

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA
DE MASSA E ALFA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E AVALIAÇÃO
DA SUA DISTRIBUIÇÃO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS

HELENA MIHO SHIHOMATSU

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer

SÃO PAULO

1987

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA
DE MASSA E ALFA NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E AVALIAÇÃO
DA SUA DISTRIBUIÇÃO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS

HELENA MIHO SHIHOMATSU

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer



SÃO PAULO
1987

Ao PAULO, MÁRCIO
e MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial ao DR. SUNDARAM SANKARA SUBBA IYER pela orientação, colaboração no desenvolvimento deste trabalho bem como pela amizade e confiança em mim depositada.

AGRADEÇO AINDA:

DR. CLÁUDIO RODRIGUES e DR. SPERO PENHA MORATO, pela oportunidade e apoio a mim dados.

NOEMIA M.P. DE MORAES, MARIA INÊS C. CANTAGALO e MAURÍCIO H. KAKAZU pela colaboração, discussão durante a realização do trabalho e sugestões prestadas na redação.

PAULO, pela compreensão e apoio nos momentos difíceis, que por força maior tivemos que enfrentar.

DRª MARINA VASCONCELLOS e VERA L.R. SALVADOR, pelos dados fornecidos para a comparação dos resultados.

DR. PAULO BARRETO, pelas amostras de minerais.

AOS COLEGAS DO IPEN, pela amizade e incentivo.

DIVISÃO DE INFORMAÇÃO E DOCUMENTAÇÃO CIENTÍFICA (IHD), pela revisão bibliográfica.

DIVISÃO DE OFICINAS (IEO), pelos serviços prestados.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN), pelo apoio material e financeiro.

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, determinação de urânio em matérias-primas nucleares na faixa de concentração de 2-4000 ppm pelas técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) e alfa (DIEA), empregando o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U . Para este fim, realizou-se estudo da emissão termoiónica do urânio nos arranjos de filamentos de rênio simples plano, simples barco e duplo para análise isotópica do urânio por espectrometria de massa. Otimizou-se também as condições experimentais ótimas para preparação da fonte por eletrodeposição de urânio, tais como: densidade de corrente, pH da solução mistura (amostra e eletrólito), concentração da solução eletrolítica, tempo de eletrodeposição e distância entre os eletrodos para análise por espectrometria alfa.

As amostras de rochas graníticas, minerais e minério de urânio analisadas necessitaram de um pré-tratamento para o qual foram estabelecidos procedimentos de dissolução e separação química do urânio.

A precisão e a exatidão total encontradas foram da ordem de 0,5% e 1% para DIEM e 1% e 2% para DIEA, respectivamente.

Desenvolveu-se também a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U). Esta técnica apresenta a grande vantagem de fornecer dois valores independentes da concentração do urânio em uma única diluição através da qual foi possível avaliar o procedimento químico adotado, e estudar tanto a distribuição de urânio nos minerais como o efeito do fracionamento isotópico nas medidas das razões isotópicas por espectrometria de massa. A precisão observada, entre os dois valores da concentração de urânio na mesma diluição foi inferior que 0,5% em todas as amostras confirmando a confiabilidade do procedimento químico e a grande potencialidade da técnica empregada.

Apresenta-se uma discussão da exatidão baseando-se nas determinações da concentração do urânio nas mesmas amostras obtidas neste trabalho e por outros pesquisadores, que empregaram várias técnicas inclusive as técnicas de DIEM e DIEA.

ABSTRACT

Determination of uranium in the concentration range of 2 to 4000 ppm in nuclear raw materials by mass spectrometric (MSID) and alpha spectrometric isotope dilution techniques (ASID), employing the isotope tracer enriched in ^{233}U , is presented in this work. An investigation on the nature of the thermoionic emission of uranium in various types of filament arrangements like, single plane rhenium, single boat and double, are carried out for the isotope analysis by mass spectrometry. In the preparation of the sources for alpha spectrometry by electrodeposition the experimental parameters involved such as: current density, pH of the mixed solution containing sample and electrolyte, concentration of the electrolyte solution, time of deposition and distance between electrodes are optimised.

The whole rock, mineral and the uranium ore concentrates analysed needed a pretreatment and as such experimental procedures for the dissolution of samples and the chemical separation of uranium are established.

The total precision and accuracy obtained are of the order of 0,5% to 1% in MSID and 1% to 2% for ASID respectively.

The technique of isotope dilution mass spectrometry with the addition of two tracers (^{233}U and ^{235}U) was also developed. This technique offers a great advantage by providing two independent values for the concentration of uranium in single dilution, by which it is possible to evaluate the chemical procedures adopted, study the distribution of uranium in uranium minerals and investigate the effect of fractionation in the measurement of isotope ratios by thermoionic mass spectrometry. The precision obtained between two values in same dilution is of the order of

0,5% for all the samples; thereby confirming the quality of chemical procedure and the potentiality of the method.

The accuracy of the technique is discussed based on the determination of uranium in the same samples by other research workers employing various analytical techniques including mass spectrometric and alpha spectrometric isotope dilution techniques (MSID & ASID).

1

1

SUMÁRIO

PÁGINA

I	INTRODUÇÃO	1
II.	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	5
II.1.	Espectrometria de Massa Termoiónica	5
II.1.1.	Mecanismo de termoionização.....	5
II.1.1.1.	Material do filamento	6
II.1.1.2.	Arranjos de filamento	8
II.2.	Espectrometria Alfa	11
II.2.1.	Detetor Semicondutor - Barreira de Superfície ..	13
II.2.2.	Técnica de Preparação de Amostra para Análises por Espectrometria Alfa	15
II.2.2.1.	Eletrodeposição	15
II.3.	Técnica de Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa e Alfa	18
II.3.1.	Diluição Isotópica com Traçador Isotópico Enri- quecido em ^{233}U	20
II.3.2.	Diluição Isotópica com Adição de dois Traçadores Isotópicos (^{233}U e ^{235}U)	21
II.3.3.	Considerações Práticas	23
III.	PARTE EXPERIMENTAL	26
III.1	Espectrômetro de Massa TH-5 e Sistema de Aquisição e Pro- cessamento de Dados	26
III.1.1.	Espectrômetro de Massa TH-5	26
III.1.2.	Sistema de Aquisição e Processamento de Dados ..	26
III.2.	Espectrômetro Alfa e Acessórios	32
III.3.	Estudo da Emissão Termoiónica de Urânio	36
III.3.1.	Montagem dos Arranjos	36
III.3.2.	Preparação das Soluções de Estudo	37
III.3.3.	Deposição do Urânio	39
III.3.4.	Procedimento de Análise	41

III.4. Otimização dos Parâmetros de Eletrodeposição	42
III.4.1. Preparação das Soluções de Estudo	44
III.4.2. Deposição do Urânio	44
III.4.3. Procedimento de Análise	45
III.5. Procedimento Químico-Analíticos Empregados Nas Técnicas de Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa e Alfa	
III.5.1. Calibração de Traçador	45
III.5.2. Preparação Química das Amostras Geológicas ...	48
III.5.2.1. Dissolução	48
III.5.2.2. Separação química do urânio	51
III.5.2.3. Deposição das amostras	55
III.5.3. Procedimento de Análise por Espectrometria de Massa	56
III.5.4. Procedimento de Análise por Espectrometria Alfa	56
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
IV.1. Estudo da Emissão Termiônica do Urânio em Diferentes Arranjos de Filamentos	61
IV.2. Otimização dos Parâmetros da Técnica de Eletrodeposição de Urânio	63
IV.2.1. Influência da Densidade de Corrente no Rendimento de Deposição do Urânio	63
IV.2.2. Influência da Concentração da Solução Eletrolítica no Rendimento de Deposição do Urânio	64
IV.2.3. Influência do pH no rendimento de Deposição do Urânio	64
IV.2.4. Influência da Distância entre os Eletrodos no Rendimento de Deposição do Urânio	68
IV.2.5. Influência do Tempo de Eletrodeposição no Rendimento de Deposição do Urânio	68
IV.3. Determinação de Urânio nas Amostras Geológicas pelas Técnicas de DIEM e DIEA	71
IV.3.1. Calibração da Solução de Traçador	71
IV.3.2. Determinação da Concentração de Urânio pela Técnica de DIEM	73
IV.3.2.1. DIEM com adição de um traçador	75
IV.3.2.2. DIEM com adição de dois traçadores .	75

	PÁGINA
IV.3.3. Determinação da Concentração de Urânio pela Técnica de DIEA	78
IV.3.4. Comparação dos Resultados e Avaliação das Técnicas Analíticas	80
IV.3.4.1. Distribuição de urânio e os erros na determinação de sua concentração ...	87
V. CONCLUSÃO	89
APÊNDICE 1	92
APÊNDICE 2	94
APÊNDICE 3	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

I. INTRODUÇÃO

O conhecimento preciso e exato das composições isotópicas e das concentrações dos elementos de interesse nuclear, em níveis desde partes por milhões até porcentagens, é essencialmente requerido nas várias atividades desenvolvidas no ciclo do combustível nuclear. Estas atividades incluem desde a mineração até o gerenciamento do rejeito radioativo.

Os métodos físico-químicos de determinação da concentração de um dado elemento empregam geralmente técnicas de Fluorescência de Raio-X, Análise por Ativação Neutrônica, Espectrometria de Massa e Alfa.

Na química nuclear, a espectrometria de massa é a única técnica bem estabelecida e rotineiramente usada nas determinações precisas e exatas das composições isotópicas de urânio e plutônio, cujas concentrações também podem ser medidas através da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) (Stuckless, 1986). Desta forma a espectrometria de massa torna-se indispensável na caracterização dos combustíveis nucleares irradiados e não irradiados, na medida da taxa de queima (burn-up), salvaguarda, contabilidade do material nuclear e armazenamento dos rejeitos radioativos.

