

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

**DETERMINAÇÃO DO FLUXO INTEGRADO DE NEUTRONS POR MEIO DE
MEDIDAS DA RAZÃO ISOTÓPICA DE Cd e Gd**

Irene Akemy Tomiyoshi

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

Orientador: Dr. Cláudio Rodrigues

São Paulo
1982

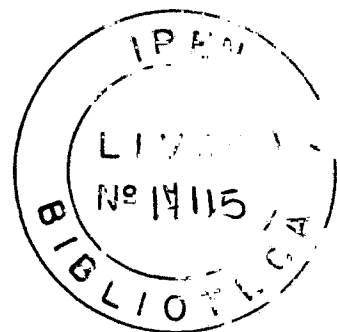
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DO FLUXO INTEGRADO DE NEUTRONS
POR MEIO DE MEDIDAS DA RAZÃO ISOTÓPICA DE Cd e Gd

IRENE AKEMY TOMIYOSHI

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

Orientador:
Dr. Claudio Rodrigues



SÃO PAULO
1982

À meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Claudio Rodrigues por toda orientação recebida, pelo incentivo e confiança em mim depositada;

ao Dr. Sundaram S.S. Iyer pelas valiosas sugestões e discussões e pela revisão da redação;

ao grupo de espectrometria de massa pela ajuda na parte experimental;

ao Dr. Antonio R. Lordello, pelo fornecimento do padrão espectrográfico de cádmio;

aos colegas Mirian, Nelson, Paulo, Tânia, Vera, Vera Lúcia e Ronaldo Franzin, pela amizade, incentivo, cooperação e espírito de união;

ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo fornecimento do material e suporte financeiro;

e a todos que ajudaram na realização deste trabalho.

DETERMINAÇÃO DO FLUXO INTEGRADO DE NEUTRONS POR MEIO DE MEDI-
DAS DE RAZÕES ISOTÓPICAS DE CÂDMIO E GADOLÍNIO

Irene Akemy Tomiyoshi

R E S U M O

Neste trabalho, estudou-se a possibilidade da determinação indireta do fluxo integrado do neutrons, por meio da medida da variação da razão isotópica de cádmio e gadolínio, irradiados no reator IEA-R1.

Estes elementos foram escolhidos devido a sua alta secção de choque de absorção de neutrons térmicos, que permite uma variação mensurável na abundância isotópica, num pequeno período de irradiação.

As razões isotópicas foram medidas com o espectrômetro de massa termoiônico. Para o cádmio, usou-se um arranjo de filamento simples com a técnica da sílica-gel e para o gadolínio, a deposição da amostra com grafita coloidal em arranjos de filamentos duplos.

O efeito de fracionamento de massa para cádmio foi corrigido usando-se expansão exponencial do fator de fracionamento por unidade de massa e para o gadolínio, uma expansão em série de potências.

Os valores de fluxo integrado obtidos usando as razões medidas, foram comparadas com os valores de fluxo, extrapolados a partir dos valores fornecidos pela gerência do Centro de Operação e Utilização do Reator de Pesquisas do IPEN.

DETERMINATION OF INTEGRATED NEUTRON FLUX BY THE MEASUREMENT
OF THE ISOTOPIC RATIOS OF CADMIUM AND GADOLINIUM

Irene Akemy Tomiyoshi

A B S T R A C T

In this work, the possibility of the indirect determination of the integrated neutron flux, through the change of isotopic ratios of cadmium and gadolinium was investigated. The samples of cadmium ~~were~~ gadolinium were irradiated in the IEA-R1 reactor.

These elements were chosen because they have high thermal neutron absorption cross section which permit the change in the isotopic composition during a short irradiation time to be measured accurately.

The isotopic ratios were measured with a thermionic mass spectrometer the silica-gel technique and arrangement with single filament were used for the cadmium analysis, where as the oxi-reduction technique and arrangement with double filaments were used for gadolinium analysis.

The mass fractionation effects for cadmium and gadolinium were corrected respectively by the exponential and potencial expansion of the isotopic fractionation factor per atomic mass unit.

The flux values supplied by the Centro de Operação e Utilização do Reator de Pesquisas do IPEN were extrapolated. These values and the integrated flux values obtained experimentally were compared.

I N D I C E

	Página
Introdução.....	1
 Capítulo I	
Introdução Teórica	
I.1. Espectro energético de nêutrons em reatores bem moderados e definição de fluxo integrado.....	6
I.2. Introdução ao cálculo da secção de choque.....	10
I.3. Cálculo da secção de choque.....	12
I.4. Cálculo do fluxo integrado de nêutrons baseado na variação da razão isotópica de elementos com alta secção de choque de captura radioativa.....	16
I.5. Escolha dos elementos a serem usados como monitores de fluxo integrado de nêutrons.....	17
 Capítulo II	
II.1. Análises isotópicas pela técnica de espectrometria de massa - termoionização de superfície.....	25
II.2. Técnicas para ionização térmica.....	26
II.3. Efeito de fracionamento de massa.....	29
 Capítulo III	
Parte experimental	
III.1. Instrumentação.....	37
III.2. Procedimento químico-analítico.....	40
III.2.1. Reagentes.....	40
III.2.2. Descontaminação de materiais.....	40
III.2.3.a) Procedimento de preparação de amostras de cádmio.....	41

	Página
III.2.3.b) Obtenção e medidas das correntes iônicas.....	42
III.2.4.a) Procedimento de preparação de amostras de gadolínio.....	43
III.2.4.b) Obtenção e medidas das correntes iônicas.....	45
III.3. Análise de amostras irradiadas.....	45
 Capítulo IV	
Resultados e discussão	
IV.1. Razões isotópicas de cádmio e gadolínio.....	47
IV.2. Cálculo do fluxo integrado.....	55
 Capítulo V	
Conclusão.....	59
Apêndice.....	61
Referências bibliográficas.....	65

I N T R O D U Ç Ã O

A hipótese de existência de partículas de carga nula no núcleo, os nêutrons, foi feita pela primeira vez por Rutherford em 1920, mas somente em 1932, Chadwick demonstrou-a experimentalmente, após longas investigações sobre transmutação ou desintegração de núclídeos por ação de partículas alfa. Bombardeando berílio com partículas alfas, observou que este emitia "raios", que ao incidirem sobre elementos leves, como He, Li, Be, C ou N, provocavam nestes movimentos rápidos, que não podiam ser explicados, quando admitia-se que os "raios" emitidos pelo berílio bombardeado com partículas alfas, eram gamas de alta energia. Para que a lei de conservação de energia fosse mantida, Chadwick supôs que estes "raios" eram formados por partículas de massa aproximadamente igual à massa do próton, que pelo fato de não produzirem ionizações na câmara de ionização, nem trajetórias na câmara de nuvem, não possuíam carga. Estas características permitiram a identificação do nêutron proposto por Rutherford.

A descoberta do nêutron, abriu um novo campo de pesquisa, a dos elementos produzidos artificialmente: os radioisótopos. Este campo aumentou muito com a descoberta do fenômeno de fissão e posteriormente com a utilização da energia liberada pela fissão. A primeira aplicação desta nova fon

te de energia foi bélica, mas posteriormente com o controle da reação de fissão em cadeia, construíram-se os reatores de pesquisa e os de potência.

O fenômeno de fissão envolve a absorção de um nêutron por um núcleo pesado ($A > 233$) que se quebra em 2 ou mais fragmentos carregados, (produtos de fissão), liberando vários neutrons rápidos, além de gamas, betas e neutrinos.

Como na maioria dos reatores os nêutrons que provocam a fissão são térmicos e como os produzidos por fissão são rápidos, estes devem ser moderados por meio de reações de espalhamento até atingirem a energia característica dos nêutrons térmicos ($E = 0,025$ eV).

Por isso, o reator além de gerar energia, é uma fonte de nêutrons de várias energias, podendo ser usado para outras finalidades, envolvendo reações nucleares com esses nêutrons, tais como: produção de radioisótopos, ensaios com novos tipos de combustível nuclear, estudos de danos de radiação em sólidos, medidas de parâmetros nucleares, cálculo de blindagem e outros.

Para a realização destes trabalhos é importante o conhecimento do fluxo integrado de nêutrons, que é uma medida de "exposição" de nêutrons a que um dado experimento está submetido, definida pela integral em relação ao tempo de irradiação da densidade de fluxo de nêutrons.

Existem várias formas para a detecção de nêutrons e determinação do fluxo integrado. Como os neutrons são partículas sem carga, a detecção é sempre feita por meio de reações nucleares que evidenciam e quantificam a sua existência. Não existe um método padrão para a determinação do fluxo integrado de nêutrons. Os mais usados são: método por ati

vação e métodos de medidas contínuas por meio de câmaras de ionização e detetores proporcionais.

O método por ativação é indireto, pois consiste em medir o fluxo integrado a partir de medidas de atividade dos radionuclídeos produzidos pela reação com nêutrons. Desta forma, a este método está associado um sistema de detecção e contagens da radiação produzida. Os detetores mais usados são: Ge(Li), NaI(Tl) e Geiger-Muller.

Uma das técnicas mais utilizadas neste método é a da ativação de folhas de ouro, devido às características nucleares deste elemento. O ouro é um elemento monoisotópico, ^{197}Au , com secção de choque de captura radioativa para neutrons térmicos de 98,8 barns, e um pico de ressonância para energia do nêutron de 4,9 eV.

Esta técnica consiste na medida da atividade de duas folhas de ouro, uma das quais recoberta com folhas de cádmio, irradiadas para um mesmo período e na mesma posição. As folhas de cádmio são usadas para absorver nêutrons térmicos, pois sua secção de choque varia inversamente com a velocidade para energias baixas. Para nêutrons incidentes de energia igual a 0,0253 eV, o valor da secção de choque térmica é 2.445 barns.⁽³²⁾

A atividade induzida na folha de ouro coberta com folhas de cádmio, é considerada como sendo devida a nêutrons epitêrmicos, enquanto que na folha de ouro sem cobertura, é considerada como sendo devida a nêutrons térmicos e epitêrmicos.

O fluxo integrado de nêutrons térmicos pode ser calculado a partir da diferença entre as atividades das folhas de ouro, com e sem cobertura de cádmio, por causa da

proporcionalidade entre a atividade e o fluxo integrado.

Esta técnica, permite a medida de fluxo a certa distância do experimento, sem causar depressão significativa. Um grande intervalo de níveis de fluxo pode ser medido, variando-se a duração do tempo de irradiação e o tamanho da folha. Porém, como a precisão desta técnica está associada à precisão das medidas de atividade, para baixos fluxos, sua utilização é muito limitada.

Outras técnicas de medidas de nêutrons térmicos usam como detetores: contadores BF_3 , câmaras de hélio e câmaras de fissão. Estas utilizam as seguintes reações nucleares, respectivamente: $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ e $\text{X}(n, \text{fissão})$ produtos de fissão, onde X é um núcleo físsil.

Estes detetores são câmaras de ionização ou de detetores proporcionais, que são preenchidos com trifluoreto de boro, hélio ou hexafluoreto de urânio. O nêutron ao penetrar em seu interior, sofre a reação nuclear e as partículas produzidas ionizam o gás.

A partir da razão de ionização por partículas, é possível determinar o número de nêutrons que provocam a reação, pois as cargas produzidas pela ionização do gás são proporcionais ao número de partículas ionizantes, que por sua vez é proporcional ao número de nêutrons.

Uma das vantagens destas técnicas é a eficiência dos detetores, que aumenta com o enriquecimento do isótopo que sofre a reação nuclear, no gás introduzido. Além disso os pulsos produzidos nos detetores proporcionais e na câmara de ionização, são proporcionais à ionização primária, reduzindo a amplificação eletrônica para o registro destes pulsos. Porém, o volume relativamente grande destes detetores

em comparação, por exemplo às folhas de ouro, pode limitar o seu uso, devido a depressão produzida no fluxo.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de método indireto para determinação do fluxo integrado de neutrons térmicos, baseado na variação da abundância isotópica de determinados elementos com alta secção de choque de absorção, quando submetidos a irradiação com nêutrons.

Para este propósito, escolheu-se os elementos cádmio e gadolínio, que possuem isótopos ^{113}Cd , ^{155}Gd e ^{158}Gd com alta secções de choque de absorção de nêutrons térmicos, 20.000 barns, 61.000 barns e 254.000 barns, respectivamente. Os outros isótopos, apresentam secções de choque relativamente baixas, que podem ser consideradas desprezíveis.

Neste método, o fluxo integrado é obtido pela medida da variação da razão isotópica desses elementos devido a irradiação, considerando-se que o número de neutrons que produzem as reações de captura, é proporcional a esta variação. A técnica utilizada para medida das razões isotópicas é a espectrometria de massa termoiônica, e as razões usadas são $^{114}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ e $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$. Estas razões foram escolhidas pois apresentam melhor sensibilidade para detecção da reação de captura.

em comparação, por exemplo às folhas de ouro, pode limitar o seu uso, devido a depressão produzida no fluxo.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de método indireto para determinação do fluxo integrado de neutrons térmicos, baseado na variação da abundância isotópica de determinados elementos com alta secção de choque de absorção, quando submetidos a irradiação com nêutrons.

Para este propósito, escolheu-se os elementos cádmio e gadolínio, que possuem isótopos ^{113}Cd , ^{155}Gd e ^{158}Gd com alta secções de choque de absorção de nêutrons térmicos, 20.000 barns, 61.000 barns e 254.000 barns, respectivamente. Os outros isótopos, apresentam secções de choque relativamente baixas, que podem ser consideradas desprezíveis.

Neste método, o fluxo integrado é obtido pela medida da variação da razão isotópica desses elementos devido a irradiação, considerando-se que o número de neutrons que produzem as reações de captura, é proporcional a esta variação. A técnica utilizada para medida das razões isotópicas é a espectrometria de massa termoiónica, e as razões usadas são $^{114}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ e $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$. Estas razões foram escolhidas pois apresentam melhor sensibilidade para detecção da reação de captura.

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO TEÓRICA

I.1 - Espectro energético de nêutrons em reatores bem moderados e definição de fluxo integrado

Uma das características de um reator é o espectro energético dos nêutrons produzidos por fissão.

