic Analysis of Irradiated Fuel and Transplutonium Elements. Karlsruhe, Joint Nuclear Research Center, European Institut for Transuraniu Elements. June 1968. (EUR 5949e).

- 34 - HART, R.G.; LOUNSBURY, M.; JONES, R.W.; NOTLEY, J.F.  
A Comparison of Methods of Determining Burn-up of Uranium  
Dioxide fuel Test Specimens. Nuclear Sci. Engng.,  
18: 6-7, 1964.
- 35 - HEUMANN, K.G. Die Bildung Von Uran and Thoriumionen Und  
Deren Oxidionen in Abhängigkeit Von Den Bedingungen Bei  
Thermionization. Int. Journal of Mass Spectrom. and Ion  
Physics 9: 315-24 1972. Apud Heinonen, O. J. Chemical  
Aspects of Precise and Accurate Determination of U and Pu  
from Nuclear Fuel Solutions. Helsinki, 1981 (Dissertation,  
Section of Mathematics and Natural Sciences of the Philoso  
phical Faculty) (Report Series in Radiochemistry 3/1981).
- 36 - HEINONEN, O.J. Chemical Aspects of the Precise and Accurate  
Determination of Uranium and Plutonium from Nuclear Fuels  
Solutions. Helsinki, 1981. (Dissertation, Section of  
Mathematics and Natural Sciences of the Philosophical  
Faculty) (Report series in Radiochemistry 3/1981).
- 37 - HSUE, S.T. Methods for the Non Destructive Assay of Irradiat  
ed Nuclear Fuels for Safeguards. At. Energy Rev. 16(1):  
80-128, 1978.
- 38 - INGHAM, M.G. Mass Spectroscopy. In: YOE, J.H. & KOCH, Jr  
H.T. Trace Analysis: Symposium on...Held at New York  
Academy of Medicine, november 2,3,4 1955. New York. John  
Wiley, 1957. pg. 437-457.
- 39 - INGHAM, M.G. & CHUPKA, W.A. Surface Ionization Source  
Using Multiple Filaments. Rev. Sci. Instrum., 24(7): 518-  
20, 1953.
- 40 - International Atomic Energy Agency. Safe Handling of  
Plutonium. Vienna, 1974. (Safety series, 39).
- 41 - JONES, J.R. ed. Uranium and Plutonium by an Isotope-dilution  
Method with Simultaneous Separations of Uranium and  
Plutonium: In Select Measurements Methods for Plutonium  
and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle. Washington, 1972  
United States Atomic Energy Commission, Division of Techni  
cal Information. TID-7029. p.376-83.

- 42 - KAKAZU, M.H. Otimização da Emissão Termoiônica e Determinação de Urânio a Nível de Traços em Rochas pela Técnica de Espectrometria de Massa-Diluição Isotópica. São Paulo . (Tese de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 43 - KANNO, H. Isotopic Fractionation in a Thermal Ion Source . Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, (7): 1808-12, 1971.
- 44 - KISER, R.W. Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965. (Prentice-Hall International series in Chemistry).
- 45 - KOCH, L. Bestimmung Der Isotopenzusammensetzung Von Uran and Plutonium. Radiochim. Acta, 12: 160-161, 1969.
- 46 - KOCH, L. Post Irradiation Isotopic Analysis of Reactor Fuels. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels. Proceedings of a Panel..... Vienna. Vienna, 1972. p.111-118.
- 47 - KOCH, L.; COTTONE, G.; GEERLINGS, M.W. <sup>148</sup>Nd Analyse zur Abbrandbestimmung von Kernbrennstoffen. Radiochim. Acta , 10: 122-4, 1968.
- 48 - KOCH, L.; CRICCHIO, A.; GERIN, F. Improved Post Irradiation Analysis for Burn-up and Heavy Isotope Content. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Methods In Nuclear Fuel Cycle. Proceedings... Vienna, 29 november - 3 december, 1971. Vienna, 1972. p.523-36.
- 49 - KOCH, L. & MAINKA, E. Progress in the Verification of Reprocessing Input Analysis for the Nuclear Material Safeguards. In: Hakikila, E.A. ed. Nuclear Safeguards Analysis and Analytical Chemical Techniques. Based on a Symposium on... Anaheim, CA, march 13-17, 1978. p.73-81.
- 50 - KOCH, L.; STEINERT, D. Simultaneous Multielement Precision Isotope Analysis of Nuclear Fuels. In: 8<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Oslo, Norway, 1979. (Separata)
- 51 - KORKISCH, J. Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions. Hungary, Pergamon, 1969.
- 52 - KRTEL, J.; BULOVIC, V.; MENCL, J. Methods of Separation Some Products of Uranium and Plutonium Fission for Determination the Extend of Burning of Nuclear Fuel. Radiochimia 21(2): 245-51, 1979.