A espectrometria de partícula alfa juntamente com a técnica de diluição isotópica (DIEA) com o uso de traçador isotópico ^{238}Pu ou ^{239}Pu tem-se constituído numa técnica alternativa para a determinação das concentrações de plutônio em soluções de combustíveis irradiados (Ramaniah et al, 1980). A escolha do traçador depende da taxa de queima do combustível (burn-up), e é usado para alterar a razão de atividade $\alpha \text{ } ^{238}\text{Pu} / (^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$ da amostra por um fator de 10. A técnica de DIEA apresenta todas as vantagens da técnica de DIEM, sendo recomendada como alternativa quando o traçador normalmente empregado, ^{242}Pu , não é disponível.

Um outro método de determinação da concentração empregando a técnica de espectrometria alfa baseia-se na construção de uma curva de calibração. Neste caso a precisão e a exatidão de análise são inferiores às da técnica de DIEA. Nas análises de urânio em materiais geológicos, esses valores foram melhorados com o emprego do traçador artificial enriquecido em ^{236}U . Entretanto, o ^{236}U é de difícil obtenção por ser proveniente de combustíveis de urânio irradiados, exigindo várias etapas de purificação.

As medidas precisas e exatas tanto das razões isotópicas como das razões das atividades α obtidas respectivamente por espectrometria de massa e espectrometria alfa são afetadas por fenômenos inerentes às técnicas denominadas "fracionamento isotópico" para o primeiro caso e "superposição de espectro alfa" para o segundo. Para corrigir o efeito do fracionamento isotópico, que pode introduzir erros sistemáticos nos resultados de razões isotópicas, é determinado experimentalmente um fator de correção que é aplicado nos valores das razões isotópicas medidas. Enquanto que o efeito da "superposição de espectro alfa", que pode levar às integrações das áreas imprecisas dos picos de interesses, é minimizado com empregos de programas de computação elaborados para leitura de espectros alfa.

O traçador isotópico geralmente empregado na determinação de urânio em materiais geológicos pela técnica de DIEM é o enriquecido em ^{235}U (Stuckless et al, 1976; Kakazu et al, 1981), enquanto que na técnica de DIEA usa-se o enriquecido em ^{236}U (Stuckless et al, 1976). As determinações de urânio pela primeira técnica requerem entre outras a medida da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra que segundo os estudos de Chen et al (1981) este valor é constante dentro da precisão de análise. Mas esta constatação não pode ser adotada para minérios de urânio de Oklo (Boyer et al, 1975), Gabão, onde houve uma grande variação desta razão isotópica, devido ao funcionamento do reator nuclear natural. Assim, o emprego do traçador isotópico enriquecido em ^{235}U requer pelo menos uma determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra.

Para matrizes complexas, tal como as soluções altamente radioativas provenientes de combustíveis nucleares irradiados, De Bièvre et al (1979) recomendam o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U devido à sua ausência nas reações nucleares de fissão. Assim, o emprego desse traçador na determinação de urânio pela técnica de DIEM elimina a necessidade de determinação separada da razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra e simplifica consequentemente a equação empregada no cálculo da concentração de urânio pela técnica de DIEM.

A exposição acima mostra que é interessante investigar o emprego do traçador isotópico enriquecido em ^{233}U , como traçador alternativo, na determinação de urânio em materiais geológicos por diluição isotópica. Além disso, a possibilidade de usar os dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) em uma única diluição, torna a técnica de DIEM atraente para um estudo detalhado, devido à obtenção de resultados de urânio independentes em uma mesma análise.

A aplicação das técnicas de espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio em materiais geológicos é de grande valor nas investigações de reservatórios naturais permanentes para lixos de alta atividade. Segundo Stuckless (1986), os estudos da sistemática de U-Th-Pb, baseado em medidas por espectrometria de massa e alfa, podem fornecer informações importantes sobre a mobilidade do urânio, que permitem identificar os reservatórios naturais para isolar os rejeitos radioativos durante milhões de anos.

Os fatores que podem ser considerados relevantes na mobilidade de urânio são: localização física de urânio, acesso de circulação de fluidos no local, e volume e natureza química do fluido circulante. Outros fatores que exercem influência no comportamento do sistema de rocha total são: mineralogia, alteração da rocha pelas soluções hidrotérmicas e metamitização de silicatos contendo elementos radioativos.

A localização original do urânio é o fator de maior influência no seu grau de mobilidade que aumenta com a circulação de fluido

próximo à superfície. Cabe ressaltar que, esta mobilidade resulta num aumento da distribuição heterogênea do urânio em materiais geológicos, e consequentemente na necessidade de técnicas que possam ao mesmo tempo fornecer medidas precisas e indicar a ocorrência dessas alterações. Uma técnica que pode atender estas exigências é a DIEM empregando dois traçadores.

De acordo com o exposto acima, o objetivo principal deste trabalho é um estudo detalhado de técnicas químico-analíticas envolvendo a espectrometria de massa e alfa na determinação precisa e exata de urânio e na investigação do seu comportamento em amostras geológicas. Desta forma pretende-se:

- Estudar a emissão termoiônica do urânio variando a geometria de filamentos para análise por espectrometria de massa;
- Otimizar os parâmetros de eletrodeposição de urânio para análise por espectrometria alfa;
- Estabelecer as técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa usando o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U na determinação de urânio em materiais de interesse nuclear;
- Estudar o efeito do fracionamento nas medidas de razões isotópicas e a distribuição de urânio em materiais geolôgicos através da técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) e;
- Avaliar os resultados obtidos, baseando-se na comparação de dados determinados através de outras técnicas.

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II.1. ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

Os princípios básicos envolvidos nos espectrômetros de massa incluem a formação, aceleração, separação, coleção e medidas dos feixes de íons.

Nos espectrômetros de massa por termoionização a formação de íons ocorre pela evaporação térmica dos átomos da amostra depositada em um filamento e subsequente ionização. Esses íons são posteriormente acelerados por um campo elétrico, e separados por um campo magnético de acordo com a razão massa/carga dos íons. A seguir, o resultado da interação dos feixes de íons separados com o detetor é transformado em corrente elétrica, que por sua vez é amplificada e registrada.

A espectrometria de massa é empregada nas determinações precisas de abundâncias isotópicas e concentrações a níveis de traços, neste último caso com o auxílio da técnica de diluição isotópica.

Atualmente, no ciclo do combustível nuclear a espectrometria de massa por termoionização é universalmente empregada nas determinações precisa e exata da composição isotópica e da concentração dos actínídeos, onde se enquadram os elementos físséis e férteis; e dos lantanídeos, onde se encontram os produtos de fissão estáveis. Outros elementos de interesse nuclear cuja composição isotópica e concentração podem ser determinadas por esta técnica são: boro, cádmio e lítio.

II.1.1. Mecanismo de Termoionização

A termoionização baseia-se na produção de íons de uma amostra depositada sobre um filamento de metal com alta função trabalho. Quando um

sólido é aquecido nestas condições uma fração das moléculas e átomos é evaporada, e conseqüentemente ionizada com a perda de elétrons para a superfície. A relação da temperatura T(K) da superfície com a razão de íons positivos (n^+) e neutros (n^0) é dada pela equação de Saha - Langmuir - (Elliot, 1963; Stevens, 1964; Kiser, 1965).

$$\frac{n^+}{n^0} = A \exp - \frac{(I - \phi) e}{k T} \quad \text{II.1}$$

onde:

- n^+ / n^0 = razão dos íons positivos e neutros ;
- e = carga eletrônica ;
- k = constante de gás de Boltzman ;
- T = temperatura absoluta ;
- I = potencial de ionização da molécula ou átomo ;
- ϕ = função trabalho da superfície ;
- A = constante de proporcionalidade .

A eficiência de ionização, de acordo com a equação II.1, depende do compromisso entre a função trabalho da superfície (ϕ) e o potencial de ionização (I). Assim, a eficiência da produção de íons positivos será maior quando $\phi > I$. Para o caso contrário a eficiência pode ser melhorada aumentando a temperatura da superfície, que na maioria dos casos leva a perda grande de amostra e instabilidade dos feixes de íons positivos, ou com a adição de agentes redutores dos íons óxidos. Assim, os fatores a serem considerados na otimização do processo de emissão dos íons positivos nas análises isotópicas por espectrometria de massa são:

1. material do filamento, e
2. arranjo do filamento

II.1.1.1. Material do filamento

O material ideal para o filamento deve apresentar, além de alta função trabalho, outras características importantes tais como: alto

grau de pureza, para minimizar as contaminações; insolubilidade nos solventes normalmente utilizados na preparação de amostra (por exemplo ácido nítrico); alto ponto de fusão; facilidade de manuseio e baixo custo. A tabela II.1. apresenta os valores de função trabalho (ϕ), ponto de fusão e resistência ao ácido nítrico da platina, tântalo, tungstênio e rênio, os quais são os materiais de filamento mais comumente empregados.

TABELA II.1: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS DE FILAMENTO (TYRRELL, 1978).

FILAMENTO	FUNÇÃO TRABALHO ϕ (eV)	PONTO DE FUSÃO (K)	RESISTÊNCIA AO ÁCIDO NÍTRICO
Pt	5,36	1769	insolúvel
Ta	4,19	2996	insolúvel
W	4,52	3410	pouco solúvel
Re	5,10	3180	solúvel em ácido concentrado

Nas análises isotópicas por espectrometria de massa termoiônica, o rênio é o material de filamento mais extensivamente empregado por apresentar as melhores condições físicas, ver Tabela II.1, além de ser um material extremamente puro obtido pela técnica de refinamento por zona. A solubilidade do rênio em ácido nítrico, que é um fator limitante para o seu emprego, pode ser contornada com o uso de soluções diluídas (Tyrrell, 1978).

Outro material de filamento também bastante empregado na espectrometria de massa termoiônica é o tungstênio. Mas, de acordo com Tyrrell (1978), este se torna frágil a temperatura alta.