Nos reatores térmicos, esses nêutrons que possuem energias médias de aproximadamente 2 MeV, perdem energia por meio de colisões de espalhamento elástico com elementos leves, chamados moderadores, até atingirem um equilíbrio termodinâmico. O intervalo de energia dos nêutrons é grande, (0,001 eV a 10 MeV) e o espectro embora contínuo, é dividido em três regiões bem distintas⁽²⁾. (Fig. I.1)

a) Região de nêutrons rápidos - $E > 0,5$ MeV.

Nesta região a dependência energética do fluxo, segue aproximadamente a distribuição de energia dos nêutrons produzidos por fissão.

b) Região de nêutrons epitérmicos ou de ressonância

$0,2 \text{ eV} < E < 0,5 \text{ MeV}$.

Neste intervalo de energia o espectro é predominantemente determinado pela moderação dos nêutrons e a dependência energética do fluxo pode ser considerada linear numa pri-

meira aproximação.

c) Região de nêutrons tórmicos - $E < 0,2 \text{ eV}$

Nesta região os nêutrons estão praticamente em equilíbrio termodinâmico com os átomos do moderador e a distribuição energética poder ser frequentemente aproximada a uma distribuição de Maxwell, mesmo que a temperatura do nêutron seja maior que a temperatura do moderador.

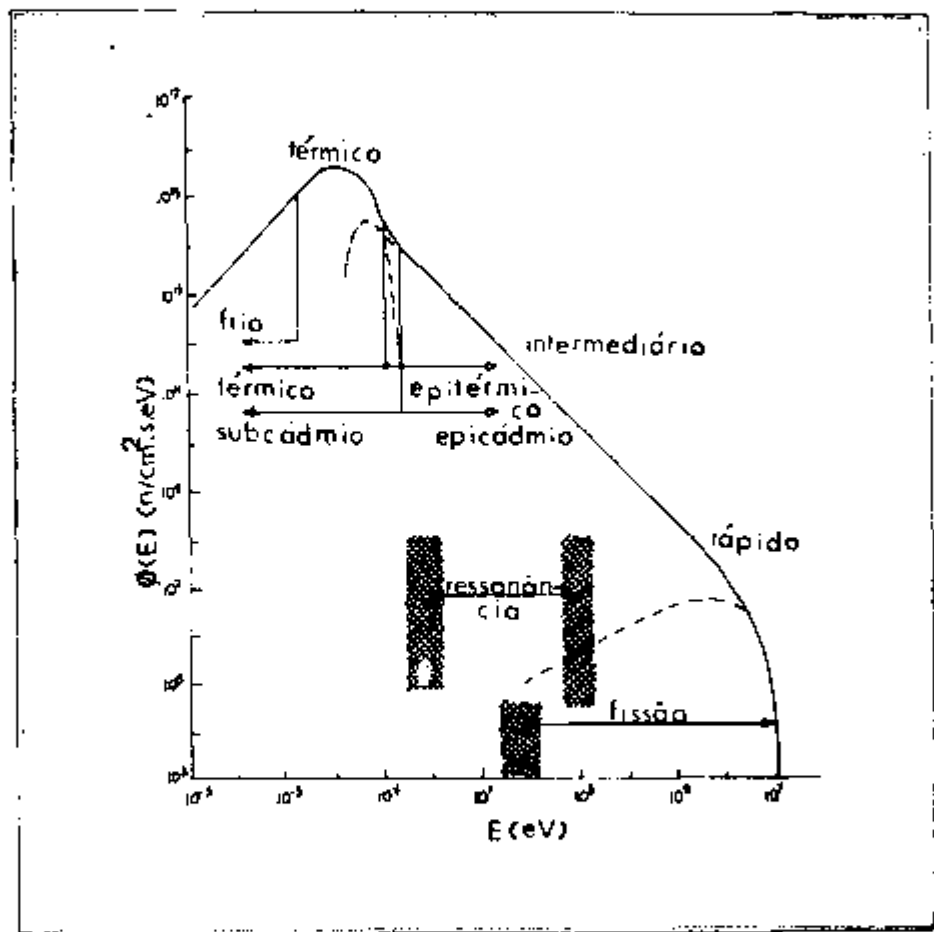


Fig.1.1 - Espectro energético de nêutros para um reator bem moderado.

O conhecimento preciso do espectro de nêutrons é necessário em experimentos de irradiação. Mas para alguns processos como a captura radioativa, que pode ocorrer com nêutrons tórmicos, aproximações simples para o espectro de nê-

trons são suficientes⁽¹⁴⁾.

Uma destas aproximações é a existência de um equilíbrio termodinâmico entre os nêutrons e os átomos do moderador. Quanto nêutrons de alta energia são introduzidos em um meio infinito e não absorvedor, após um certo tempo, é estabelecido um equilíbrio termo-dinâmico entre os nêutrons e átomos do moderador. A distribuição de energia dos nêutrons nesta situação, obedece a distribuição de Maxwell para a temperatura T do moderador. Mas na prática, todos os meios capturam nêutrons e são finitos, de modo que um verdadeiro equilíbrio não ocorre devido a fugas e absorção de nêutrons.

Entretanto em um bom moderador, que é suficientemente grande e absorve poucos nêutrons, a distribuição de energia dos nêutrons, no final do processo de perda de energia por reações de espalhamento, aproxima-se a uma distribuição de equilíbrio e pode ser representado pela distribuição de Maxwell. A distribuição de Maxwell, que caracteriza um gás ideal em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T do moderador é dada pela equação: (2)

$$n(\vec{r}, E, t) = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} (E)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (I.1.1)$$

onde $N = \int_0^{\infty} dE n(\vec{r}, E, t)$ é a densidade total de nêutrons, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do moderador.

Esta distribuição possui um máximo, isto é, a energia mais provável é dada por $\langle E \rangle = kT/2$ e o valor médio da energia é dada por $\bar{E} = 3kT/2$.

A partir da equação (I.2.1) obtem-se a distribuição de velocidades de nêutrons, usando-se as relações: $E = mv^2/2$ e $dE = mv dv$, dada por: (2)

$$n(\vec{r}, v, t) = N \frac{4}{(\pi)^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (I.1.2)$$

onde m é a massa do nêutron,

v é a velocidade do nêutron,

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura do material moderador.

A velocidade mais provável dos nêutrons, que obedecem esta distribuição, é dada por $v_t = (2kT/m)^{1/2}$ e a energia correspondente é $E_t = kT$.

O valor da energia do nêutron é obtida pela relação aproximada descrita abaixo (equação (I.1.3)), sendo válida sempre que a temperatura do nêutron for superior à temperatura do moderador. (25)

$$T_n = T \left[1 + 0,9 M \frac{\sigma_a(kT)}{\sigma_s(th)} \right] \quad (I.1.3)$$

onde M é a massa atômica do átomo moderador importante, por exemplo H em H_2O .

$\sigma_s(th)$ é a secção de choque térmica de espalhamento do átomo moderador importante.

$\sigma_a(kT)$ é a secção de choque de absorção avaliada para a energia kT .

T é a temperatura do moderador (K).

As considerações acima foram feitas, tendo em vista que o fluxo depende da distribuição de nêutrons e é definida como: (9)

$$\phi(\vec{r}, t) = \int_0^\infty \varphi(\vec{r}, E, t) dE = \int_0^\infty v n(\vec{r}, E, t) dE \quad (I.1.4)$$

onde v é a velocidade do nêutron,

$n(\vec{r}, E, t)$ é a densidade total de nêutrons,

$\varphi(\vec{r}, E, t)$ é a distribuição energética do fluxo de nêutrons, considerada isotrópica.

Além disso, o fluxo integrado de nêutrons é definida como sendo a integral em relação ao tempo do fluxo de nêutrons, expressada por: (9)

$$\tau(\vec{r}) = \int_{t_i}^{t_f} \phi(\vec{r}, t) dt = \int_{t_i}^{t_f} dt \int_0^{\infty} \varphi(\vec{r}, E, t) dE \quad (I.1.5)$$

onde $\phi(\vec{r}, t)$ é o fluxo de nêutrons

$\varphi(\vec{r}, E, t)$ é a distribuição energética do fluxo de nêutrons.

1.2 - Introdução ao cálculo da secção de choque

Apesar dos nêutrons serem partículas eletricamente neutras, eles sofrem ação de forças nucleares de curto alcance, podendo interagir com outros núcleos, se as condições energéticas forem satisfeitas. Dessa maneira, a detecção de nêutrons é feita por meio de reações nucleares onde os nêutrons são usados como projéteis.

As reações nucleares que podem ocorrer com nêutrons, (espalhamento, captura radioativa, fissão, emissão de outras partículas elementares ou fragmentos carregados) dependem do núcleo-alvo e da energia do nêutron incidente. A probabilidade de ocorrer um tipo de reação para um determinado núcleo é caracterizada pela secção de choque microscópica. Esta grandeza é definida como sendo o número de reações por núcleos por segundo, dividido pelo número de nêutrons incidentes.

tes por centímetro quadrado por segundo, quando um feixe de nêutrons monoenergéticos de intensidade I nêutrons/cm².s. incide perpendicularmente e uniformemente sobre um alvo delgado, com N_A $\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$, e produz uma taxa de reações, $\frac{R}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$.

Logo,

$$\sigma = \frac{R/N_A}{I} \quad (1.2.1)$$

A dependência energética da secção de choque para um núcleo-alvo não é simples, e varia com o tipo de reação. Para muitos nuclídeos a secção de choque de captura radioativa, varia com o inverso da velocidade dos nêutrons incidentes no intervalo de energias baixas, apresenta picos de ressonância no intervalo de energias intermediárias e decai rapidamente para energias altas.

Este tipo de comportamento pode ser explicado, considerando-se que na reação de captura radioativa, o núcleo ${}^A_Z X$ absorve um nêutron, formando o núcleo composto $({}^{A+1}_Z X)^*$ no estado excitado, que passa para o estado fundamental com a emissão de fôtons. Se a energia de repouso do nêutron é suficiente para que haja formação do núcleo composto, quanto maior for a velocidade do nêutron, menor será o tempo de interação e conseqüentemente menor será a probabilidade de ocorrer a reação. Isto explica o comportamento $1/v$ para baixas energias.

Para energias intermediárias, onde a energia cinética do nêutron mais a energia de ligação do nêutron absorvido é igual a um dos níveis excitado do núcleo composto, a secção de choque será a maior. Logo para todas as energias do nêutron incidente correspondente a níveis de energias do núcleo composto excitado, a secção de choque apresentará máxi-

mos. Esta faixa energia \bar{E} denominada intervalo de energias de ressonâncias.

Para energias altas, o comprimento de onda do nêutron, que varia com o inverso da raiz quadrada da energia, diminui e a probabilidade de interação varia similarmente.

1.3 - Cálculo da secção de choque

A secção de choque é uma medida da probabilidade de que um dado tipo de reação nuclear ocorra.

Como foi descrito anteriormente, na reação de captura radioativa, o núcleo absorve um nêutron e forma um núcleo composto. A frequência de interação, f , de um nêutron para tais reações, considerando que o núcleo-alvo permanece em repouso, é dada por:⁽⁹⁾

$$f = v_n \sigma N_a \quad (1.3.1)$$

onde a velocidade v_n do nêutron é a distância percorrida pelo nêutron por unidade de tempo e σN_a é a probabilidade de um nêutron sofrer uma reação por unidade de comprimento de caminho.

Em muitos casos, o movimento dos núcleos podem ser desprezados completamente, mas existem duas situações em que esta consideração não pode ser feita. A primeira é quando a velocidade dos nêutrons é comparável à velocidade dos núcleos, ou seja, a energia dos nêutrons, E_n , é comparável à energia térmica dos núcleos $E_a = kT$. A segunda é quando a secção de choque apresenta um pico de ressonância, e a pequena velocidade do núcleo, pode afetar a dependência energética

da secção de choque nas proximidades da ressonância.

Desta forma, para interação nuclear ocorrendo com nêutrons t̄ermicos, a frequência de interação e a secção de choque dependem da velocidade relativa do nêutron e do n̄cleo-alvo, e ẽ dada por:

$$f = |v_n - v_a| \sigma(|v_n - v_a|) N_a \quad (I.3.2)$$

onde v_a ẽ a velocidade do n̄cleo-alvo,

v_n ẽ a velocidade do nêutron ,

N_a ẽ a densidade de ˆatomos do alvo.

Como nem todos os n̄cleos possuem a mesma velocidade, em geral, eles se movem segundo uma distribuiçˆao de velocidade. Esta distribuiçˆao depende da dinˆamica microscˆopica dos ˆatomos, mas para muitos propˆositos, ẽ suficiente representˆa-la pela distribuiçˆao de Maxwell, $N(v_a)$, caracterizando um gˆas ideal em equilıbrıo t̄ermico ˆa temperatura T dos n̄cleos-alvo. (9)

$$N(v_a) = N_a M(v_a, T) = N_a \left\{ \frac{m_a}{2\pi kT} \right\}^{3/2} e^{\left\{ -\frac{m_a v_a^2}{2kT} \right\}} \quad (I.3.3)$$

A probabilidade de um nêutron interagir com um n̄cleo de qualquer velocidade em um segundo, ẽ obtido pela m̄dia da frequência de interação sobre a distribuiçˆao de velocidade do n̄cleos.

$$v_n N_a \bar{\sigma}(v_n, T) = \int d^3V |v_n - v_a| \sigma(|v_n - v_a|) N(v_a) \quad (I.3.4)$$

e

$$\bar{\sigma}(v_n, T) = \frac{1}{v_n} \int d^3V |v_n - v_a| \sigma(|v_n - v_a|) M(v_a) \quad (I.3.5)$$

onde $\bar{\sigma}(v_n, T)$ ẽ uma secção de choque m̄dia que depende da velo

cidade do nêutron e da temperatura do núcleo-alvo, d^3V é um elemento de volume no espaço de velocidade.

Quando uma amostra é irradiada por um fluxo de nêutrons ϕ em um reator, nem todos os nêutrons possuem a mesma velocidade, v_n . Como foi descrito anteriormente, a distribuição de velocidades para nêutrons térmicos pode ser representada pela distribuição de Maxwell.