- 53 - KRTIL, J.; MENCIL, J.; MORAVEC, A. The Sorption of Uranium on Strongly Basic Anion Exchange Resin - I. The Values of Distribution Ratios in HCl and HNO<sub>3</sub> Media. Radiochem. Radioanal. Letters, 21: 115-20, 1975.
- 54 - KRTIL, J.; MORAVEC, A.; MENCIL, J.; ALEXA, J. Isolation of Stable Isotopes of Neodymium from the Solution of Fission Products of Uranium by Ion Exchange for Isotope Dilution Mass Spectrometric Analysis. Radiochem. Radioanal. Letters 3 (2): 113-20, 1970.
- 55 - KRTIL, J.; SUS, F.; BULOVIC, V.; KLOSOVÁ, E.; MAKSIMOVIC, Z. Correlation of the Uranium and Plutonium Isotope Compositions with Burn-up for Natural Uranium Fuel. Radiochem. Radioanal. Letters. 36 (6): 8369-74, 1978.
- 56 - KRTIL, J.; SUS, F.; MENCIL, J. Mass Spectrometric Determination of Uranium by Means of Isotopic Dilution Analysis. J. Radioanal. Chem., 24: 109-118, 1975.
- 57 - LAZAREV, L.M. Nondestructive Methods of Analysis of the Nuclear Fuel of Fast Neutron Reactors. LMFBR Fuel Reprocessing: Proceedings of Symposium... Leningrado, 1976. Rep ERDA-TR-205 APUD 35 Opus Cit.
- 58 - LISMAN, F.L.; ABERNATHY, R.M.; MAECK, W.J.; REIN, J.E. Fission Yields of Over 40 Stable and Long Lived Fission Products for Thermal Neutron Fissioned <sup>233</sup>U, <sup>235</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu and <sup>241</sup>Pu and Fast Reactor Fissioned <sup>235</sup>U and <sup>239</sup>Pu. Nucl. Sci. Eng. 42:191-214, 1970.
- 59 - LISMAN, F.L.; MAECK, W.J., REIN, J.E. Determination of Nuclear Fuel Burn-up from Fission Product Analysis. Nucl. Sci. Eng., 42: 215-9, 1970.
- 60 - MAECK, W.J. Fission Product Nuclear Data Requirements For the Determination of Nuclear Fuel Burn-up: A Review. In: International Atomic Energy Agency, Vienna. Proceedings of a panel on fission product nuclear data, Bologna, 26-30 nov. 1973. Vienna, 1974. V.1 p.163-90 (IAEA-169-RP5).
- 61 - MAYER, S.W.; FREILING, E.C. Ion Exchange as Separation Method. VI Column Studies of the Relative Efficiencies of Various Complexing Agent for the Separation of Lighter Rare Earths.. J. Am. Chem. Soc., 75: 5647-49, 1953.