II.1.1.2. Arranjo de filamento

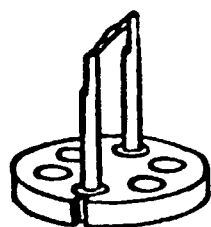
A produção de emissão de íons positivos na fonte por termoionização pode ser obtida com dois tipos de arranjos:

- A) Ionização em filamento simples, onde a evaporação e a ionização dos átomos ou moléculas ocorrem na mesma superfície, e
- B) Ionização em filamento múltiplo, onde a evaporação e a ionização dos átomos ou moléculas ocorrem em superfícies independentes.

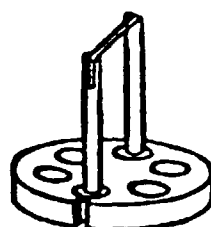
Na ionização em filamento múltiplo os filamentos podem assumir duas geometrias: filamento duplo e triplo, ver Figura II.1. No filamento triplo (Inghram et al, 1953; Mathews, 1978) a amostra é depositada em um ou ambos os filamentos laterais, ficando o filamento central para a ionização. Assim, no arranjo de filamento múltiplo, os átomos ou moléculas da amostra depositada sofrem um processo inicial de evaporação e posterior ionização, a partir de um outro filamento aquecido a uma temperatura mais alta. A vantagem destes arranjos é o controle independente da temperatura de evaporação e ionização, que possibilita análises das amostras cuja ionização ocorre em temperatura maior que a de evaporação.

Na ionização de superfície com arranjo de filamento simples os átomos ou moléculas da amostra sofrem um processo de evaporação e ionização simultaneamente, ver Figura II.1. Esse tipo de arranjo é utilizado nas análises isotópicas de elemento cuja razão entre o potencial de ionização e temperatura de evaporação é pequena ($I/T \ll 1$). As vantagens no emprego do arranjo de filamento simples são: a facilidade na sua montagem e o baixo custo.

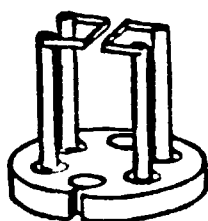
Na análise isotópica de amostra de urânio a nível de traços realizada com o arranjo de filamento simples, observa-se emissão termoionica quase exclusiva de íons óxidos (Studier et al, 1972). As medidas de



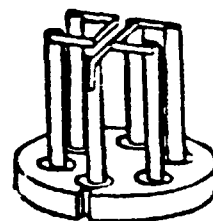
FILAMENTO SIMPLES
TIPO V



FILAMENTO SIMPLES
TIPO PLANO



FILAMENTO DUPLO



FILAMENTO TRIPLO

FIGURA II.1 - TIPOS DE ARRANJOS PARA OS FILAMENTOS.

abundâncias isotópicas considerando esses íons podem resultar valores imprecisos devido à instabilidade dos feixes iônicos e a incerteza na correção pela presença do oxigênio.

Com a finalidade de diminuir a produção de íons UO^+ e UO_2^+ para obtenção de feixes U^+ em filamento simples com intensidade e estabilidade adequadas, foram desenvolvidas várias técnicas de deposição e geometria neste tipo de arranjo. (Mchugh, 1969; Carter et al, 1975; Smith et al, 1979; Mckown et al, 1981; Smith et al, 1981).

Para reduzir os íons óxidos de urânio em filamento de rênio simples tipo barco, Fenner (1964) introduziu quantidades conhecidas de hidrogênio e oxigênio durante a análise, e conseguiu aumentar a produção de íons metálicos para uma ordem de grandeza de três vezes. A explicação deste aumento é dada pela redução do nitrato de urânio a uma forma química onde os íons metálicos são mais facilmente produzidos e, pelo aumento da função trabalho da superfície causado pela oxidação de rênio.

Arden et al (1974) estudando a emissão positiva de íons metálicos em filamento de rênio simples tipo barco, com depósito de uma pequena quantidade de suspensão coloidal de grafita sobre a amostra de urânio em meio fosfórico, obteve para uma amostra de 10^{-8} gramas de urânio uma corrente de íons U^+ estável da ordem de 10^{-13} A durante várias horas e com temperatura do filamento entre 1500 a 1600°C.

Por outro lado, Baldock (1966) e o grupo de pesquisadores da National Bureau of Standards (1970) realizando estudos da emissão termoiônica de íons U^+ no mesmo tipo de arranjo de filamento, mas sem adição de agentes redutores sobre a amostra, constataram que o comportamento da emissão termoiônica de íons U^+ neste filamento é semelhante ao do processo de emissão observado no filamento triplo.

Kakazu (1980) em nosso laboratório, estudando a influência do tipo de deposição e do efeito do agente redutor na emissão termoiônica de urânio no filamento de rênio simples plano, obteve melhores resultados com o urânio em meio nítrico e com a aplicação de suspensão coloidal de grafita

Recentemente, vários pesquisadores (Carter et al, 1975; Smith et al, 1979; Carter et al, 1980; Mckown et al, 1981) verificaram um aumento na eficiência de ionização de urânio e plutônio, quando estes são retidos em grão de resina e depositados no filamento de rênio. Concluíram, também que com esta técnica de deposição o arranjo de filamento "V", empregado por apresentar condição óptica ideal para os íons, pode ser substituído pelo arranjo de filamento simples uma vez que não há possibilidade de a amostra escoar ao longo do filamento. Esta técnica permite analisar amostras da ordem de nanogramas apresentando assim, grande aplicação na área de salvaguarda.

Smith et al (1981) estudaram a influência da adição do pó de rênio e solução de sacarose em água no filamento de rênio tipo "V" para aumentar a emissão de urânio e plutônio e reduzir o fracionamento isotópico.

Devido à variedade de estudos referentes à emissão termoiónica do urânio, diferenciados tanto pela forma química do urânio na deposição como pela geometria do arranjo de filamento, propomos estudar a emissão de íons U^+ nos arranjos de filamentos simples plano, simples barco e duplo, mantendo a mesma forma química de urânio na deposição. A forma química de urânio adotada, neste trabalho, é a descrita por Kakazu (1980) uma vez que foi desenvolvido em nosso laboratório.

11.2. ESPECTROMETRIA ALFA

A espectrometria alfa é uma técnica precisa, sensível e versátil com aplicação nas áreas de pesquisas dos elementos actinídeos, estudos da gênese e prospecção de minérios radioativos, hidrologia, etc.

Esta técnica permite determinar os constituintes de uma mistura de nuclídeos alfa emissores, tanto qualitativamente como quantitativamente, com alto grau de precisão em níveis de radioatividade encontrados nas amostras ambientais. Medidas precisas também são obtidas nas soluções da planta de reprocessamento e nos alvos preparados para medidas de dados

nucleares. Uma outra aplicação desta técnica é no controle analítico das separações químicas dos elementos actinídeos.

A precisão das análises por espectrometria alfa depende de fatores tais como: grau de absorção da partícula pelo detetor, geometria do detetor; características eletrônicas dos equipamentos auxiliares e qualidade da fonte alfa (Glover, 1984; Lally et al, 1984).

Os detetores de melhor desempenho quanto a resolução, eficiência, linearidade e estabilidade são: detetor proporcional, detetor de cintilação, câmara de ionização e detetor semicondutor (Anderson, 1961). Recentes estudos com detetor semicondutor tornaram a medida da energia de partículas alfa relativamente simples, proporcionando pulso com altura linearmente dependente da energia e com capacidade de resolução superior a dos detetores acima citados. Entre os detetores semicondutores destaca-se o de barreira de superfície, o qual é extensivamente utilizado nas medidas de energias das partículas alfa.

Os equipamentos eletrônicos associados ao detetor devem apresentar boa linearidade, estabilidade, capacidade de realizar contagens rápidas e fornecer análises detalhadas dos espectros para um intervalo grande de energia.

A escolha da técnica de preparação de fonte alfa é tão importante quanto a escolha do detetor e dos equipamentos eletrônicos associados. A técnica de preparação de fonte alfa deve proporcionar fontes finas e uniformes para eliminar ou diminuir o fenômeno de auto-absorção que pode introduzir erros consideráveis na determinação da energia e da atividade do pico alfa de energia menor. A auto-absorção que é acentuada pelo curto alcance das partículas alfa, resulta em espectros alfa com picos alargados ("broadning of peak") causando superposição do pico de energia maior no de energia menor.

II.2.1. Detetor Semicondutor - Barreira de Superfície

A utilização do semicondutor como detetor de partículas se faz através da geração de um campo elétrico com excesso de corrente de fuga. Uma das técnicas atualmente empregada para esta finalidade é a de diodo polarizado reversamente (Friedlander et al, 1964).

O detetor semicondutor do tipo barreira de superfície de junção p-n é caracterizado pela presença de carregadores de carga positiva (lacuna) e carga negativa (elêtron), respectivamente.

Os detetores semicondutores do tipo p-n podem ser produzidos através de pequenas concentrações de impurezas, por exemplo, em silício e germânio, o tipo n pode ser produzido utilizando o fósforo e o arsênio como doadores de elétrons, o tipo p tem o boro e o gálio como receptores de elétrons.

A Figura II.2. mostra esquematicamente um detetor semicondutor tipo barreira de superfície de junção p-n com silício tipo p como material base.

Quando a junção p-n é polarizada reversamente, as lacunas positivas no silício tipo p são arrancadas em direção ao eletrodo negativo e os elétrons em direção a junção p-n, criando assim uma camada empobrecida com uma concentração muito pequena de carregadores livres no material tipo p. O resultado é uma corrente de fuga extremamente pequena e a espessura da camada empobrecida depende da magnitude do campo aplicado. Quando a partícula ionizante entra no detetor, usualmente através do lado da junção p-n, a camada empobrecida serve como o volume sensível, e os pares de elétron-lacuna criados serão rapidamente coletados, dando origem a impulsos elétricos.