Uma seção de choque média em relação a energia do nêutron é obtida por:

$$\bar{\sigma}(r,t) = \frac{\int_0^{\infty} \sigma(E_n) \phi(r, E_n, t) dE_n}{\int_0^{\infty} \phi(r, E_n, t) dE_n} \quad (I.3.6)$$

onde $\phi(r, E_n, t)$ é distribuição de energia do fluxo de nêutrons,

$\sigma(E_n)$ é a seção de choque em função da energia do nêutron.

Uma outra grandeza média envolvendo a seção de choque e a velocidade do nêutron pode ser calculada a partir da relação:

$$\langle \sigma v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \sigma(v_n) v_n \phi(r, v, t)}{\int_0^{\infty} \phi(r, v, t)} \quad (I.3.7)$$

Esta relação é particularmente útil quando a seção de choque varia com o inverso da velocidade do nêutron. Neste caso, a grandeza $\langle \sigma v \rangle$ é uma constante e a seção de choque pode ser calculada conhecendo-se o valor da velocidade mais provável da distribuição.

Outra definição de seção de choque importante é obtida a partir da definição da taxa de reação de uma amostra submetida a um fluxo de nêutrons pouco definida.

A taxa de reação, R, é dada por

$$R = \int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE \quad (I.3.8)$$

Quando o espectro de nêutrons e a secção de choque em função da energia não são bem definidos, a taxa de reação é normalmente definida, como sendo:

$$R = \sigma_{eff} \phi_0 \quad (I.3.9)$$

onde ϕ_0 é o fluxo de nêutrons convencional, definido como sendo a razão da taxa de reação pela secção de choque que varia inversamente com a velocidade para a velocidade $v_0 = 2200$ m/s.

σ_{eff} é a secção de choque efetiva que segundo a definição de Westcott⁽³⁴⁾ é dada por:

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 (g + rs) \quad (I.3.10)$$

onde σ_0 é a secção de choque térmica para nêutrons de velocidade $v_0 = 2200$ m/s,

s e g são fatores de correção,

r é o índice epitêrmico.

Os valores de s, g e r são dados em tabelas.⁽³⁴⁾

Quando o espectro de nêutrons pode ser representado simplesmente por uma distribuição de Maxwell, o fator r é nulo e a secção de choque média pode ser calculada pela relação:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\pi T_0}{4T}} \quad \sigma_{eff} = g \sqrt{\frac{\pi T_0}{4T}} \sigma_0 \quad (I.3.11)$$

onde $T_0 = 293,6^\circ K$

T é a temperatura real do moderador.

I.4 - Cálculo do fluxo integrado de nêutrons baseado na variação da razão isotópica de elementos com alta secção de captura radioativa.

Determinações experimentais de fluxos integrados são possíveis a partir de amostras irradiadas, por meio de medidas de variação da razão isotópica. (8,10)

Quando um isótopo estável j , com secção de choque de captura radioativa $\sigma(E)$ é exposto a um fluxo $\phi(E)$, ocorre a seguinte reação nuclear: ${}^jX(n,\gamma) {}^{j+1}X$. A taxa de variação deste isótopo em relação ao tempo é dada por:

$$d^jN(r,t) = - N(r,t) (\sigma^j)_{\text{ef}} d\tau \quad (\text{I.4.1})$$

Lembrando que τ é o fluxo integrado definido como

$$\tau(r,t) = \int_{t_i}^{t_f} dt \int_0^{\infty} dE \phi(r,t)$$

e $\phi(r,t)$ o fluxo instantâneo, temos $d\tau = \phi dt$.

Logo,

$${}^jN(r) = {}^jN(r,0) e^{-(\sigma^j)_{\text{eff}} \tau} \quad (\text{I.4.2})$$

onde τ é o fluxo integrado de nêutrons, no intervalo de tempo $t_f - t_i$

${}^jN(r,0)$ é o número de átomos do isótopo j antes da irradiação, $(\sigma^j)_{\text{eff}}$ é a secção de choque efetiva de captura radioativa do isótopo j .

Considerando que o isótopo ${}^{j+1}X$ é estável e possui uma secção de choque desprezível em relação à secção de choque do isótopo jX , o número de átomos do isótopo ${}^{j+1}X$ é dado por

$$N^{j+1}(r) = N^{j+1}(r,0) + N^j(r,0) \left[1 - e^{-\sigma_Y^j \tau_i(r)} \right] \quad (1.4.3)$$

Desde que o produto $\sigma_Y^j \tau$ seja menor que 0,05 o fluxo integrado pode ser calculado a partir da relação

$$\tau(r) = \frac{\frac{N^{j+1}(r)}{N^j(r)} - \frac{N^{j+1}(r,0)}{N^j(r,0)}}{\sigma^j \left[1 + \frac{N^{j+1}(r,0)}{N^j(r,0)} \right]} \quad (1.4.4)$$

Lembrando que $N^{j+1}(r,0)/N^j(r,0)$ e $N^{j+1}(r)/N^j(r)$ são respectivamente, as razões isotópicas entre os isótopos ^{j+1}X e jX antes e depois da irradiação, temos:

$$\tau(r) = \frac{R_{j+1,j} - R_{j+1,j}^0}{\sigma^j (1 + R_{j+1,j}^0)} \quad (1.4.5)$$

onde $R_{j+1,j}$ e $R_{j+1,j}^0$ são as razões isotópicas entre ^{j+1}X e jX antes e depois da irradiação,

σ^j é a seção de choque médio de captura radioativa do isótopo j .

I.5 - Escolha dos elementos a serem usados como monitores de fluxo integrado de nêutrons

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é a determinação do fluxo integrado de nêutrons, baseando-se na medida da variação da razão isotópica de elemento com alta secção de choque de captura radioativa, escolheu-se como moni

tor de fluxo os elementos cádmio e gadolínio.

As características nucleares destes elementos (Tab.I.1 e Tab.I.2) são:

- 1) possuir isótopos com alta secção de choque (Tab.I.1 e I.2), de modo que, quando amostras naturais de cádmio e gadolínio são irradiadas por pequenos intervalos de tempo, pode-se considerar que somente as abundâncias isotópicas de ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{155}Gd , ^{156}Gd e ^{157}Gd são modificadas devido as reações de captura radioativa⁽²⁶⁾ e as abundâncias isotópicas dos outros nuclídeos não são alteradas;
- 2) possuir vários isótopos estáveis que permitem a aplicação da técnica de espectrometria de massa para obtenção de razões isotópicas (Tab.I.1 e I.2);
- 3) possuir isótopos que podem ser usados para corrigir o efeito de fracionamento isotópico que ocorre durante a análise;
- 4) os valores de secções de choque de ^{113}Cd , ^{155}Gd e ^{157}Gd são devido a ressonância de um único nível na região de energia dos nêutrons térmicos⁽²⁰⁾ (Fig. I.2, Fig. I.3 e Fig. I.4), cujos parâmetros são dados nas tabelas I.3 e I.4.

Baseando-se na equação (I.4.5), o fluxo integrado é calculado pelas seguintes equações; para cádmio e galolínio

$$\tau^{\text{Cd}} = \frac{R_{43} - R_{43}^0}{(\sigma^{113})_{\text{eff}} [1 + R_{43}^0]} \quad (1.5.1)$$

e

$$\tau^{\text{Gd}} = \frac{R_{87} - R_{87}^0}{(\sigma^{157})_{\text{eff}} [1 + R_{87}^0]} \quad (1.5.2)$$

onde R_{43}^0 e R_{43} são as razões isotópicas entre ^{113}Cd e ^{160}Cd antes e depois da irradiação na posição r ;
 R_{87}^0 e R_{87} são as razões isotópicas entre ^{157}Gd e ^{160}Gd antes e depois da irradiação na posição r ;
 $(\sigma^{113})_{\text{eff}}$ e $(\sigma^{157})_{\text{eff}}$ são as secções de choque efetiva de captura radioativa de ^{113}Cd e ^{157}Gd , respectivamente.

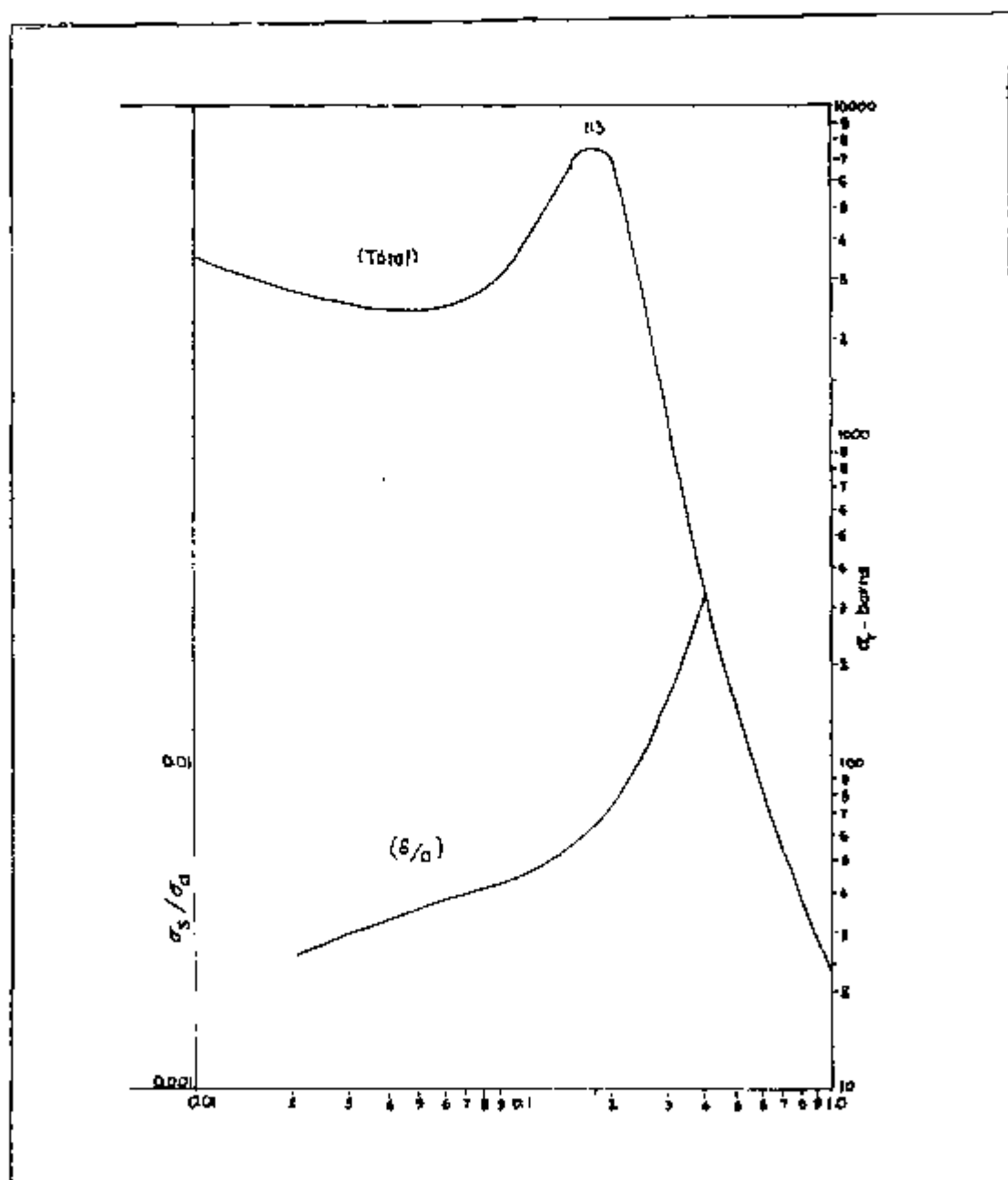


Fig.I.2 - Secção de choque total do cádmio em função da energia do nêutron⁽¹³⁾

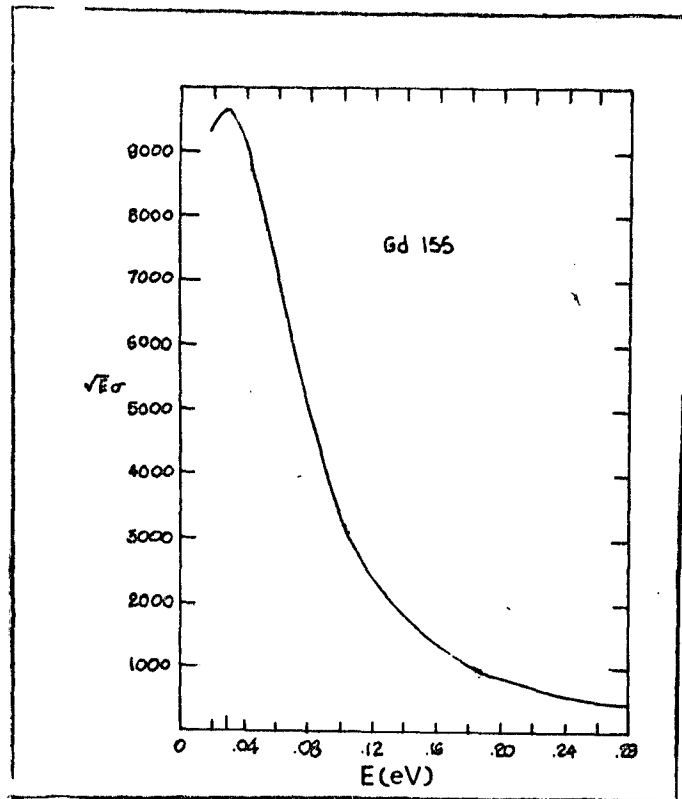


Fig.I.3 - Secção de choque total do ^{155}Gd em função da energia do nêutron. (20)