- 62 - McDOWELL, C.A., ed. Mass Spectrometry. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1963.
- 63 - MONCASSOLI - TOSI, A.M.; RAMA, P.G.; BRESESTI, A.M.; BRESESTI, M.; FACHETTI, S.; KLERSY, R.; MANONE, F.; SCHÜREMKÄMPER, A.; CRICHIO, A.; KOCH, L. Post-irradiation Burn-up Analysis of Trino-Vercellese Reactor Fuel Elements. Comparison with Theoretical Results. In: International Atomic Energy Agency. Reactor Burn-up Physics: proceedings of a panel... Vienna, 12-16 July 1971. Vienna 1973. p.197-226
- 64 - MOORE, L.J.; HEALD, E.F.; FILLIBEN, J.I. An Isotopic Fractionation Model for the Multipli Filament Thermal Source... In: Daly, N.R. ed. Advances in Mass Spectrometry V 7A. Heyden & son Ltd, London 1978. p. 448-74.
- 65 - MORAES, N.M.P. de. Análises Isotópicas de Urânio por Espectrometria de Massa Termoiônica. São Paulo, 1978. (Tese de Mestrado - Instituto de Energia Atômica).
- 66 - PREOBRAZHESKI, B.K. Utilization of Ion Exchange Chromatography for the Separation of Transuranic and Radioactive Rare-Earth Elements. Khim Nauka i Prom. 4, 521-6 (1959) UCRL-TRANS 551(L) Apud referência nº80 opus cit.
- 67 - PRIESMEYER, H.G. Burnup Determination by Neutron. In: International Atomic Energy Agency. Panel on Fission Product Nuclear Data. Bologna, 26-30 nov. 1973. Vienna, 1974. V.3 p. 57-8. (IAEA-169).
- 68 - PRIESMEYER, H.G.; HARTZ, U. Isotopic Assay in Irradiated Fuel by Neutron Resonance Analysis. In: International Atomic Energy Agency. Safeguarding Nuclear Materials: proceedings of a Symposium... Vienna, 1975. V.2. Vienna 1976. p. 625-32.
- 69 - RAAPHORSTH, J.G. VAN & HAREMAKER, H. A Rapid Chemical Separation Procedure for the Determination of Burn-up of Nuclear Fuel. J.Radioanal. Chem., 53(1-2): 71-80, 1979.
- 70 - RAMTHUM, H. & DEBERTINI, K. New Possibility for Non-Destructive Burnup Determination In: International Atomic Energy Agency, Vienna. Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle. Proceedings of a Panel Vienna, 29 november - 3 december, 1971. Vienna, 1972. p.485-90.

- 71 - REIN, J.E. Status of Burn-up Measurement Methodology. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle: proceedings of a Symposium on... held in Vienna, 29 november - 3 december 1971. Vienna, 1972. p. 449-72.
- 72 - REIN, J.E. & METZ, C.F. The Determination of Nuclear Fuel Burn-up Based on Isotope Dilution Mass Spectrometry Measurements. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels: proceedings of a panel ... held in Vienna, 1972. Vienna, 1972. p.143-55.
- 73 - REIN, J.E. & METZ, C.F. The Application of Isotope Dilution Mass Spectrometry to the Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels: proceeding of a panel...held in Vienna, 1972. Vienna, 1972. p.97-109.
- 74 - RIDER, B.F.; RUSSEL, J.L.; HARRIS, D.M.; PETERSON, J.P. The Determination of Uranium Burn-up in MWD/TON.... Pleasanton, Calif., General Electric Co., Nuclear Technology Dept., July 1968. (GEAP 3363).
- 75 - RIDER, B.F. Accurate Nuclear Fuel Burnup Analysis II. Pleasanton, Calif., General Electric Co., Nuclear Technology Dept., July 1962. (GEAP-4053).
- 76 - RIDER, B.F.; PETERSON, J.P.Jr.; RUIZ, C.P.; SMITH, F.R. Determination of Neodymium-148 in Irradiated Uranium and Plutonium as a Measure of Burn-up. Pleasanton, Calif., General Electric Co., Nuclear Technology Dept., Oct. 1967. (GEAP-5354).
- 77 - RIDER, B.F.; PETERSON, J.P.; RUIZ, C.P. Determination of Neodymium-148 in Irradiated  $UO_2$  as Measurement of Burn-up - Trans.Am.Nucl.Chem.Soc. 7, (2): 350-1, 1964.
- 78 - SARKIS, J.E. de S.; RODRIGUEZ, C.; IYER, S.S.S. Determinação da Concentração de Neodímio por Espectrometria de Massa em Amostras de Urânio Irradiadas. In: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência: 33<sup>th</sup> Encontro Anual, Salvador, Bahia, 8-15 jul. 1981.