As vantagens do detetor de barreira de superfície em relação ao usualmente empregado, câmara de ionização Frisch-grid (Glover, 1984), são:

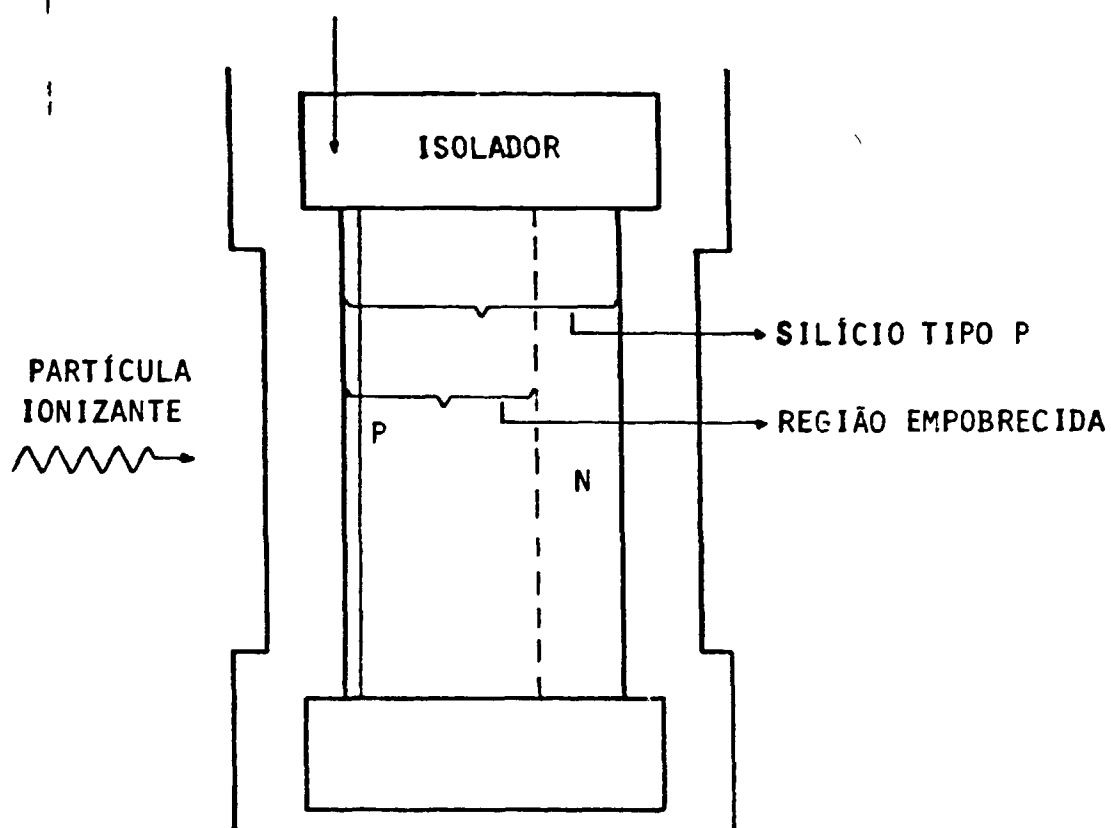


FIGURA 11.2 - DETETOR SEMICONDUTOR TIPO BARREIRA DE SUPERFÍCIE DE JUNÇÃO p - n.

1. A energia necessária para produzir um par de elétron-lacuna é de 3,5 eV, enquanto que na câmara de ionização Frisch-grid é de 28,2 eV/ion. Assim, para uma dada quantidade de energia, o pulso de saída é aproximadamente 10 vezes maior no detetor de barreira de superfície;
2. A fonte simples é de tamanho compacto. Isto significa que a câmara do detetor pode ser facilmente projetada para um grande número de aplicações; e
3. O detetor de barreira de superfície possui baixa sensibilidade à radiação gama.

II.2.2. Técnica de Preparação de Amostra para Análise por Espectrometria Alfa

A preparação da fonte é um fator importante a ser considerado nas medidas por espectrometria alfa. A técnica de preparação da fonte alfa escolhida deve resultar em depósitos de espessura mínima, fortemente aderente e uniforme (De Regge et al, 1984) para evitar o espalhamento da partícula durante a medida.

As técnicas empregadas na preparação da fonte para análise em espectrometria alfa são: evaporação a vácuo, evaporação com TEG (tetraetileno glicol) e eletrodeposição. Na Tabela II.2. constam as técnicas de preparação com suas respectivas aplicações, vantagens e desvantagens, que são os critérios de escolha da melhor técnica.

Neste trabalho adotamos a eletrodeposição, uma vez que as amostras empregadas são de atividade específica baixa e necessitam de tratamento químico prévio.

II.2.2.1. Eletrodeposição

A técnica de preparação de fonte alfa por eletrodeposição baseia-se na deposição de um elemento pela reação eletroquímica formada durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos

TABELA II.2. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA ALFA.

	APLICAÇÃO	VANTAGEM	DESvantAGEM
Evaporação vãcuo	<ol style="list-style-type: none"> 1. preparação de fonte de calibração 2. medidas das energias das partículas alfa 3. estudar a estrutura da partícula 	<ol style="list-style-type: none"> 1. fonte alfa de espessura mínima, fina e aderente 	<ol style="list-style-type: none"> 1. não é quantitativa 2. 1 a 25% de eficiência de deposição
Evaporação com TEG	<ol style="list-style-type: none"> 1. controlar o processo de separação química de actinídeos 2. preparação de fonte com produto final de uma separação radioquímica 	<ol style="list-style-type: none"> 1. fonte alfa comparável ao da técnica de evaporação a vácuo 	<ol style="list-style-type: none"> 1. necessidade da amostra ser radioquimicamente pura
Eletrodeposição	<ol style="list-style-type: none"> 1. ensaios de amostras radioquímica, biológica e ambiental 	<ol style="list-style-type: none"> 1. qualitativa e quantitativa 2. depósitos uniformes 3. permite desenvolver tratamento químico prévio 	<ol style="list-style-type: none"> 1. resolução inferior ao das técnicas acima citadas

em um eletrólito. A deposição do elemento pode ocorrer sobre qualquer um dos eletrodos, podendo ser do tipo anódica ou catódica.

As condições para obter depósitos com espessura mínima, aderente e uniforme variam de um elemento para outro. Portanto, os parâmetros controladores da deposição devem ser bem estabelecidos e os principais são: densidade de corrente, concentração do eletrólito, pH da solução, distância entre os eletrodos, tempo de eletrodeposição e rotação do anodo.

Alguns pesquisadores destacam a importância na escolha do formato da célula, na eletrodeposição com anodo estacionário, devido à formação do gradiente de temperatura e de concentração do eletrólito durante o processo de deposição (Lally et al, 1984).

Haas et al (1981) optaram pela célula com formato de um funil invertido que atua como condensador simples, conseguindo assim diminuir as perdas e a concentração do eletrólito, enquanto que outros pesquisadores usam jatos de água fria para prevenir a perda de líquido (Lally et al, 1984). O corpo da célula normalmente é construído com plásticos como polietileno, acrílico e PTFE.

O material frequentemente utilizado como base (catodo) para depositar as fontes alfa é o aço-inoxidável, pois este é de baixo custo e facilmente encontrado na forma de disco polido. O tântalo é usado como base para as amostras contendo cloro, e pode ser conseguido na forma de disco mas é relativamente caro. Os outros materiais também empregados são: vidro óptico plano, níquel, cerâmica e mylar sendo a escolha dependente da aplicação. O anodo normalmente é de platina.

A eletrodeposição pode ser realizada em dois meios diferentes: em solução orgânica (deposição molecular), e em solução aquosa.

A deposição molecular consiste em aplicar uma voltagem alta e uma corrente baixa através de uma solução orgânica de uma espécie molecular. Acredita-se que o depósito tenha a mesma forma molecular do ânion inicialmente presente na solução, por exemplo, o protactínio depositado em alumínio está na forma de um depósito aderente de $Al_2(PaF_7)_3$. Rudran (1969) relata a eletrodeposição de actínídeos em solução de ácido nítrico

contendo álcool isopropílico, obtendo resultados quantitativos para a maioria dos actinídeos depositados após uma hora de eletrodeposição na presença de cerca de 100 µg de ferro. Esta técnica apresenta a vantagem de ser quantitativa e rápida, embora seja necessário utilizar soluções puras, com até 100 µg de ferro ou alumínio, uma vez que a presença destas impurezas em grande quantidade resultam em fontes flocosas. Deve ser ressaltado, que o uso da alta voltagem combinada com o solvente orgânico volátil pode apresentar riscos, especialmente em caixa de luvas.

A forma mais comum de eletrodeposição empregada é a em solução aquosa. O mecanismo de reação não é bem entendido, mas acredita-se no envolvimento do hidróxido do elemento, ou de um precipitado de hidróxido formado perto do catodo antes de ser reduzido a metal e subsequentemente depositado no catodo (Lally et al, 1984). Os eletrólitos mais usados na eletrodeposição em solução aquosa contêm um sal de amônio, como o sulfato de amônio, (Talvitie, 1972; Kressin, 1977) cloreto (Veselsky, 1974), oxalato (Brits, 1979) e formiato (Umemoto et al, 1967; Hampson et al, 1973; Hashimoto et al, 1979; Haas et al, 1981) separadamente ou em várias combinações (Donivan et al, 1982; Puphal et al, 1984).

Neste trabalho, foram realizados experimentos baseados em estudos de Haas (1981) e Veselsky (1974) que empregaram formiato de amônio e cloreto de amônio como eletrólito, respectivamente. A investigação para otimização dos parâmetros experimentais de eletrodeposição de urânio utilizando formiato de amônio, revelaram um longo tempo para eletrodeposição (16 horas). Portanto, adotou-se a técnica de eletrodeposição com cloreto de amônio, cujos detalhes da escolha dos parâmetros experimentais encontram-se no ítem IV.