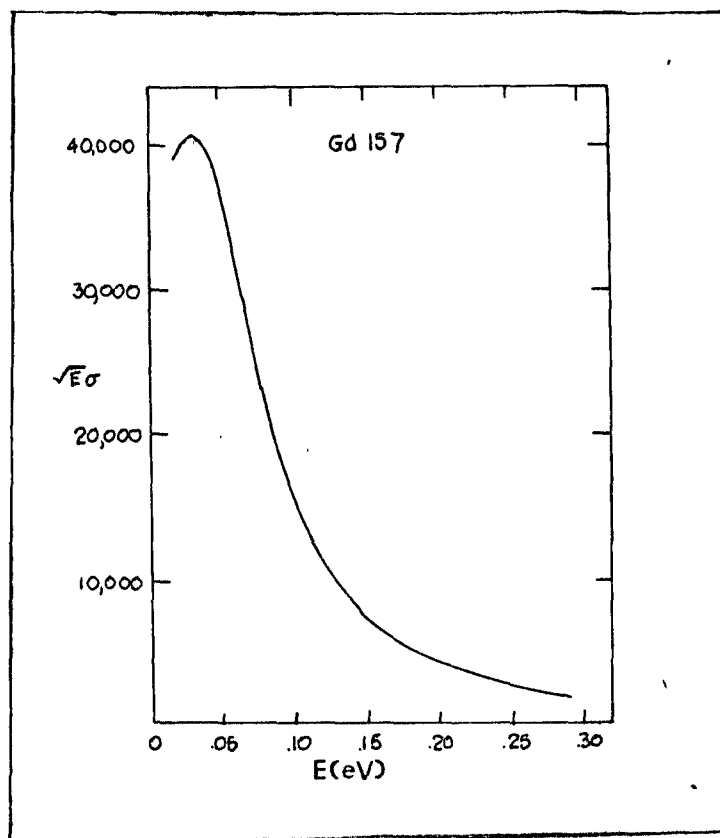


Fig.I.4 - Secção de choque total do ^{157}Gd em função da energia do nêutron. (20)

TABELA I.1

Abundância isotópica de cádmio natural⁽¹¹⁾

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA	MEIA VIDA	SECÇÃO DE CHOQUE TÉRMICA (EM BARNS)
106	1,22	450 d	1,0 ± 0,5
108	0,88		1,5 ± 0,5
108			700 ± 100
110	12,39		0,10 ± 0,03
111	12,75		
112	24,07		0,06 ± 0,02
113 ^m		14 a.	
113	12,26		20000 ± 300
114	28,86		0,35 ± 0,007
			0,30 ± 0,015
115 ^m		43 d.	
115		53,5 h.	
116	7,58		0,027

TABELA I.2

Abundância isotópica de gadolínio natural⁽¹¹⁾

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA %	MEIA VIDA	SECÇÃO DE CHOQUE TÉRMICA (EM BARNS) (13)
152	0,2	$1,1 \times 10^{14}$ a.	<125
153		242 d.	
154	2,15		100 ± 20
155	14,73		61000 ± 1000
156	20,47		11,5 ± 7,2
157	15,68		254000 ± 2000
158	24,87		3,5 ± 1,0
159		18 h.	
160	21,9		0,77 ± 0,01
161		3,7 min.	

TABELA 1.3

Parâmetros de Ressonâncias para Cádmi^o (24)

ISÓTOPO	J	ENERGIA DE RESSONÂNCIA (eV)	(meV)	(meV)	(meV)
¹¹⁰ Cd		88,27 ± 0,015	142 ± 10	110 ± 15	15,0 ± 1,0
		230,93 ± 0,16	8,3 ± 0,9		0,54 ± 0,05
¹¹¹ Cd	1	27,53 ± 0,03	7,2 ± 0,4	105 ± 15	1,37 ± 0,07
		69,43 ± 0,10	0,17 ± 0,04		0,020 ± 0,005
		86,11 ± 0,07	3,8 ± 0,4		0,41 ± 0,004
¹¹² Cd		66,77 ± 0,09	7,0 ± 0,6	85 ± 20	0,86 ± 0,07
		82,57 ± 0,09	0,08 ± 0,02		0,009 ± 0,002
¹¹³ Cd	1	0,1776 ± 0,0060	0,968 ± 0,020	114 ± 1	2,28 ± 0,02
	1	18,40 ± 0,03	0,28 ± 0,02		0,0653 ± 0,0047
		56,3 ± 0,2	0,2 ± 0,1		0,270 ± 0,014
	1	63,68 ± 0,09	4,8 ± 0,4	100 ± 20	0,600 ± 0,050
	1	84,82 ± 0,07	45 ± 4	113 ± 10	4,88 ± 0,43
¹¹⁴ Cd		56,40 ± 0,05	0,078 ± 0,015		0,0130 ± 0,001
		120,10 ± 0,015	50 ± 3	95 ± 15	4,57 ± 0,27
¹¹⁶ Cd		28,97 ± 0,05	0,056 ± 0,007		0,010 ± 0,001
		676,41 ± 0,39	22 ± 2		0,85 ± 0,08

TABELA 1.4.a

Parâmetros de Ressonância para ^{152}Gd , ^{154}Gd , ^{156}Gd e ^{158}Gd ⁽²⁴⁾

ISÓTOPO	J	ENERGIA DE RESSONÂNCIA (eV)	Γ_n (meV)	Γ_γ (meV)	Γ_n^0 (meV)
^{152}Gd		$3,31 \pm 0,04$	$0,018 \pm 0,006$		$0,010 \pm 0,003$
		$8,00 \pm 0,06$	$0,92 \pm 0,03$		$0,03 \pm 0,01$
		$12,35 \pm 0,07$	$2,2 \pm 0,2$		$0,62 \pm 0,06$
^{154}Gd		$9,41 \pm 0,04$	$0,030 \pm 0,003$		
		$11,58 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,10$		
		$65,06 \pm 0,05$	24 ± 3	57 ± 5	$0,11 \pm 0,02$
^{156}Gd		$33,23 \pm 0,04$	$14,6 \pm 2,0$	90 ± 10	$2,53 \pm 0,35$
		$151,2 \pm 0,4$	$41,7 \pm 4,9$		$3,4 \pm 0,4$
^{158}Gd		$22,30 \pm 0,02$	$6,0 \pm 0,6$	96 ± 10	$1,27 \pm 0,13$
		$101,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$		$0,10 \pm 0,02$

TABELA I.4.b
 Parâmetros de Ressonância para ^{155}Gd e ^{157}Gd (24)

ISÓTOPO	J	ENERGIA DE RESSONÂNCIA (eV)	Γ (meV)	$2g \Gamma_n$ (meV)	Γ_γ (meV)	$2g \Gamma_n$ (meV)
^{155}Gd	2	$0,0268 \pm 0,0002$	108 ± 1	$0,130 \pm 0,0002$	108 ± 1	$0,794 \pm 0,012$
	1	$2,008 \pm 0,010$		$0,280 \pm 0,003$	110 ± 1	$0,198 \pm 0,002$
	1	$2,568 \pm 0,013$		$2,18 \pm 0,02$	111 ± 1	$1,36 \pm 0,01$
		$3,616 \pm 0,006$		$0,033 \pm 0,002$	130 ± 17	$0,0017 \pm 0,0001$
	2	$6,30 \pm 0,02$		$2,50 \pm 0,15$		$0,996 \pm 0,060$
	2	$7,75 \pm 0,01$		$1,30 \pm 0,05$	125 ± 4	$0,467 \pm 0,018$
^{157}Gd	2	$10,01 \pm 0,01$		$0,22 \pm 0,02$		$0,070 \pm 0,006$
		$0,0314 \pm 0,002$	107 ± 1	$0,59 \pm 0,01$	106 ± 1	$3,33 \pm 0,06$
		$2,85 \pm 0,015$		$0,431 \pm 0,004$	97 ± 1	$0,256 \pm 0,003$
		$16,24 \pm 0,03$		$0,3 \pm 0,1$		$0,074 \pm 0,025$
	2	$16,77 \pm 0,06$		$16,0 \pm 1,0$	77 ± 5	$3,9 \pm 0,3$
	$20,65 \pm 0,04$		$13,8 \pm 1,0$	88 ± 5	$3,04 \pm 0,02$	

C A P Í T U L O II

II.1 - Análises isotópicas pela técnica de espectrometria de massa - termoionização de superfície.

A espectrometria de massa é usada em várias atividades como instrumento analítico ou puramente científico. É aplicada na bioquímica, biomedicina, química orgânica e organo-metálica,⁽³⁾ e principalmente na química inorgânica. Como instrumento analítico é usado para determinar concentrações a níveis de traço, pela técnica de diluição isotópica, mas a principal utilização é a determinação de abundâncias isotópicas, devido a boa sensibilidade. Em alguns casos, é possível a obtenção de limites de detecção da ordem de nanogramas.⁽⁵⁾

A espectrometria de massa por termoionização de superfície está baseada na análise de íons positivos produzidos pelo aquecimento de um sólido depositado na superfície homogênea de um metal com alta função trabalho.

Quando um sólido é aquecido nestas condições, produzirá a evaporação de átomos ou moléculas neutras, e consequente ionização, com a perda de elétrons para a superfície. A presença de um campo elétrico externo na superfície, impede a recombinação entre os íons positivos e os elétrons. A relação entre a quantidade de íons positivos (N^+) e partículas neutras (N_0), para uma dada temperatura $T(K)$ da superfície, é expres-

sa pela equação de Saha-Lagmuir: (36)

$$\frac{N^+}{N_0} = A \exp \frac{e (\phi - V)}{kT} \quad (II.1.1)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade

e é a carga do elétron

ϕ é a função trabalho da superfície

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura da superfície

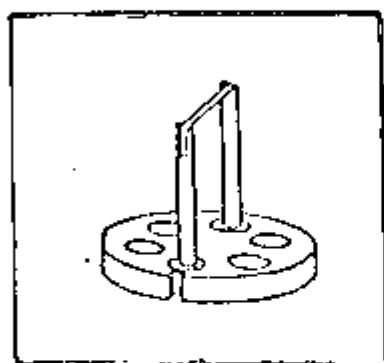
A análise da equação (II.1.1), demonstra que a eficiência da produção de íons positivos, está associada à diferença entre a função trabalho da superfície e o potencial de ionização e à temperatura da superfície. A eficiência da produção de íons positivos será maior, quando a diferença ($\phi - V$) for maior que zero e muito maior que kT . Quando a diferença ($\phi - V$) for menor que zero, uma boa eficiência é obtida para altas temperatura da superfície, ou com a introdução de substâncias, como a sílica-gel, que aumentam a eficiência de emissão de íons positivos, como Cd^+ .

II.2 - Técnicas para ionização térmica.

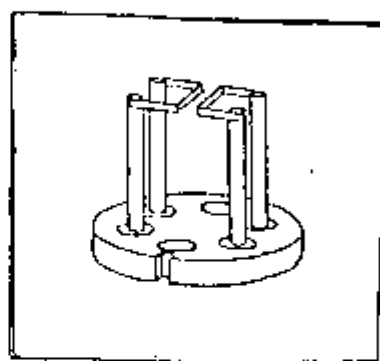
Existem vários critérios que devem ser considerados para a escolha de um método para ionizar um dado elemento por termoionização. Os principais critérios usados são: temperatura de evaporação e potencial de ionização do elemento a ser analisado, função do trabalho do filamento usado para deposição, tipo de íons analisado (óxido ou metálico), interferência isobárica e efeitos de fracionamento de massa. Outras características, como pureza e quantidade de amostra e exatidão

requerida, também devem ser considerados.

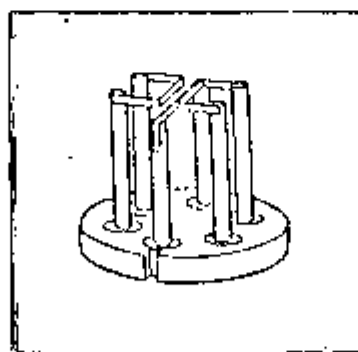
As técnicas mais usadas para ionizar um elemento por termoionização de superfície, envolve a deposição de uma alíquota da solução de amostra em forma de óxidos ou sais, sobre um metal com alta função trabalho como rênio, tungstênio ou tântalo. Estas técnicas envolvem a utilização de arranjos de filamentos simples, duplo ou triplo. (Fig.II.1).



filamento simples



filamento duplo



filamento triplo

Fig.II.1 - Tipos de arranjos de filamentos.

Na técnica de ionização em filamento simples, uma alíquota da amostra é depositada sobre este filamento, de modo que a evaporação e a ionização ocorrem no mesmo filamento. Esta técnica fornece boa sensibilidade, para análises de pequenas quantidades (ng) de amostras, usando-se detectores multiplicadores de elétrons. (6)

Na técnica de ionização em filamento duplo a alíquota de amostra é depositada em um dos filamentos, de modo que a evaporação e a ionização da amostra, ocorrem em filamentos diferentes.

A técnica de filamento triplo, envolve a deposição da amostra no filamento central, de modo que as moléculas da amostra evaporadas deste filamento, são ionizadas pelos filamentos laterais. Esta técnica, assim como a anterior, é mais adequada para análises de grande quantidades de amostra, usando detectores tipo copo Faraday. (6)

Outras técnicas são usadas para elementos, cujas análises são difíceis pelas técnicas citadas. Uma destas técnicas, conhecida como técnica da sílica-gel, foi desenvolvida por A.E.Cameron para analisar nanogramas de chumbo. (4) Posteriormente, foi usada para analisar outros elementos como prata, tâlho e cádmio, obtendo-se boa sensibilidade. (6)

A técnica da sílica-gel consiste na deposição em filamento simples de rênio, de uma alíquota de uma mistura contendo quantidades iguais de amostra, sílica-gel e ácido fosfórico 0,75 N, nesta ordem.

Kakazu⁽¹⁶⁾ demonstrou a possibilidade do uso de agentes oxidantes e redutores para controlar as espécies iônicas emitidas pelo filamento aquecido. Esta técnica consiste na deposição de alíquotas iguais de amostra e agentes oxidantes ou redutores.

II.3 - Efeito de fracionamento de massa.