- 79 - SMITH, L.H. & HOFFMANN, D. Ion Exchange Separations of the Lanthanides and Actinides by Electron with Ammonium Alpha-Hidroxy-Isobutirato. J.Inorg.Nucl.Chem., 3: 243-7 1956.
- 80 - STEVENSON, R. & NERVIC, W. The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium. Washington - National Academy of Sciences, National Research Council, 1961.
- 81 - STEWART, D.C. Rare Earth and Transplutonium Element Separation by Ion-Exchange Methods. In: United Nations Peaceful Uses of Atomic Energy: proceedings of the International Conference, on...held in Geneva, 8 august - 20 august, 1955, v.13. Nuclear Chemistry and Effects of Irradiation. New York, 1956. p.321-30. Apud referência nº80 opus cit.
- 82 - STEWART, D.C. A Rapid Separation of Tracer Amounts of Rare Earths Elements of the Yttrium Group. Anal.Chem. 27: 1279-82, 1955.
- 83 - SUS, F.; KLOSOVA, E.; SHETEPANKOVA, E.; FRANKOVA, V. Determination of U and Pu by Mass Spectrometric Isotope Dilution. Radiokhymia 21 (2): 238-44, 1979.
- 84 - SUS, F.; KRTEL, J.; BULOVIC, V.; KLOSOVA, E.; MAKSIMOVIC, Determination of Isotope Composition and Concentration of Uranium, Plutonium and Neodymium by Mass Spectrometric Isotope Dilution in the Irradiated Fuel of The Czechoslovak Atomic Power Station A-1. J. Radioanalyt.Chem., 51 (1): 143-51, 1979.
- 85 - TADDEI, J.F. de A.C. & RODRIGUES, C. Métodos Experimentais para Determinação de Burn-up em Combustíveis Nucleares I-Método do Neodímio-148. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1977. (IEA-495: CEQ-APE - 3).
- 86 - TYRREL, A.C. Ion Sources for Solids Isotopic Analysis. In: Raaphorst, J.G. Van. Nuclear Mass Spectrometry, 1978. Proceedings of a Symposium... Petten 9-12 october 1978. Petten, 1978. p.5-13.
- 87 - VANDERGRAAD, T.T.; CAREFOOT, L.M.; BOASE, D.G. Burnup Determination of Nuclear Fuels Using Neodymium-148. Pinawa, Manitoba, Whiteshell Nuclear Research Establishment, June 1978. (AECL - 5964).

- 88 - WISH, L.; BUNNEY, L.K.; FREILING, E.C. Ion Exchange Separations Method VIII - Relative Elutions Positions of Lanthanide and Actnide Elements with Lactic Acid Eluant. J.Am.Chem.Soc. 76: 3444-5, 1954.
- 89 - WOLSBERG, K. Determination of Rare Earths by Ion Exchange at Room Temperature. Anal.Chem. 34 (4): 518-21, 1962.
- 90 - ZEIGMAN, M.M. Ion Exchange Separations of Fission Product Rare Earths with  $\alpha$ -HIBA. Anal.Chem. 37 (4): 524-25, 1965.