II.3. TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA E ESPECTROMETRIA ALFA

A técnica de diluição isotópica consiste em adicionar à a mostra uma quantidade conhecida de um traçador de composição isotópica

relativa diferente daquela encontrada na amostra. Determina-se a concentração do elemento na amostra pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa termiônica (DIEM) e pela técnica de diluição isotópica por espectrometria alfa (DIEA) a partir das medidas da razão isotópica e razão de atividade alfa desse elemento, respectivamente, antes e após a adição do traçador.

O princípio da técnica de DIEA (Ramaniah et al, 1980) é similar à técnica de DIEM, diferindo apenas no fato de que na espectrometria de massa mede-se a razão isotópica dos isótopos de interesse, enquanto que na espectrometria alfa mede-se a razão da atividade alfa.

As vantagens da técnica de diluição isotópica são a alta sensibilidade para um grande número de elementos, a seletividade e a capacidade de ser empregada num intervalo grande de concentração e a não necessidade de uma separação química quantitativa.

As etapas básicas envolvidas no procedimento de análise por diluição isotópica são:

- A) Preparação e calibração do traçador isotópico;
- B) Adição de uma alíquota da solução do traçador isotópico de concentração conhecida à amostra. As alíquotas devem ser tomadas em função de peso, uma vez que são mais precisas do que em função de volume;
- C) Dissolução da mistura contendo uma alíquota da solução do traçador isotópico e da amostra, troca química e isotópica;
- D) Separação química dos elementos de interesse;
- E) Preparação das fontes para análises; e
- F) Medida da razão isotópica e/ou razão da atividade alfa e cálculo da concentração do elemento.

Neste trabalho, a técnica de diluição isotópica foi realizada de duas maneiras:

- A) Diluição isotópica com adição do traçador isotópico enriquecido em ^{233}U por espectrometria de massa e alfa;
- B) Diluição isotópica com adição de dois traçadores: um enriquecido em ^{233}U e outro em ^{235}U por espectrometria de massa.

11.3.1. Diluição Isotópica com Traçador Isotópico Enriquecido em ^{233}U

A equação utilizada neste trabalho para calcular a concentração do urânio na amostra pela técnica de DIEM tendo como traçador isotópico o urânio enriquecido em ^{233}U , é dada por:

$$C_A = C_{T1} \frac{m_{T1}}{m_A} \frac{M_A}{M_{T1}} \frac{(233)_{T1}}{(238)_A} \left[\frac{1 - (R_{3/8})_M \cdot (R_{8/3})_{T1}}{(R_{3/8})_M - (R_{3/8})_A} \right] \quad 11.2$$

onde:

- C_A, C_{T1} = concentrações do urânio total das soluções amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (gU/g sol.);
- m_A, m_{T1} = massas das alíquotas da amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- M_A, M_{T1} = massas atômicas do urânio total na amostra e no traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- $(238)_A$ = porcentagem atômica do ^{238}U na amostra;
- $(233)_{T1}$ = porcentagem atômica do ^{233}U no traçador ^{233}U ;
- $(R_{8/3})_{T1}$ = razão isotópica $^{238}\text{U} / ^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U ; e
- $(R_{3/8})_A, (R_{3/8})_M$ = razões isotópicas $^{233}\text{U} / ^{238}\text{U}$ na amostra e mistura respectivamente.

A equação utilizada neste trabalho para calcular a concentração do urânio na amostra pela técnica de DIEA, tendo como traçador isotópico o urânio enriquecido em ^{233}U é dada por:

$$C_A = C_{T1} \cdot \frac{m_{T1}}{m_A} \cdot \frac{M_A}{M_{T1}} \left[\frac{(FA_3)_{T1} \lambda_3 + (FA_4)_{T1} \lambda_4}{(FA_6)_A \lambda_6} \right] \left[\frac{(R_M - R_{T1}) - 1}{R_A - R_{T1}} \right] \quad \text{II.3}$$

onde:

- C_A, C_{T1} = concentrações do urânio total nas soluções amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (gU/g sol.);
- m_A, m_{T1} = massas das alíquotas na amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- M_A, M_{T1} = massas atômicas do urânio total na amostra e traçador ^{233}U , respectivamente (g);
- $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_6$ = constantes de decaimento do ^{233}U , ^{234}U , ^{238}U , respectivamente;
- $(FA_6)_A$ = fração atômica do ^{238}U na amostra;
- $(FA_3)_{T1}, (FA_4)_{T1}$ = frações atômicas do ^{233}U e ^{234}U no traçador ^{233}U , respectivamente;
- R_{T1} = razão de atividade de alfa $^{238}\text{U} / (^{233}\text{U} + ^{234}\text{U})$ no traçador ^{233}U ; e
- R_A, R_M = razões de atividades alfa do $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}) / ^{238}\text{U}$ na amostra e mistura, respectivamente.

As equações II.2 e II.3 mostram que a precisão na determinação da concentração do urânio nas amostras depende principalmente das precisões dos valores da concentração de urânio no traçador e das medidas de razões isotópicas ou razões de atividades.

II.3.2. Diluição Isotópica com Adição de Dois Traçadores Isotópicos (^{233}U e ^{235}U)

A técnica de DIEM com adição de dois traçadores consiste em adicionar à amostra dois traçadores de composições isotópicas relativas diferentes da amostra. Esta adição pode ser feita de duas maneiras:

- A) com alíquotas de cada solução de traçador, e
- B) com alíquota da solução mistura de traçadores.

As etapas básicas envolvidas no procedimento da técnica de

diluição isotópica com adição de dois traçadores são as mesmas das já citadas com um traçador.

As equações empregadas na determinação da concentração de urânio pela técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) com as respectivas correções devido à interferência do ^{238}U são dadas abaixo:

$$C_{A_{233}} = \frac{C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} (233)_{T1} m_{T1} \left[1 - (R_{3/8})_M (R_{8/3})_{T1} \right] - C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} (238)_{T2} m_{T2} (R_{3/8})_M}{(238)_A m_A (R_{3/8})_M} \quad \text{II.6.}$$

$$C_{A_{235}} = \frac{C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} (235)_{T2} m_{T2} \left[1 - (R_{5/8})_M (R_{8/5})_{T2} \right] + C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} m_{T1} \left[(235)_{T1} - (R_{5/8})_M (238)_{T1} \right]}{m_A (238)_A \left[(R_{5/8})_M - (R_{5/8})_A \right]} \quad \text{II.7}$$

onde:

- $C_{A_{233}}, C_{A_{235}}$ = concentrações do urânio total na amostra tendo como traçador ^{233}U e o ^{235}U , respectivamente;
- C_{T1}, C_{T2} = concentrações do urânio total nas soluções dos traçadores isotópicos ^{233}U e ^{235}U , respectivamente;
- M_A, M_{T1}, M_{T2} = pesos atômicos do urânio na amostra e nos traçadores isotópicos ^{233}U e ^{235}U , respectivamente;
- m_A, m_{T1}, m_{T2} = massas das alíquotas da amostra, soluções dos traçadores isotópicos ^{233}U e ^{235}U , respectivamente;
- $(233)_{T1}$ = porcentagem atômica do ^{233}U no traçador ^{233}U ;
- $(235)_{T1}, (235)_{T2}$ = porcentagens atômicas do ^{235}U nos traçadores ^{233}U e ^{235}U , respectivamente;
- $(R_{8/3})_{T1}$ = razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U ;
- $(R_{8/5})_{T2}$ = razão isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador ^{235}U ;
- $(R_{5/8})_A, (R_{5/8})_M$ = razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra e na mistura, respectivamente; e
- $(R_{3/8})_M$ = razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura.

II.3.3. Considerações Práticas

Recomenda-se que a concentração da solução do traçador seja determinada pela técnica de DIEM, uma vez que esta apresenta uma boa precisão. Nesta calibração é vital empregar um padrão do elemento altamente purificado e calibrado ou um composto de composição química bem definida.

Neste trabalho empregamos o padrão de urânio natural da National Bureau of Standards denominada NBSU-950^a para calibrar as soluções dos traçadores isotópicos enriquecidos em ²³³U e em ²³⁵U.

A equação empregada no cálculo da concentração do urânio na solução do traçador ²³³U é dada por:

$$C_{T1} = C_P \frac{m_P}{m_{T1}} \frac{M_{T1}}{M_P} \frac{(238)_P}{(233)_{T1}} \left[\frac{1 - (R_{8/3})_M (R_{3/8})_P}{(R_{8/3})_M (R_{8/3})_{T1}} \right] \quad \text{II.4}$$

onde:

- C_{T1}, C_P = concentrações do urânio total nas soluções do traçador ²³³U e do padrão, respectivamente (gU/g sol.);
- m_{T1}, m_P = massas das alíquotas nas soluções do traçador ²³³U e do padrão (g);
- M_{T1}, M_P = massas atômicas do urânio total no traçador ²³³U e no padrão, respectivamente (g);
- $(238)_P$ = porcentagem atômica do ²³⁸U no padrão;
- $(233)_{T1}$ = porcentagem atômica do ²³³U no traçador ²³³U;
- $(R_{3/8})_P$ = razão isotópica ²³³U / ²³⁸U no padrão; e
- $(R_{8/3})_{T1}, (R_{8/3})_M$ = razões isotópicas ²³⁸U / ²³³U no traçador ²³³U e na mistura, respectivamente.