Durante o processo de termoionização, ocorre o fenômeno de fracionamento de massa, devido a evaporação preferencial de núclídeos mais leves em relação aos núclídeos mais pesados de um mesmo elemento. Este fenômeno, depende principalmente, da temperatura de evaporação e ionização nos filamentos e das massas dos núclídeos envolvidos. Além disso, depende de outros parâmetros como: geometria da fonte iônica, focalização dos íons, procedimentos químico, processo de deposição da amostra e tipo de filamento. Uma seleção de parâmetros como temperatura nos filamentos, tempo de análise e quantidade de amostra pode minimizar e tornar constante o efeito de discriminação de massa.

Desta forma, na prática para obtenção de razões isotópicas, procura-se manter constantes em cada análise, as mesmas condições químico-analíticas e corrigir o efeito de fracionamento que nestas condições se mantêm constantes.⁽²²⁾

Vários pesquisadores tem estudado o fenômeno de fracionamento em diversos elementos para obtenção de razões isotópicas precisas.

Moore e colaboradores⁽²¹⁾ aplicaram a técnica de normalização interna para molibidênio e níquel. Esta técnica consiste de análises por diluição isotópica de elementos com três ou mais isótopos não radiogênicos, usando-se um único traçador.

A técnica de duplo traçador tem sido usada, para obtenção do fator de correção, pela adição de dois isótopos de abundâncias conhecidas a um elemento polinúclídico. A medida de fracionamento da razão conhecida é usada como uma referência

para corrigir as razões medidas. Esta técnica tem sido aplicada para urânio⁽²⁷⁾, obtendo-se bons resultados.

Concitração de estrôncio e fator de fracionamento em materiais geológicos tem sido determinada, com sucesso, usando-se a técnica de diluição isotópica e traçador ⁸⁴Sr.⁽¹⁷⁾

Rosman e De Laeter⁽²⁸⁾ estudaram o fenômeno de fracionamento isotópico de cádmio em meteoritos e constataram que o fracionamento desse elemento pode ser descrita por uma função linear e o valor para o fator de fracionamento por unidade de massa encontrado foi de $\alpha = 0,23\%$.

Russel et al.⁽³⁰⁾ observaram que o fracionamento isotópico do cálcio devido a termoionização, é descrita por uma função exponencial e o fator de fracionamento por unidade de massa varia de $-0,1$ a $0,2\%$ para várias amostras terrestres.

Recentemente, Wasserburg e colaboradores⁽³³⁾ obtiveram as abundâncias isotópicas de neodímio e samário, a partir de medidas de razões isotópicas precisas, corrigidas por uma expansão em séries de potências do fator de fracionamento de massa por unidade de massa. Consideraram que os efeitos de fracionamento ocorrem durante a termoionização e podem ser normalizadas por uma função linear, uma expansão em séries de potências ou uma expansão exponencial do fator de fracionamento de massa.

Estas correções de normalização são válidas para elementos que possuem três ou mais isótopos estáveis, não produzidos por decaimento radioativo. Considerando-se que as razões de referência isotópica do padrão R_{ij}^N são conhecidos, o fracionamento pode ser calculado independentemente a partir de duas ou mais razões isotópicas para um conjunto de razões medidas R_{ij}^M . Logo para um determinado par de isótopos, u e v, um

fator de fracionamento por unidade de massa, denominado α , pode ser calculado por:

a) para função linear

$$\alpha_L(u,v) = \left[\frac{R_{u,v}^N}{R_{u,v}^M} - 1 \right] \frac{1}{m_u - m_v}$$

b) para expansão em séries de potências.

$$\alpha_P(u,v) = \left[\frac{R_{u,v}^N}{R_{u,v}^M} \right]^{\frac{1}{(m_u - m_v)}} - 1$$

c) para expansão exponencial

$$\alpha_E(u,v) = \frac{\ln \left[R_{u,v}^N / R_{u,v}^M \right]}{m_j \ln(m_u / m_v)}$$

onde m_u e m_v , são as massas atômicas dos isótopos u e v .

Se os valores medidos para razões de isótopos leves, ou seja R_{ij}^M , $i < j$, são menores que os valores do padrão, então $\alpha > 0$. Se os valores de razões dos isótopos pesados, ou seja R_{ij}^M , $i > j$, são maiores, então $\alpha < 0$. Os valores de α_L , α_P e α_E obtidos, podem ser usados para corrigir um conjunto de valores medidos e para cada caso, um conjunto de razões corrigidas, R_{ij}^C para o fracionamento massa, $R_{ij}^{C(L)}$, $R_{ij}^{C(P)}$ e $R_{ij}^{C(E)}$ são obtidos por:

$$R_{i,j}^{C(L)} = R_{i,j}^M \{ 1 + \alpha_L(i,j) [m_i - m_j] \}$$

onde

$$\alpha_L(i,j) = \frac{\alpha_L(u,v)}{1 + \alpha_L(u,v)[m_v - m_j]}$$

$$\begin{aligned} R_{i,j}^{C(P)} &= R_{i,j}^M \left[1 + \alpha_P(u,v) \right]^{(m_i - m_j)} \\ &= R_{i,j}^M \left[1 + \alpha_P(m_i - m_j) + 1/2(m_i - m_j)(m_i - m_j - 1)\alpha_P^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{i,j}^{C(E)} &= R_{i,j}^M \left\{ \frac{m_i}{m_j} \right\}^\beta \\ &= R_{i,j}^M \left[1 + \alpha_E(m_i - m_j) - \alpha_E \frac{(m_i - m_j)^2}{2m_j} + \frac{(\alpha_E)^2(m_i - m_j)^2}{2} + \dots \right] \end{aligned}$$

onde

$$\alpha_E = \alpha_E(u,v), \beta = \alpha_E \cdot m_j \quad \text{e} \quad \alpha_P = \alpha_P(u,v)$$

A escolha de uma dessas funções depende da melhor reprodutividade dos valores de referência, R_{ij}^N , independente da escolha do par isotópico (u,v), usado para o cálculo de α e também do valor de α .

Como o fracionamento de massa depende da massa dos isótopos evaporados, o par (u,v) deve ser escolhido de modo a maximizar a diferença de massa entre eles e ao mesmo tempo, ter uma razão aproximadamente igual a unidade.

Para o cádmio, o par de isótopos u,v que melhor preenche os requisitos é o par (113, 110), pois a razão $^{113}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ do padrão é 0,96491 e a diferença de massa entre eles é 3. Outras razões que poderiam ser usados são $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ ou $^{110}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$, mas estas razões não maximizam a diferença de massa.

Desta forma para um conjunto de razões isotópicas medidas R_{ij}^M , apresentada na Tabela II.1, calcula-se os valores de fatores de fracionamento de massa (Tabela II.2) , obtendo-se os valores de razões corrigidas (Tab. II.3).

Observando-se a Tabela II.1 verifica-se que os valores medidos das razões $^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ e $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ são menores que os do padrão. Desta forma os valores de α usados são positivos, enquanto que para as demais, os valores de α usados para correção são negativos.

A função que melhor reproduz este conjunto de valores medidos é a função exponencial, como pode ser visto na Tabela II.4.

TABELA II.1

Razões isotópicas de cádmio natural medidas, e os desvios padrões da média

		Padrão
$^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$= 0,5181822 \pm 0,0009437$	0,52545
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$= 0,5310384 \pm 0,0009561$	0,53461
$^{113}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$= 0,5054279 \pm 0,0015087$	0,50280
$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$= 1,1870319 \pm 0,0016118$	1,17342
$^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$= 0,3090104 \pm 0,0011719$	0,30145

TABELA II.2

Valores de fator de fracionamento de massa por unidade de massa

$$R_{113,110}^N = 0,96491$$

$$R_{113,110}^m = 0,97538 \pm 0,00341$$

$$\alpha_L(113,110) = 0,0063202 \pm 0,0011528$$

$$\alpha_L(i, 112) = 0,0064012 \pm 0,0011825$$

$$\alpha_p(113,110) = 0,0063606 \pm 0,0011420$$

$$\alpha_E(113,110) = 0,0063521 \pm 0,0011315$$

$$\beta(113,110) = 0,7114300 \pm 0,1267307$$

TABELA II.3

Valores de razões isotópicas corrigidas, R_{ij}^C , usando-se as expansões
expansões: linear, potencial e exponencial.

	LINEAR	$\sigma(\%)$	POTENCIAL	$\sigma(\%)$	EXPONENCIAL	$\sigma(\%)$
$^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$0,52482 \pm 0,00155$	0,30	$0,52480 \pm 0,00153$	0,29	$0,52488 \pm 0,00137$	0,26
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$0,53444 \pm 0,00115$	0,21	$0,53444 \pm 0,00114$	0,21	$0,53444 \pm 0,00108$	0,20
$^{113}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$0,50219 \pm 0,00161$	0,32	$0,50219 \pm 0,00160$	0,32	$0,50219 \pm 0,00170$	0,34
$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$1,17184 \pm 0,00323$	0,28	$1,17198 \pm 0,00313$	0,27	$1,17218 \pm 0,00408$	0,35
$^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$0,30110 \pm 0,00183$	0,61	$0,30122 \pm 0,00180$	0,60	$0,30139 \pm 0,00139$	0,46

TABELA II.4

Exatidão das razões Corrigidas

	LINEAR (%)	POTENCIAL (%)	EXPONENCIAL (%)
$^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0,121	0,125	0,111
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0,032	0,032	0,011
$^{113}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0,121	0,118	0,111
$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0,135	0,123	0,106
$^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0,117	0,075	0,019

C A P Í T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Instrumentação

Para a medida das razões isotópicas foi utilizado o espectrômetro de massa de focalização simples, com tubo espectrográfico de raio de curvatura de 21,4 cm e deflexão iônica de 90° , modelo TH 5, produzida pela Varian Mat.

A detecção do feixe iônico foi feita por meio de coletor simples tipo copo Faraday e por um sistema multiplicador de elétrons de 23 estágios.

O espectrômetro de massa analisa feixe de íons positivos que sofrem a ação de campos elétrico e magnético. A partícula carregada é acelerada por um potencial elétrico constante e sua trajetória modificada pela ação do campo magnético. Como o detetor é fixo, razões de carga/massa diferentes, são detetadas variando-se o campo magnético. Após a formação do feixe iônico, devido a um isótopo em particular, o sinal detetado é transformado em corrente elétrica para ser medido. O diagrama esquemático do espectrômetro é mostrado na figura II.1

Para a obtenção das razões isotópicas foi usado um mini-computador, modelo VARIAN 630 L - 100, acoplado ao espectrômetro. O uso do mini-computador permite a varredura au-

tomática na região de massa desejada e o processamento dos dados.

As medidas de razões isotópicas são obtidas pela razão da intensidade iônica de cada isótopo e esta medida de intensidade é feita pela técnica de medidas descontínuas⁽¹⁵⁾ (spring peak).

A técnica de medidas descontínuas, consiste em medir a intensidade total do feixe iônico pela integração do pico, de um determinado isótopo em um pequeno intervalo de tempo, seguida de um mesmo intervalo sem integração. O número de medidas em um pico e o intervalo de tempo são escolhidos de modo a obter uma intensidade média do pico, levando-se em conta a diminuição da intensidade devido a evaporação da amostra.

Este mesmo procedimento é efetuado para as intensidades máximas de todos os isótopos do elemento analisado e para a intensidade de fundo tomada como zero. As perdas devido a evaporação amostra (drift) e a variação da intensidade de fundo (background), são corrigidas, assumindo-se que estes efeitos são lineares. O efeito de fracionamento de massa não é corrigido por este programa.

Os comandos diretivos necessários para obtenção de medidas são:

- 1) STLS - consiste na introdução de parâmetros como tempo de integração do pico, número de medidas em cada pico, número de varreduras do espectro, número de isótopo de referência, e massa atômica dos isótopos;
- 2) CALB - Calibração - consiste na varredura automática da região de massa desejada, com a emissão de um espectro e posteriormente de uma listagem, na qual estão relacionadas intensidades e posições de armazenamento (endereço) de cada isótopo;

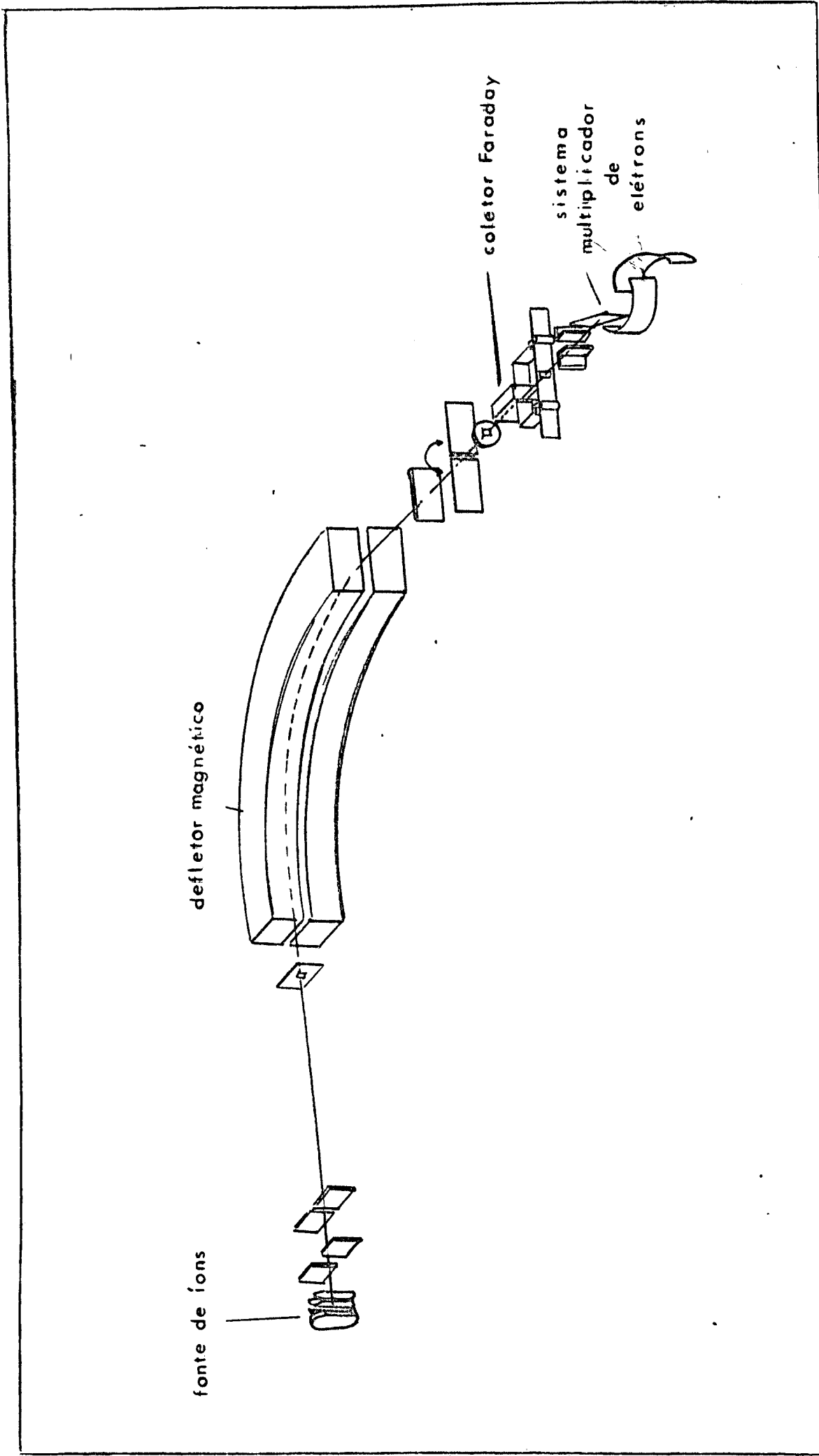


Fig.II.1 - Diagrama esquematizado do espectrômetro de massa.

- 3) ACQU - aquisição de dados por meio de varreduras automáticas na região de massa e número de vezes desejados, com emissão posterior de uma listagem contendo valores de razões isotópicas, desvios padrões, abundâncias isotópicas atômicas e em massa. Para realização destas medidas é necessário a introdução de um endereço na qual a intensidade seja a de fundo;
- 4) LIST - listagem de todos os valores de razões isotópicas medidas;
- 5) MSKL - listagem das intensidades e respectivos endereços obtidos pela calibração.

As diretivas erradas são indicadas pela mensagem ++ T - ERR 3.

III.2 - Procedimento químico-analítico.

III.2.1. Reagentes

As amostras usadas são óxido de cádmio e óxido de gadolínio, padrões espectrográficos da Johnson Mathey Chemical Ltd.

Os reagentes usados são de padrão analítico, produzidos pela Merck.

III.2.2. Descontaminação de materiais

Cuidados foram tomados para evitar a contaminação das amostras. A vidraria foi substituída por teflon e o sistema de produção de íons do espectrômetro foi descontaminado antes de ser usado.

A descontaminação deste sistema, que consiste na base, postes, filamento e cartucho, foi feita da seguinte forma: as bases, os postes e os cartuchos são primeiramente limpos com escovas de fibra de vidro; posteriormente são lavados com detergente EXTRAN, depois sucessivamente com água bidestilada, álcool e acetona, utilizando-se ultra-som. O filamento é pré-aquecimento durante 30 min. com a passagem de uma corrente de 4,8 para eliminar impurezas, antes da deposição da amostra. Este pré-aquecimento é feito para eliminar impurezas como sódio, bário, potássio, que podem interferir ou inibir a produção de corrente iônica do elemento a ser analisado.

III.2.3. a) Procedimento de preparação de amostras de cádmio.

Para análises de cádmio, preparou-se uma solução de cloreto de cádmio, de concentração, $C = 56,6 \mu\text{g/ml}$. Uma gota desta solução foi separada em um becker de teflon e a ela foram adicionadas uma gota de sílica-gel e uma gota de ácido fosfórico 0,75 N, nesta ordem.⁽¹⁶⁾ Posteriormente, uma gota desta mistura foi depositada em filamento simples de rênio.

A secagem da amostra foi feita com a passagem de uma corrente de 0,05 A. Em seguida, elevou-se a corrente lentamente até 1,6A. Posteriormente, a corrente foi aumentada, desta vez rapidamente, até que o filamento ficasse rubro instantaneamente, para eliminar a maior quantidade de impurezas possíveis, sem que houvesse perdas de íons cádmio. O filamento depositado, apresentou uma película cinza-claro, e a massa depositada foi da ordem de 1 μg . Posteriormente foi montado no cartucho e levado ao espectrômetro de massa para análise.

A emissão de íons existentes no filamento é devido ao aumento da temperatura do filamento pela passagem da corrente; desta forma, a corrente no filamento depositado foi levada lentamente para que a pressão dentro do espectrômetro não aumentasse, dificultando a ionização do elemento de interesse.

Devido a deposição da sílica-gel e do ácido fosfórico, houve um aumento de emissão de íons Na^+ , K^+ , e Ba^+ , dificultando as condições de análise. Para eliminar estes íons, todas as análises foram precedidas de uma desgaseificação de 90 min., seguida por um resfriamento de 30 min. Durante este período de desgaseificação, a corrente no filamento não ultrapassou a 1,8 A. Um sinal estável e de intensidade suficiente para a análise devido a evaporação e ionização de íons Cd^+ , foi obtida com a elevação da corrente até 2,2 A.

III.2.3.b) Obtenção e medidas das correntes iônicas.

Após o resfriamento por 30 min., a corrente do filamento é aumentada novamente, desta vez um pouco mais rapidamente do que durante a desgaseificação, pois íons interferentes não alteram a pressão.

Quando a corrente atinge 1,7 A., observa-se um sinal, de baixa intensidade, devido a evaporação e ionização de íons Cd^+ . Então, o pico de maior intensidade é focalizado com a variação no sistema de aceleração de íons, (variação do campo magnético) de modo a maximizar a intensidade. Em seguida, a corrente é elevada lentamente, seguida de focalização do feixe, até atingir 2,2 A, quando é obtido um sinal estável e de intensidade proporcional a 2,1 V.

As medidas de razões isotópicas são obtidas por varredura automática na região de massa do cádmio, sendo que os parâmetros introduzidos previamente no mini-computador foram:

número de medias (varreduras) = 10,0

tempo de integração para cada isótopo de cádmio e para a intensidade de fundo = 0,48s.

isótopo de referência = 112

número de medidas em cada pico = 4,0

número de isótopos = 6,0.

As razões envolvendo ^{106}Cd e ^{108}Cd não foram medidas porque estes isótopos apresentam baixa abundância que acarretam em desvios padrões maiores que 2%.

Além disso, não são necessários para o cálculo do fluxo integrado de nêutrons e correções de normalização.

III.2.4. a) Procedimento de preparação de amostras de gadolínio.

Para análises de amostras de gadolínio, preparou-se uma solução de cloreto de gadolínio de concentração, $C = 4,91 \mu\text{g/ml}$.

A partir de análises anteriores, constatou-se que a quantidade de gadolínio necessária para a análise por espectrometria de massa é da ordem de 1 μg e o volume usado é de aproximadamente 0,01 ml. A solução preparada é de concentração menor que a necessária, mas foi usada porque o intuito é fornecer a menor quantidade de gadolínio para irradiação, para diminuir o efeito de depressão de fluxo. Para se conseguir a con

centração necessária, para análise, as amostras foram evaporadas e dissolvidas novamente.

Uma solução foi preparada em forma de cloreto porque um dos maiores problemas encontrados em análises de terras raras por espectrometria de massa, é a interferência isobárica de monóxidos de terras raras leves no espectro de massa dos terras raras pesados,⁽³¹⁾ além da interferência do monóxido de bário no espectro de massa do gadolínio.

As amostras de gadolínio foram analisadas usando-se filamento duplo de rênio com a deposição da amostra juntamente com uma solução de grafita coloidal.

A solução de grafita coloidal foi usada para garantir a supressão de monóxidos interferentes, pois o carbono age como um redutor.⁽¹⁶⁾

Desta forma, uma alíquota da amostra foi depositada sobre o filamento (filamento da esquerda), e secada com a passagem de uma corrente de 0,05mA. Posteriormente a corrente foi levada lentamente até 1,6mA, em intervalos de 0,1 mA durante 30s até 1,0mA e 0,05mA durante 1 min. até 1,6mA.

Posteriormente uma alíquota (volume aproximado de 0,01 ml.) de grafita coloidal foi depositada sobre a amostra e levada a secura com a passagem de uma corrente de 0,025 mA. Posteriormente, a corrente foi elevada lentamente até 1 mA, em intervalos de 0,1 mA durante 30s até 0,5 mA e 0,1 mA durante 1 min. até 1,0 mA.

Após a deposição da grafita, mais uma alíquota da amostra e da grafita foram depositadas nas mesmas condições descritas.

A deposição deve ser lenta e gradual para que a grafita possa agir, reagindo com o oxigênio e impendendo a formação de monóxidos.

O filamento depositado foi montado no cartucho e levado ao espectrômetro para análise.

Assim como para análises de cádmio, as análises de gadolínio foram precedidas por uma desgaseificação para liberação de íons interferentes. Neste caso, os íons interferentes foram Na^+ , K^+ , Ba^+ .

Durante a desgaseificação a corrente do filamento de ionização (filamento da direita) foi elevada lentamente até 4,4 A, quando é iniciada a elevação da corrente do filamento da amostra (filamento da esquerda). A corrente do filamento da amostra é elevada lentamente até 1,0 A. Este processo de desgaseificação é feita por um período de aproximadamente 4h.

III.2.4. b) Obtenção e medidas das correntes iônicas.

Após um intervalo de 30 min., inicia-se a análise com o aumento das correntes dos filamentos de ionização e amostra nas mesmas condições usadas para a desgaseificação.

Um sinal estável e de intensidade suficiente para medida, foi obtido quando a corrente do filamento de ionização atingiu 4,8 A e o da amostra, 1,6 A.

Um processo análogo ao do cádmio foi usado para maximizar a intensidade da corrente iônica. Posteriormente, o espectro de massa foi obtido manualmente devido a problemas técnico com o mini-computador.

III.3. Análise de amostras irradiadas.

III.3.1 - Irradiação de amostras no reator IEA-R1.

Quatro amostras de cloreto de cádmio e quatro de

cloreto de gadolínio foram irradiadas na zona refletora do reator IEA-R1 por 6 dias na posição 27-a, nas prateleiras, 2, 3, 5 e 6, separadamente, em intervalos de tempo consecutivos.

As amostras foram condicionadas em ampolas de quartzo, envolvidas por folhas de alumínio e colocadas em coelhos de irradiação, também de alumínio. O uso de folhas de alumínio visou a fixação das ampolas dentro dos coelhos e o aumento do fluxo térmico entre as ampolas e o moderador.

As ampolas usadas foram confeccionadas e seladas pela oficina de vidros de modo que facilitasse a sua abertura após a irradiação. As suas dimensões eram:

diâmetro externo = 0,8 cm
 diâmetro interno = 0,6 cm
 altura = 6,0 cm
 volume útil = 1,6 cm³
 volume usado = 0,5 cm³

Os coelhos de alumínio foram fornecidos e selados hermeticamente com uma prensa pneumática pelo Centro de Operação e Utilização do Reator de Pesquisa (COURP) e possuíam as seguintes dimensões:

diâmetro externo = 2,3 cm
 diâmetro interno = 2,1 cm
 altura = 7,5 cm

III.3.2 - Procedimento químico - analítico das amostras irradiadas

Após 7 dias de resfriamento devido a ativação da folha de alumínio, as amostras foram analisadas pelos mesmos processos usados para amostras não irradiadas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os valores de fluxo integrado, calculados a partir da variação da razão isotópica de $^{114}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$, e $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ para várias prateleiras da posição 27-A do reator de pesquisa IEA-R1 e para períodos de irradiação de 24h e 48h.

IV.1 - RAZÕES ISOTÓPICAS DE CÁDMIO E GADOLÍNIO

As razões isotópicas de cádmio e gadolínio foram obtidas a partir da medida de intensidade do feixe iônico, formado por íons metálicos, para evitar a correção devida a existência de dois isótopos de oxigênio⁽³³⁾.

Durante as análises isotópicas, verificou-se a ausência de íons CdO^+ e GdO^+ , indicando um aumento da eficiência de emissão de íons metálicos, para deposição de amostras de cádmio e gadolínio como cloreto com sílica-gel e grafita coloidal, respectivamente.

Como não usou-se padrões isotópicos de cádmio e gadolínio, o efeito de fracionamento de massa foi corrigido, usando-se os melhores valores de razões isotópicas obtidos por outros pesquisadores^(19,28).

Considerando-se que o efeito de fracionamento de

massa pode ser descrito por uma expansão linear, potencial ou exponencial do fator de fracionamento por unidade de massa, α , a escolha de uma destas expansões foi feita de modo que a expansão usada produzisse a melhor reprodutibilidade (cap. II).

Para as razões isotópicas de cádmio, os melhores resultados foram obtidos usando-se a expansão exponencial e o par isotópico (113,110). Este par isotópico foi usado porque o valor desta razão aproxima-se da unidade ($R_{30}^N = 0.96491$) e simultaneamente produz a máxima diferença de massa, $m_U - m_O = 3$.

As razões isotópicas de cádmio irradiado foram corrigidas assumindo-se que o fracionamento também é descrito pela expansão exponencial, pois os procedimentos químico-analítico foram mantidos. Neste caso, o par (113,110) não foi usado, pois a razão $^{113}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ modifica-se devido a irradiação não sendo possível determinar a razão do "estado padrão". O par isotópico usado foi ^{110}Cd , ^{116}Cd pois considerou-se que a razão $^{110}\text{Cd}/^{116}\text{Cd}$ não é modificada devido a baixa secção de choque de absorção destes isótopos.

As razões isotópicas do gadolínio, cujos espectros foram obtidos manualmente, foram medidos usando-se o método de interpolação de picos, em relação ao isótopo ^{160}Gd . Este método considera que a diminuição das intensidades iônicas devido a evaporação e a variação das intensidades de fundo, são lineares⁽⁴⁾.

O efeito de fracionamento de massa para amostras de gadolínio natural, foi corrigido considerando-se que este efeito, pode ser descrito por uma expansão em séries de potências do fator de fracionamento por unidade de massa, pois desta forma, obteve-se a melhor reprodutibilidade. As razões das amostras irradiadas também foram corrigidas desta maneira, pois os procedimentos químico-analítico foram mantidos.