Enquanto que a equação empregada no cálculo da concentração do urânio na solução do traçador isotópico ²³⁵U (NBSU-970) é dada por:

$$C_{T2} = C_P \frac{m_P}{m_{T2}} \frac{M_{T2}}{M_P} \frac{(238)_P}{(238)_{T2}} \left[\frac{(R_{5/8})_P - (R_{5/8})_M}{(R_{5/8})_M - (R_{5/8})_{T2}} \right] \quad \text{II.5}$$

onde:

- C_{T2}, C_P = concentrações do urânio nas soluções do traçador ^{235}U e do padrão, respectivamente (gU / g sol.);
- m_{T2}, m_P = massas das alíquotas nas soluções do traçador ^{235}U e do padrão, respectivamente (g);
- M_{T2}, M_P = massas atômicas do urânio total no traçador ^{235}U e no padrão, respectivamente (g);
- $(238)_{T2}, (238)_P$ = porcentagens atômicas do ^{238}U no traçador ^{235}U e no padrão, respectivamente; e
- $(R_{5/8})_{T2}, (R_{5/8})_P, (R_{5/8})_M$ = razões isotópicas do $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ no traçador ^{235}U , no padrão e na mistura, respectivamente.

A troca isotópica consiste em submeter a mistura (amostra e traçador) a etapa vigorosa de oxidação e redução para garantir que todos os isótopos do elemento de interesse estejam no mesmo estado de valência e de complexação.

A precisão da técnica é afetada pelos erros já mencionados acima e também por erros instrumentais e sistemáticos.

O erro instrumental, conforme a análise das equações II.2 e II.3, está relacionado com as medidas das razões isotópicas e das razões de atividades alfa da mistura, respectivamente, além dos erros das pesagens da amostra e do traçador. Por razões de ordem instrumental obtêm-se medidas precisas quando R_M é próximo de 1 (Webster, 1956) na espectrometria de massa e, na espectrometria alfa quando a razão de atividade da mistura é no mínimo 10 vezes maior que a razão da atividade na amostra (Ramaniash et al, 1980).

As medidas de abundância isotópica por espectrometria de massa termoiônica sofre um erro sistemático devido ao fenômeno inerente à técnica denominado discriminação de massa ou fracionamento isotópico. Este fenômeno ocorre por causa da evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos isótopos mais pesados e é, portanto, extremamente dependente da temperatura e da massa relativa dos isótopos. O fator para corrigir o efeito de discriminação de massa pode ser determinado usando a técnica de

normalização isotópica (Long et al, 1974; Moore et al, 1974), quando o elemento possui outros isótopos cujas razões são bem conhecidas (caso do estrôncio, do neodímio, do gadolínio, etc.). Nos casos em que não existe a possibilidade de normalização, são usados padrões isotópicos precisamente conhecidos (Ridley et al, 1965; Moraes, 1978). Por exemplo, nas medidas de razões isotópicas de urânio é usado o padrão da National Bureau of Standards NBSU-500. O fator de correção é determinado experimentalmente e aplicado aos valores medidos das razões isotópicas do elemento. Por outro lado Webster (1956) concluiu em seu trabalho que a influência do fracionamento isotópico nos resultados obtidos pela técnica de DIEM é desprezível, quando a solução do traçador é calibrada pela mesma técnica.

Na espectrometria alfa, as medidas precisas e exatas da razão de atividade α são limitadas pelo fenômeno inerente à técnica onde observa-se superposição de picos "tail contribution". Este fenômeno ocorre tendo em vista a superposição do espectro alfa do pico de energia maior sobre o pico de energia menor, que resultam em integração de área imprecisa do pico de interesse. Esta contribuição pode ser minimizada com emprego de programas de computação para leitura de espectros desenvolvidas para a correção desse efeito (Aggarwal et al, 1977; Baba, 1978; Watzig et al, 1978).

A precisão final tanto da técnica de DIEM como da técnica de DIEA é da ordem de 0,5% em operação de rotina (Fudge, 1978; Ramaniah et al, 1980).

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5 E SISTEMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS

III.1.1. Espectrômetro de Massa TH-5

As análises isotópicas foram realizadas no espectrômetro de massa termoiônico modelo TH-5, da Varian Mat, projetado e construído especialmente para determinações precisas de razões isotópicas.

O sistema analisador é do tipo magnético, de focalização simples, tubo espectrométrico de 21,4 cm de raio de curvatura e deflexão iônica de 90° , cujo esquema é mostrado na Figura III.1.

A fonte de ionização aceita arranjos de filamentos simples e múltiplo, os quais são escolhidos de acordo com o tipo de análise e precisão desejada.

A voltagem de aceleração máxima aplicável aos íons extraídos da região de ionização é de 10 kV com uma estabilidade superior a 2×10^{-5} .

A pressão inicial de análise dada pelo sistema de vácuo do espectrômetro é de 10^{-8} Torr na fonte iônica, e inferior a 10^{-8} Torr tanto no sistema analisador quanto no sistema detetor.

Os detetores disponíveis no espectrômetro TH-5 são o Cup Faraday e o sistema de multiplicador de elétrons de 23 estágios.

III.1.2. Sistema de Aquisição e Processamento de Dados

A automatização do espectrômetro de massa foi realizada pelo acoplamento de um microcomputador composto por equipamentos nacionais, e pelo desenvolvimento dos programas de aquisição e processamento de dados e do cálculo da concentração do elemento na amostra e/ou no traçador (Kakazu

fonte de íons

defletor magnético

coletor Faraday

sistema multiplicador

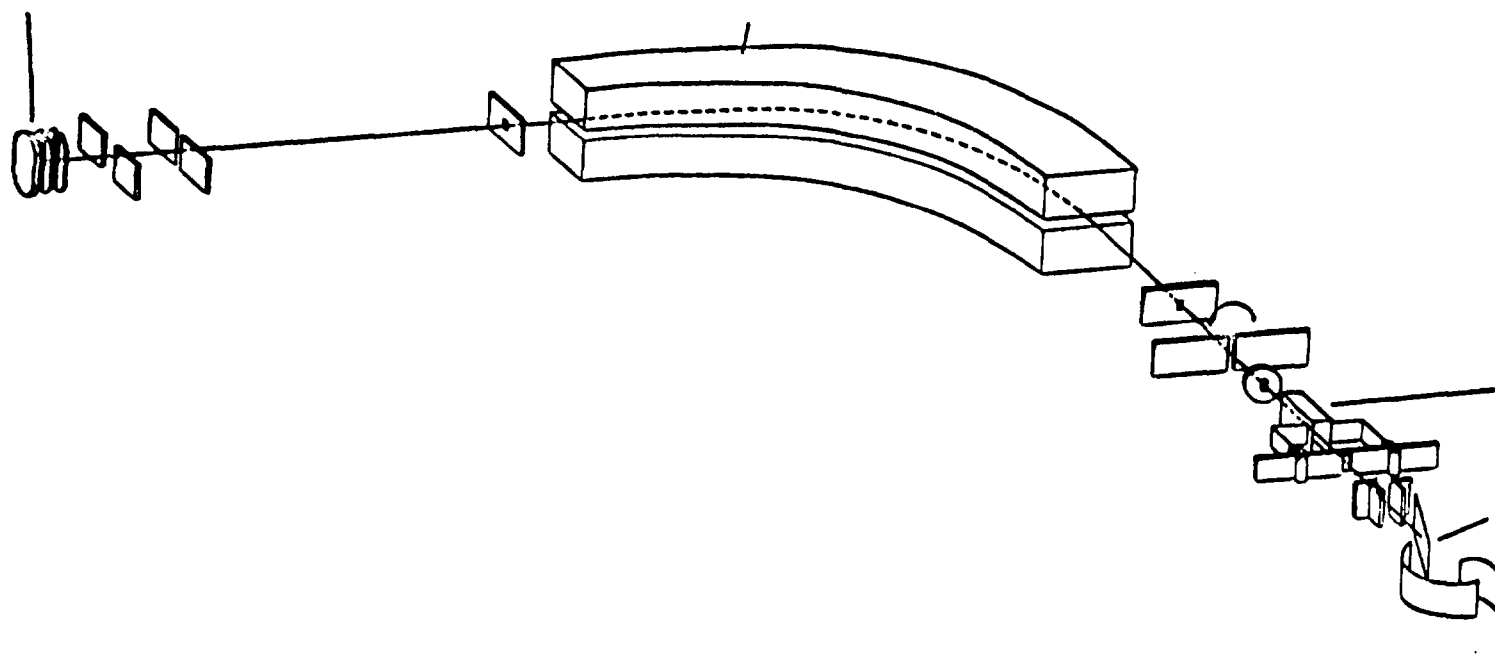


FIGURA III.1. - ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA TH-5.

et al, 1986). A Figura III.2. mostra a interação do espectrômetro de massa com o microcomputador, enquanto que as características das unidades do sistema de aquisição e processamento de dados são apresentadas na Tabela III.1.

O programa de aquisição e processamento de dados das análises isotópicas por espectrometria de massa compreende as seguintes etapas:

1. Entrada de dados da amostra para os comandos.
2. Operação do instrumento visando a focalização dos picos de massa de interesse, e centralização dos picos na altura máxima.
3. Início da aquisição: as intensidades iônicas enviadas ao detetor são convertidas em tensões e posteriormente em sinais digitais através do voltímetro, que os envia ao microcomputador para serem processados.
4. Medidas das razões isotópicas estipuladas através do método da interpolação alternada para a correção da variação linear do sinal (ver Apêndice 1).
5. Cálculo da média das razões isotópicas com os respectivos desvios padrão ($1,5 \sigma$), das porcentagens atômicas e porcentagens em peso dos isótopos.
6. Impressão dos dados calculados na etapa 5.
(o número de repetições estipuladas na etapa A indicará quantas vezes as etapas de 2 a 5 serão repetidas).
7. Cálculo e impressão da média das médias das razões isotópicas obtidas na etapa 5 com os respectivos desvios padrões, porcentagens atômicas e porcentagens em peso.

O diagrama representativo da execução do programa de aquisição e processamento de dados de análises isotópicas é apresentado na Figura III.3 e um exemplo encontra-se no Apêndice 2.