As razões foram corrigidas usando-se o par iso-

tópico (156,160) para as amostras naturais e o par isotópico (154,160) para as amostras irradiadas. Estes pares foram escolhidos porque o valor da razão $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ aproxima-se da unidade ($R_{60}^N = 0,9361$) e simultaneamente produz a máxima diferença de massa, $m_u - m_v = 4$. O mesmo par isotópico não foi usado para corrigir o efeito de fracionamento das amostras irradiadas porque o valor da razão $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ é modificada devido a alta secção de choque de captura radioativa do ^{155}Gd . O par (154,160) foi usado porque considerou-se que o valor da razão $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$, manteve-se constante durante a irradiação.

Os valores de razões e abundâncias isotópicas de cádmio e gadolínio são mostrados nas tabelas IV.1 a IV.4. As razões isotópicas apresentam desvio padrão total relativo menores que 0,5%, excetuando-se as razões $^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ e $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ naturais, que são 0,80% e 0,96%, respectivamente.

Comparando-se os valores de razões isotópicas com os obtidos por outros pesquisadores^(10,11,23,28,29) verifica-se que existe uma concordância, dentro do erro, com os valores obtidos por Rosman et alii para cádmio, e com os valores obtidos por Eugster et alii para gadolínio. Os valores obtidos por outros pesquisadores^(11,23) não mostram concordância, indicando que esta diferença, pode ser devido ao uso dos valores obtidos por Rosman⁽²⁸⁾ e Eugster⁽¹⁰⁾ para correção do efeito de fracionamento de massa. Verifica-se também, que a precisão obtida é menor. As causas destes desvios podem ser devidas a condições químico-analítica que nunca são exatamente as mesmas para todas as análises. (Tabela IV.5 e IV.6).

Nas tabelas IV.7 e IV.8, observa-se que as variações das razões isotópicas significativas advêm das reações de captura radioativa pelos isótopos com alta secção de choque (^{113}Cd , ^{135}Gd e ^{137}Gd).

TABELA IV.1 - Razões isotópicas de cádmio.

	$^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{113}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{116}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$
NATURAL	$0,5238 \pm 0,0021$	$0,5333 \pm 0,0019$	$0,5012 \pm 0,0017$	$1,1750 \pm 0,0055$	$0,2999 \pm 0,0024$
P.2	$0,5239 \pm 0,0011$	$0,5333 \pm 0,0009$	$0,4812 \pm 0,0019$	$1,1888 \pm 0,0020$	$0,3005 \pm 0,0014$
P.3	$0,5262 \pm 0,0014$	$0,5360 \pm 0,0016$	$0,4800 \pm 0,0018$	$1,1986 \pm 0,0029$	$0,3019 \pm 0,0016$
P.5	$0,5257 \pm 0,0013$	$0,5352 \pm 0,0014$	$0,4813 \pm 0,0010$	$1,1957 \pm 0,0023$	$0,3016 \pm 0,0010$
P.6	$0,5237 \pm 0,0025$	$0,5324 \pm 0,0032$	$0,4838 \pm 0,0022$	$1,1929 \pm 0,0042$	$0,3002 \pm 0,0013$

TABELA IV.2 - Razões isotópicas de gadolínio.

	$^{154}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$^{155}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$^{156}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$^{160}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$
NATURAL	$0,139 \pm 0,001$	$0,944 \pm 0,004$	$1,308 \pm 0,005$	$1,592 \pm 0,008$	$1,396 \pm 0,004$
P.2	$0,182 \pm 0,001$	$1,198 \pm 0,005$	$1,907 \pm 0,012$	$2,406 \pm 0,010$	$1,827 \pm 0,006$
P.3	$0,192 \pm 0,001$	$1,233 \pm 0,007$	$1,942 \pm 0,010$	$2,592 \pm 0,011$	$1,927 \pm 0,006$
P.5	$0,193 \pm 0,002$	$1,212 \pm 0,010$	$1,903 \pm 0,011$	$2,567 \pm 0,016$	$1,930 \pm 0,008$
P.6	$0,178 \pm 0,001$	$1,163 \pm 0,006$	$1,854 \pm 0,016$	$2,319 \pm 0,018$	$1,788 \pm 0,008$

TABELA IV.3 - Abundâncias isotópicas de cádmio.

	^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	^{116}Cd
NATURAL	$12,988 \pm 0,015$	$13,222 \pm 0,019$	$24,794 \pm 0,031$	$12,428 \pm 0,014$	$29,132 \pm 0,067$	$7,436 \pm 0,018$
P.2	$13,007 \pm 0,007$	$13,239 \pm 0,001$	$24,826 \pm 0,017$	$11,947 \pm 0,028$	$29,512 \pm 0,020$	$7,461 \pm 0,003$
P.3	$13,016 \pm 0,002$	$13,258 \pm 0,011$	$24,736 \pm 0,009$	$11,874 \pm 0,006$	$29,649 \pm 0,019$	$7,467 \pm 0,001$
P.5	$13,015 \pm 0,009$	$13,249 \pm 0,010$	$24,756 \pm 0,018$	$11,914 \pm 0,002$	$29,600 \pm 0,004$	$7,466 \pm 0,005$
P.6	$12,985 \pm 0,025$	$13,200 \pm 0,045$	$24,795 \pm 0,027$	$11,996 \pm 0,023$	$29,579 \pm 0,086$	$7,445 \pm 0,021$

TABELA IV.4 - Abundâncias isotópicas de gadolínio.

	^{154}Gd	^{155}Gd	^{156}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd	^{160}Gd
NATURAL	$2,176 \pm 0,012$	$14,802 \pm 0,030$	$20,497 \pm 0,018$	$15,676 \pm 0,016$	$24,962 \pm 0,058$	$21,886 \pm 0,012$
P.2	$2,140 \pm 0,003$	$14,070 \pm 0,010$	$22,391 \pm 0,012$	$11,743 \pm 0,002$	$28,256 \pm 0,062$	$21,449 \pm 0,032$
P.3	$2,163 \pm 0,002$	$13,874 \pm 0,022$	$21,855 \pm 0,021$	$11,253 \pm 0,018$	$29,165 \pm 0,028$	$21,689 \pm 0,014$
P.5	$2,181 \pm 0,012$	$13,730 \pm 0,066$	$21,558 \pm 0,092$	$11,357 \pm 0,032$	$29,071 \pm 0,140$	$21,861 \pm 0,117$
P.6	$2,148 \pm 0,001$	$14,011 \pm 0,017$	$22,326 \pm 0,047$	$12,045 \pm 0,012$	$27,937 \pm 0,056$	$21,534 \pm 0,012$

TABELA IV.5 - Razões isotópicas de cádmio natural.

	106/112	108/112	110/112	111/112	113/112	114/112	116/112
Laboratório padrão							
Rosman and De Laeter, (1976) (metal puro -- JMC)*	0,05418	0,03805	0,52545	0,53461	0,50280	1,17342	0,30145
Rosman e De Laeter, (1975)	0,05415 [±]	0,03810 [±]	0,52542 [±]	0,53430 [±]	0,50240 [±]	1,17383 [±]	0,30147 [±]
Moraes, Kakazu, Iyer Rodrigues (1980)	0,00003	0,00002	0,00010	0,00010	0,00011	0,00011	0,00008
Health, (1977-1978)	0,05391 [±]	0,03781 [±]	0,5156 [±]	0,5313 [±]	0,5078 [±]	1,1797 [±]	0,3047 [±]
neste trabalho	0,00005	0,00004	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0001
	0,05069	0,03656	0,51475	0,52971	0,50935	1,1990	0,31491
	-	-	0,5238 [±]	0,5333 [±]	0,5012 [±]	1,1750 [±]	0,2999 [±]
			0,0021	0,0019	0,0017	0,0055	0,0024

* usado para corrigir o efeito de fracionamento de massa.

TABELA IV.6 - Razões isotópicas de gadolínio natural

	152/160	154/160	155/160	156/160	157/160	158/160
Eugster, Tera, Burnett,	0,00928 [±]	0,09975 [±]	0,67692 [±]	0,9361 [±]	0,71589 [±]	1,13590 [±]
Wasserburg. (1970)*	0,00002	0,00002	0,00009		0,00004	0,00009
Health (1977-1978)	0,00913	0,09817	0,67260	0,93470	0,71598	1,13562
Neste trabalho	-	0,0994 [±]	0,6763 [±]	0,9365 [±]	0,71621 [±]	1,1405 [±]
		0,0010	0,0037	0,0044	0,0042	0,0036

* Usado para corrigir o efeito de fracionamento de massa.

TABELA IV.7 - Variação da abundância isotópica de Cádmio

	¹¹⁰ Cd	σ	¹¹¹ Cd	σ	¹¹² Cd	σ	¹¹³ Cd	σ	¹¹⁴ Cd	σ	¹¹⁶ Cd	σ
P2	0,019	0,017	0,017	0,019	0,032	0,035	-0,481	0,031	0,382	0,070	0,025	0,018
P3	0,028	0,015	0,036	0,022	0,058	0,032	-0,554	0,015	0,517	0,070	0,031	0,018
P5	0,027	0,017	0,027	0,021	0,038	0,036	-0,514	0,014	0,468	0,067	0,030	0,019
P6	0,003	0,029	0,022	0,049	0,010	0,041	-0,432	0,027	0,447	0,019	0,009	0,028

TABELA IV.8 - Variação da abundância isotópica de Gadolínio

	¹⁵⁴ Gd	σ	¹⁵⁵ Gd	σ	¹⁵⁶ Gd	σ	¹⁵⁷ Gd	σ	¹⁵⁸ Gd	σ	¹⁶⁰ Gd	σ
P2	-0,036	0,012	-0,732	0,032	1,894	0,022	-3,933	0,016	3,294	0,85	-0,437	0,034
P3	-0,013	0,012	-0,928	0,037	1,358	0,028	-4,423	0,024	4,203	0,064	-0,197	0,018
P5	0,005	0,017	-1,072	0,072	1,061	0,094	-4,319	0,036	4,109	0,152	-0,025	0,118
P6	-0,028	0,012	-0,791	0,034	1,829	0,050	-3,631	0,020	2,975	0,081	-0,352	0,017

IV.2 - CÁLCULO DO FLUXO INTEGRADO

O cálculo do fluxo integrado de neutrons envolve o valor da secção de choque efetiva de absorção de neutrons.

Como as amostras, em forma de solução, foram irradiadas na zona refletora do reator, considerou-se que os neutrons sofrem um número de colisões suficientes para que a distribuição de energia dos neutrons possa ser representada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann.

A partir da temperatura do moderador, calculou-se a energia térmica dos neutrons, $E = 10,0264 \pm 0,0001$ eV, a velocidade mais provável, $v = (2,2473 \pm 0,0002) \times 10^5$ cm/s e a energia mais provável, $E = (0,0132 \pm 0,0001)$ eV.

A secção de choque de ^{113}Cd foi calculada usando-se os parâmetros de Westcott⁽³⁴⁾. Considerou-se que a secção de choque de absorção do cádmio é devida a secção de choque do ^{113}Cd (Tabela I.3), isto é, as contribuições dos outros isótopos são desprezíveis⁽³²⁾ e uma abundância isotópica natural de ^{113}Cd , de $(12,428 \pm 0,014)\%$. Usando-se a equação I e os valores: $g = (1,3495 \pm 0,0001)$, $s = (1,010 \pm 0,0005)$, calculados para $T = 29^\circ\text{C}$, $r = 0,03$ e $\sigma_0^{\text{Cd}} = (2450 \pm 30)$ barns tabelados, obteve-se o valor da secção de choque de absorção efetiva do cádmio, como sendo $(\sigma^{\text{Cd}})_{\text{ef}} = (3380 \pm 40)$ barns e do ^{113}Cd , como sendo $(\sigma^{113})_{\text{ef}} = (2,72 \pm 0,03) \times 10^4$ barns.

A secção de choque de ^{157}Gd foi calculada, considerando-se que devido a energias de ressonância ($E_0^{153} = 0,0268$ eV e $E_0^{157} = 0,0314$ eV) serem muito baixos, o comportamento $1/v$ domina para energias menores que aproximadamente $0,04$ eV⁽¹⁰⁾. Assumiu-se também que o valor $\langle\sigma v\rangle$ não depende muito da temperatura e é $\langle\sigma v\rangle = (4,75 \pm 0,23) \times 10^{-14}$ cm³/s pa

ra um intervalo de 100 K a 393 K. Desta forma, usando-se o valor da velocidade mais provável do neutron, obtêm-se o valor de $\sigma^{157} = (2,11 \pm 0,11) \times 10^5$ barns.

Os valores de fluxo integrado calculados são apresentados na tabela IV.9 e IV.10.

TABELA IV.9 - Valores de fluxo integrado calculado para um período de irradiação de 48h descontinuas (6 dias).

Posição	Valor extrapolado ($\times 10^{16}$ n/cm ²)	Usando Gd ($\times 10^{16}$ n/cm ²)	σ (%)	Usando Cd ($\times 10^{16}$ n/cm ²)	σ (%)	Gd V(%)	Cd V(%)	δ (%)
P2	1,50	1,48 \pm 0,08	5,4	1,39 \pm 0,19	14	1,3	7,3	6,1
P3	1,71	1,82 \pm 0,10	5,5	1,68 \pm 0,20	12	6,4	1,8	7,7
P5	1,62	1,78 \pm 0,09	5,1	1,54 \pm 0,17	11	9,9	4,9	13,5
P6	1,25	1,33 \pm 0,07	5,3	1,34 \pm 0,22	16	6,4	7,2	0,7

TABELA IV.10 - Valores de fluxo integrado calculado para um período de irradiação de 24h descontinuas (3 dias).