O programa para calcular a concentração do urânio na amostra ou no traçador compreende as seguintes etapas:

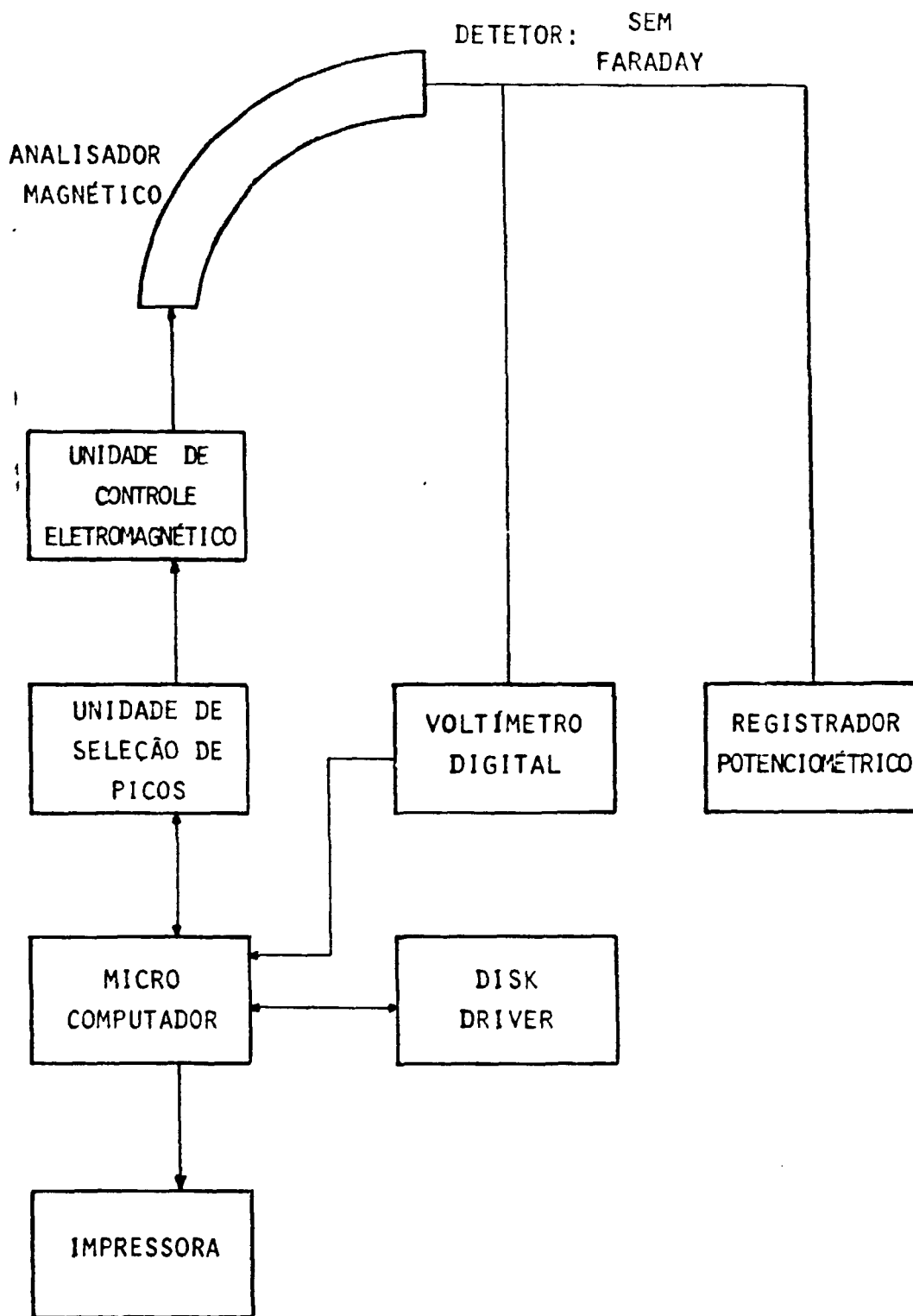


FIGURA III.2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA INTERAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM O MICRO COMPUTADOR.

TABELA III.1 - UNIDADES E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS

UNIDADE	CARACTERÍSTICA
UNIDADE SELETORA DE PICO	<ul style="list-style-type: none"> - capacidade de selecionar 8 picos - seleção contínua de picos - tempo de integração do pico= 1 a 6 segundos - atenuação de saída de sinal controlável - chaveamento automático através de reles - controle manual ou por microcomputador
MICROCOMPUTADOR	<ul style="list-style-type: none"> - memória RAM - 48 kbytes - memória ROM - 12 kbytes - expansão de memória - 32 kbytes - oito conectores para periféricos - linguagem basic
MONITOR DE VÍDEO	<ul style="list-style-type: none"> - tela de 24 linhas x 40 colunas - fósforo verde
VOLTÍMETRO DIGITAL	<ul style="list-style-type: none"> - 4 1/2 dígitos - usado para a conversão do sinal analógico para digital
IMPRESSORA	<ul style="list-style-type: none"> - matriz de pontos 7 x 4 - 132 colunas - 100 caracteres por segundo - di-direcional
DISK-DRIVE	<ul style="list-style-type: none"> - disco flexível de 5 1/4"
INTERFACE	<ul style="list-style-type: none"> - desenvolvida para enviar sinais de controle de ativação e comutação dos canais pré-selecionados na unidade seletora de picos e receber os sinais provenientes do detetor do espectrômetro de massa

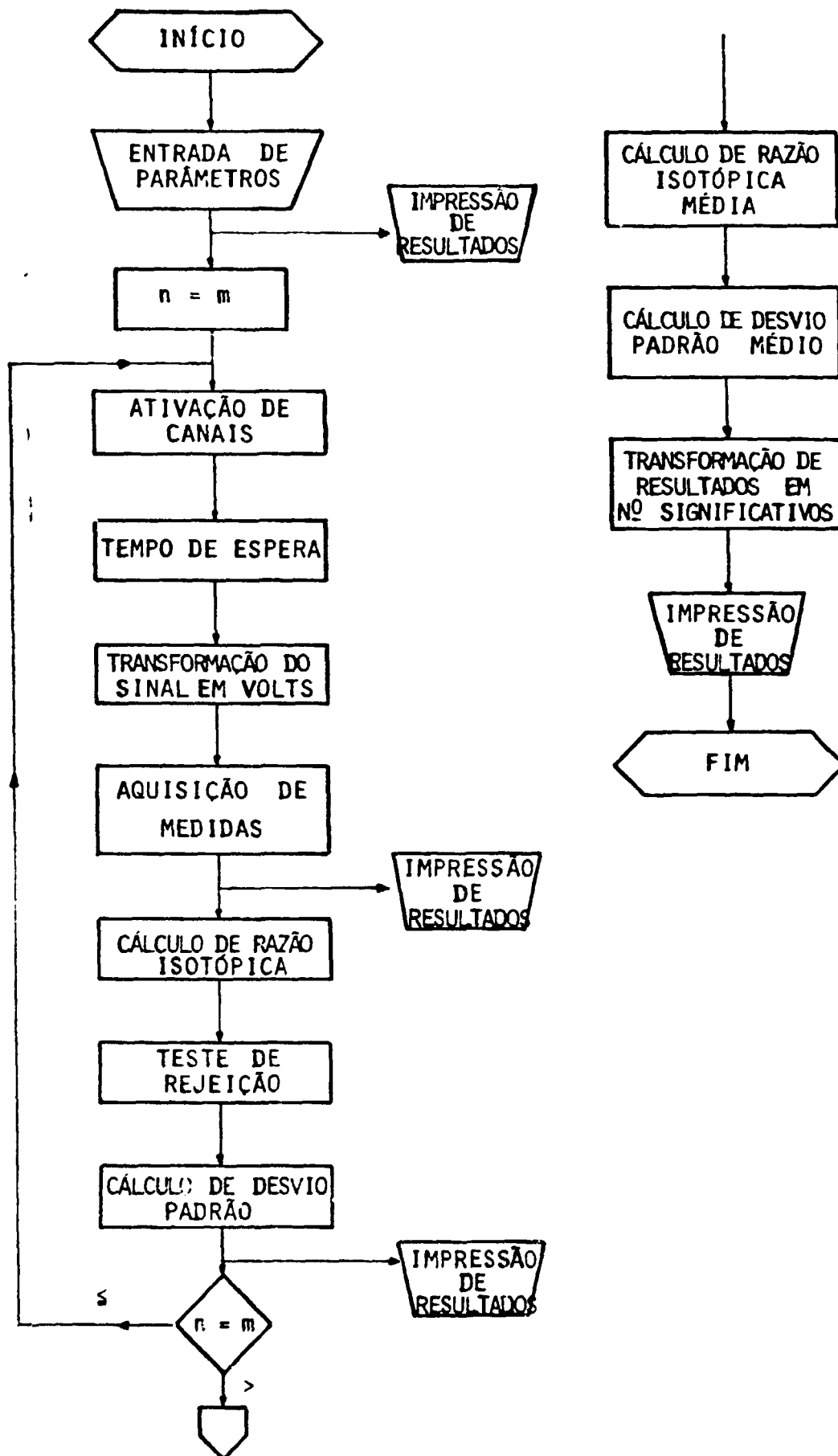


FIGURA III.3 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA EXECUÇÃO DO PROGRAMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS.

- A) Entrada de dados.
- B) Cálculo da concentração de urânio pela técnica de DIEM.
- C) Cálculo do desvio padrão através da propagação de erro na determinação de urânio pela técnica de DIEM.
- D) Entrada da subrotina para exprimir os resultados em número significativo.
- E) Impressão dos resultados.
(o número de repetições estipuladas na etapa A indicará quantas vezes as etapas de B a D serão repetidas).

O diagrama simplificado do programa para calcular a concentração de um elemento pela técnica de DIEM é apresentado na Figura III.4 e um exemplo encontra-se no Apêndice 2 .