Posição	Valor extrapolado ($\times 10^{17}$ n/cm ²)	Usando Gd ($\times 10^{17}$ n/cm ²)	σ (%)	Usando Cd ($\times 10^{17}$ n/cm ²)	σ (%)	Gd V(%)	Cd V(%)	δ (%)
P3	8,57	8,94 \pm 0,51	5,7	9,49 \pm 1,65	17	4,3	11	6,2

onde

$$v^{Gd}(\%) = \left| \frac{\tau E - Gd}{\tau E} \right| \times 100$$

$$\delta(\%) = \left| \frac{\tau^{Cd} - \tau^{Gd}}{\tau^{Gd}} \right| \times 100$$

τ^E é o fluxo extrapolado

τ^{Cd} é o fluxo calculado usando cádmio

τ^{Gd} é o fluxo calculado usando gadolínio.

Nestas tabelas, os valores fornecidos pela gerência de operações do reator (COURP) foram extrapolados, pois estas medidas foram obtidas pelo método de ativação de folhas de ouro, irradiadas durante um pequeno intervalo de tempo. A extrapolação foi feita supondo-se que o fluxo manteve-se constante durante o período de irradiação das amostras analisadas (48h e 24h descontínuas). Estes valores foram usados apenas para verificação da ordem de grandeza do fluxo integrado calculado a partir da medida de variação da razão isotópica.

Os valores da tabela IV.10 foram obtidos a partir de estudos preliminares para uma irradiação de 3 dias (24h descontínuas).

A comparação entre os valores de fluxo integrado usando cádmio e gadolínio, mostra que os desvios relativos, $\delta(\%)$, são de aproximadamente 10%. Estes desvios são comparáveis aos obtidos por outros pesquisadores (10,18).

Os erros apresentados nos valores de fluxo integrado, são desvios padrões calculados por propagação de erros. A maior parcela deste erro é devido ao desvio padrão das diferenças entre as razões isotópicas e melhores resultados não foram obtidos para fluxos integrados nas prateleiras P3 e P5, por que para fluxos integrados variando de aproximadamente 30%, as razões isotópicas apresentam a mesma precisão (27).

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o gadolínio é mais indicado para medidas de fluxo integrado e que melhores resultados poderão ser obtidos para fluxos integrados maiores, ou seja, maiores diferenças entre as razões isotópicas da amostra antes e depois da irradiação. Este aumento na diferença entre as razões isotópicas pode ser obtido com um aumento do período de irradiação, porém um dos inconvenientes deste aumento, pode ser a variação da abundância isotópica dos isótopos com baixa secção de choque, tornando necessário o uso de elementos altamente enriquecidos em isótopos com alta secção de choque, ou a introdução de um fator que considera o consumo do isótopo de baixa secção de choque de absorção.

C A P Í T U L O . VC O N C L U S ã O

A partir da análise dos resultados obtidos, observa-se que para o período de irradiação usado, as suposições feitas para o cálculo do fluxo integrado usando cádmio natural e gadolínio natural, são válidas. Ou seja, somente as abundâncias isotópicas de ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd e ^{158}Gd , sofrem variações consideráveis devido às reações de captura radioativa; as variações das abundâncias isotópicas de ^{111}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{115}Cd e ^{154}Gd são da mesma ordem de grandeza dos erros envolvidos na análise.

A técnica de deposição do cádmio em arranjos de filamento simples com sílica-gel e técnica de deposição do gadolínio com grafita coloidal foram adequados, uma vez que os valores das razões isotópicas obtidos apresentam desvios padrões total relativo próximos a 0,5%, exceto para as razões cujas abundâncias são menores que 10%. Neste caso, o desvio padrão total relativo é menor que 1,0%. Além disso, esses resultados mostram, que a expansão exponencial e a expansão em séries de potências podem ser usadas para corrigir o efeito de fracionamento de massa do cádmio e gadolínio, respectivamente.

Pelos dados apresentados na tabela IV.9, verifica-se que os valores de fluxo integrado usando gadolínio, apresentam desvios padrões relativos de aproximadamente 6% e usan-

do cádmio, menores que 20%. Estes erros podem ser atribuídos a pequena variação das razões isotópicas.

Desta forma, pode-se concluir que o gadolínio é mais indicado para medidas de fluxo integrado e que melhores resultados poderão ser obtidos para fluxos integrados maiores, ou seja maiores variações das razões isotópicas, usando-se amostras altamente enriquecidas em um dos isótopos com alta seção de choque (^{113}Cd ou ^{157}Gd).

APENDICE

Cálculo do desvio padrão interno, desvio padrão interno relativo, desvio padrão externo, desvio padrão externo relativo, desvio padrão total das razões isotópicas.

1. DESVIO PADRÃO INTERNO

O desvio padrão interno S_{in} , é calculado por meio da fórmula

$$S_{in} = \sqrt{\frac{1}{(j-1)k} \sum_j \sum_k (R_{jk} - \bar{R}_j)^2}$$

onde k é o número de varreduras

j é o número de análises

R_{ik} é a razão medida

\bar{R}_j é a média de k varreduras.

2. DESVIO PADRÃO INTERNO RELATIVO

É calculado pela fórmula:

$$RS_{in}(\%) = \frac{100 \times S_{in}}{\bar{R}}$$

onde $\bar{R} = \frac{1}{k} \sum_j R_j$ média das razões isotópicas.

3. DESVIO PADRÃO EXTERNO

É calculado por:

$$S_{\text{ext}} = \sqrt{\frac{1}{(j-1)} \sum_j (R_{jk} - \bar{R})^2 - \frac{1}{k} (S_{in})^2}$$

4. DESVIO PADRÃO EXTERNO RELATIVO

$$RS_{\text{ext}}(\%) = \frac{100 \times S_{\text{ext}}}{\bar{R}}$$

5. DESVIO PADRÃO TOTAL

$$S_t = \sqrt{(RS_{in})^2 + (RS_{ext})^2}$$

Cálculo da abundância isotópica e desvios padrão.

1. A ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA é calculada por:

$$\bar{A}_{m,n} = \frac{R_{mn}}{\sum_m R_{mn} + 1} \times 100 \quad \text{abundância média.}$$

onde n é o isótopo de referência.

m é o isotópico cuja abundância quer se determinar.

2. DESVIO PADRÃO DA MÉDIA

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_j (\bar{A}_{jmn} - \bar{A}_{mn})^2}$$

onde $\bar{A}_{mn} = \frac{1}{J} \sum_j \bar{A}_{jmn}$ média das abundâncias.

j = número de análises.

3. DESVIO PADRÃO DA MÉDIA RELATIVO

$$R\bar{S} = \frac{100 \times \bar{S}}{\bar{A}_{\min}}$$

Cálculo do erro no valor do fluxo integrado devido a propagação de erros dos parâmetros envolvidos.⁽¹⁾

O fluxo integrado de nêutrons usando cádmio é calculado pela expressão:

$$\tau = \frac{R_{ij} - R_{ij}^0}{\sigma^j [1 + R_{ij}^0]}, \quad i = j+1$$

O erro associado à grandeza τ devido ao erro associado às medidas de razões isotópicas e secções de choque é:

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial D} \right)^2 (dD)^2 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma^j} \right)^2 (d\sigma^j)^2 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial R_{ij}^0} \right)^2 (dR_{ij}^0)^2$$

$$D = R_{ij} - R_{ij}^0$$

$$dD = \sqrt{(dR_{ij})^2 + (dR_{ij}^0)^2}$$

$$(d\tau)^2 = \left[\frac{1}{\sigma^i (1 + R_{ij}^0)} \right]^2 (dD)^2 + \left[\frac{(R_{ij} - R_{ij}^0)}{(\sigma^i)^2 [1 + R_{ij}^0]} \right]^2 (d\sigma^j)^2 +$$

$$+ \left[\frac{R_{ij} - R_{ij}^0}{\sigma^j [1 + R_{ij}^0]} \right]^2 (dR_{ij})^2$$

$$d\tau = \frac{(R_{ij} - R_{ij}^0)}{\sigma^i (1 + R_{ij}^0)} \left[\frac{(dD)^2}{(R_{ij} - R_{ij}^0)^2} + \left(\frac{d\sigma^j}{\sigma^j} \right)^2 + \frac{(dR_{ij}^0)^2}{[1 + R_{ij}^0]^2} \right]^{1/2}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atomica, maio 1978. (IEA-Inf-60).
- 2) BECKURTZ, K.H. & WIRTZ, K. Neutron physics. New York, Springer-Verlag, 1964.
- 3) BURLINGAME, A.L.; SHACKLETON, C.H.; HOWE, I.; CHIZHOV, O.S. Mass spectroscopy fundamental reviews: Anal. Chem., 50: 364R, 1978.
- 4) CAMERON, A.E. Mass spectrometry of uranium hexafluoride. In: RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington US. Government Printing Office, 1964.
- 5) CAMERON, A.E.; SMITH, D.H.; WALKER, R.L. Mass spectrometry manogram-size samples of lead. Anal. Chem., 41(3): 525-6, 1969.
- 6) DELMORE, J.E. The ionization of selected elements of interest in the nuclear fuel cycle. In: RAAPHORST, J.G. Van ed. Nuclear mass spectrometry: proceedings of a symposium held in Petten 9-12 October, 1978. 1978. p.32-46.
- 7) DE REGGE, P. & BODEN, R. Determination of actinides and fission products by mass spectrometry isotopic dilution for burnup measurements of nuclear fuels. In: DALY, N.R. ed. Advances in mass spectrometry, proceedings of the 7th Int. Mass Spectrometry conference, held in Florence, 30 Aug.-3 Sept., 1976. London, Heyden, 1978. p.528-41.

- 8) DOBROZEMSKY, R.; PICHIMAYER, F.; VIEHBOCK, F.P. Massenspektrometrische bestimmung der neutromen-eifangsquerschnite von isotopen der seltenen erden. Int. J. Mass Spectrom. Ion Source, 6:435-50, 1971.
- 9) DUDESTARDT, J.J. & HAMILTON, L.J. Nuclear reactor analysis. New York, John Wiley, 1976.
- 10) EUGSTER, O.; TERA, F.; BURNETT, D.S.; WASSERBURG, G. J. Isotopic composition of gadolinium and neutron - capture effects in some meteorites. J. Geophys. Res., 75(14): 2753-68, 1970.
- 11) HEATH, R.L. Table of isotopes. In: WEAST, R.C. CRC Handbook of chemistry and physics. 58.ed. Cleveland, Ohio CRC, 1977-78. p.B270-B354.
- 12) HENRY, A.F. Nuclear reactor analysis. Cambridge, Massachusets Institute of Technology, 1975.
- 13) HUGHES, D.J. & HARVEY, J.A. Neutron cross section. New York, McGraw-Hill, 1955. (BNL-325).
- 14) INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Neutron fluence measurements. Vienna, 1970. (TRS-107).
- 15) IYER, S.S.; TADEI, J.F.A.C.; MDRAES, N.M.P.; RODRIGUES, C. On line data acquisition and processing in a VARIAN TH-5 mass spectrometer. São Paulo, Instituto de Energia Atomica, 1978. (IEA-Pub-511).
- 16) KAKAZU, M.H. Otimização da emissão termoiônica e determinação de urânio ao nível de traços em rochas pela técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica. São Paulo, 1980. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

- 17) LONG, L.E. Earth Planet. Sci. Lett., 1:289-92, 1966 apud MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E. L. Internal normalization technique for high accuracy isotope dilution analysis - application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-89, 1974.
- 18) LOUBET, M. & ALLEGRE, C.J. Behavior of the rare earth elements in the Oklo natural reactor. Geochim. Cosmochim. Acta, 41:1539-49, 1977.
- 19) MAECK, W.J. Proposed determination of nuclear fuel burn-up the ratio of two stable fission products of the same elements. Idaho, Phillips Petroleum, Apr. 1965. (IDO-14642).
- 20) MOLLER, H.B.; SHORE, F.J.; SAILOR, V.L. Low energy neutron resonances in erbium and gadolinium. Nucl. Sci. Eng., 8:183-92, 1960.
- 21) MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization techniques for high accuracy isotope dilution analyses - application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-89, 1974.
- 22) MORAES, N.M.P. de Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, 1979. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-115).
- 23) MORAES, N.M.P.; KAKAZU, M.H.; IYER, S.S.S.; RODRIGUES, C. Mass spectrometry of submicrogram amount of lead and cadmium. An. Ass. Bras. Quim., 31(1/2), 1980. (Separata).
- 24) MUGHABGHAD, S.F. & GARNER, D.I. ed. Neutron cross section V.1: resonance parameter. 3ed. Brookhaven, Brookhaven National Lab., 1973. (BNL-325).

- 25) PENTEADO F9, A.C. Irradiações no reator e cálculos de ativação. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Inf-23).
- 26) RAY, W.E. The lanthanons as reactor poisons. In: ANDERSON; W.K. & THEILACKER, J.S. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, USAEC, 1962. p.
- 27) RIDLEY, R.G.; DALY, N.R.; DEAN, M.H. Isotopic analysis of uranium using an internal standard. Nucl. Instr. and Meth., 34:163-4, 1965.
- 28) ROSMAN, K.J.R. & DE LAETER, J.R. Isotope fractionation in meteoritic cadmium. Nature, 261:216-8, 1976.
- 29) ROSMAN, K.J.R. & DE LAETER, J.R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 16:385-94, 1975.
- 30) RUSSEL, W.A., PAPANASTASSIOU, D.A.; TROMBELLO, T. A. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials. Geochem. Cosmochim. Acta, 42:1075-90, 1978.
- 31) SCHUHMAN, S.; PHILPOTTS, J.A.; FRYER, P. Suppresion of monoxide interference in surface ionization mass spectrometry of rare earth elements. Anal. Chem., 52:214-6, 1980.
- 32) WALKER, W.H. Fission product data for thermal reactors. Part I - Cross sections. Ontario, Chalk River Nuclear Laboratories, Dec. 1969. (AECL-3037, Part I).
- 33) WASSERBERG, G.J.; JACOBSEN, S.B.; PAOLO, D.J.de; McCULLOCH, M.T. Precise determination of Sm/Nd ratios Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:2311-23, 1981.
- 34) WESTCOTT, C.H. Effective cross section values for well-moderated thermal reactor spectra. 3ed. Ontario, Chalk River Nuclear Laboratories, Sept. 1960. (AECL-1101).