III.2. ESPECTRÔMETRO ALFA E ACESSÓRIOS

A medida de atividade alfa foi realizada no espectrômetro alfa modelo 576 da ORTEC com detetor de barreira de superfície R-25-450-100 e resolução de 23 keV para a energia de 5,486 MeV. Este espectrômetro possui duas câmaras de vácuo independentes, cada qual com uma fonte de detetor de voltagem, pré-amplificador, amplificador, pulsador teste e discriminador. O diagrama representativo do sistema de medida de atividade alfa adotado é mostrado na Figura III.5.

As atividades alfa foram armazenadas no analisador multicanal modelo 6240B, da ORTEC, com 4096 canais, que fornece a integral da área do pico de energia de interesse. Os valores das desintegrações por canal são registrados na teletipo, e o espectro de desintegrações por canal é fornecido pelo registrador X-Y.

O cálculo da concentração de urânio pela técnica de DIEA foi executado pelo microcomputador acoplado ao espectrômetro de massa. Para esta finalidade desenvolveu-se um programa aplicativo semelhante ao empre

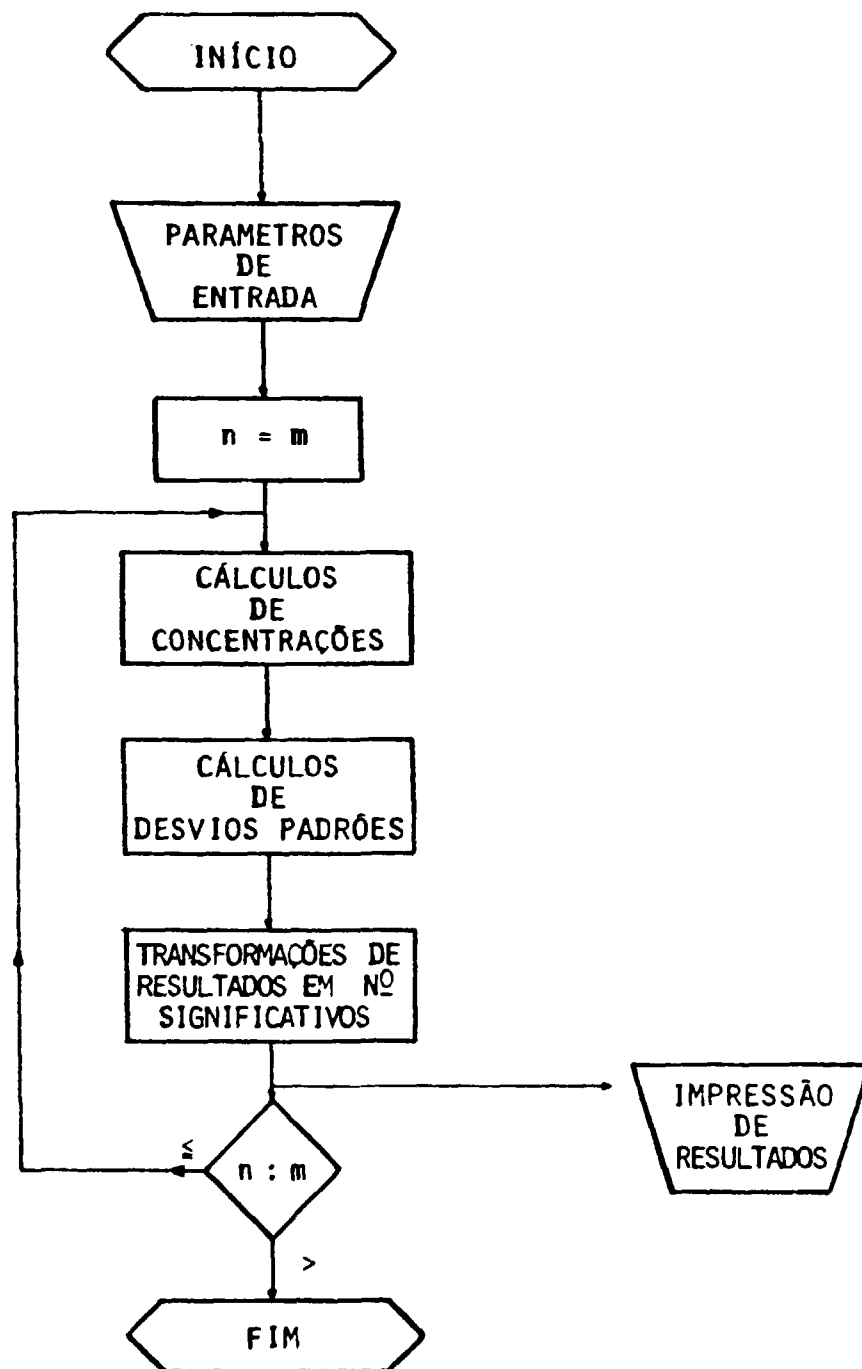


FIGURA III.4 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR DIEM E DIEA.

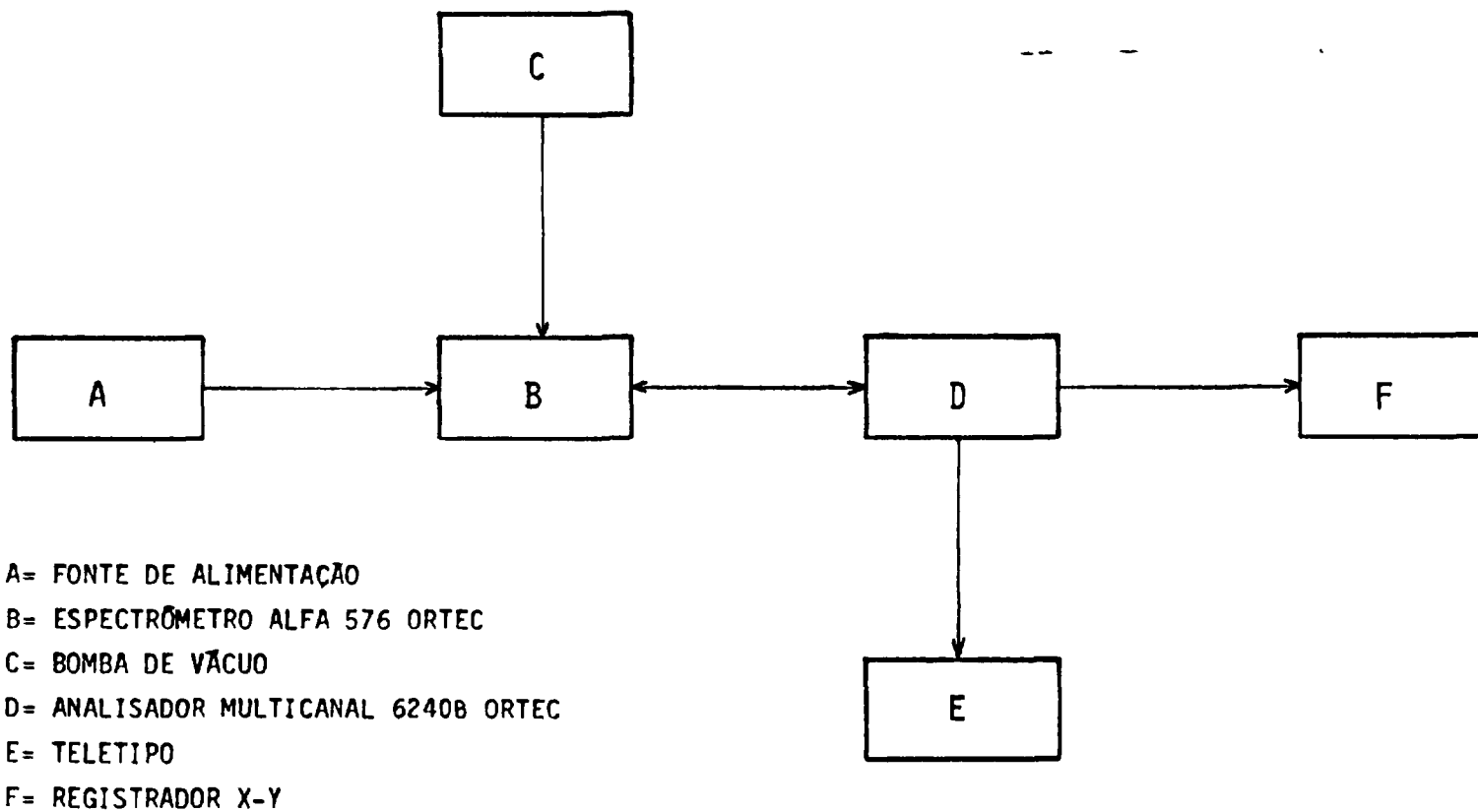


FIGURA III.5 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO SISTEMA DE MEDIDA DE ATIVIDADE ALFA.

gado no cálculo da concentração de urânio pela técnica de DIEM. O diagrama representativo deste programa encontra-se na Figura III.4 e o exemplo da execução do programa no Apêndice 2.

III.3. ESTUDO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA DE URÂNIO

Para o estudo da emissão termoiônica de urânio foram observadas a influência da geometria do filamento e o efeito do agente redutor sobre os íons óxidos de urânio. Desta forma prepararam-se filamentos tipos simples plano, simples barco e duplo com amostra depositada na forma de nitrato de urânio e aplicação de suspensão coloidal de grafita quando necessário. As espécies iônicas investigadas foram: UO_2^+ , UO^+ e U^+ .

A escolha do melhor arranjo de filamento foi de acordo com a reprodutibilidade, estabilidade iônica, precisão, exatidão e tempo de análise.

Os filamentos de rênio foram, antes da deposição da amostra, pré-aquecidos a aproximadamente $1500^{\circ}C$ sob uma pressão de 10^{-6} Torr durante 15 minutos, com a finalidade de eliminar as impurezas (sódio, potássio, etc.) adquiridos na montagem.

III.3.1. Montagem dos Arranjos

Os arranjos de filamentos empregados são compostos basicamente por base de aço inoxidável, postes com isolamento de covar e fita de rênio refinado por zona com dimensões de $0,04 \times 0,76$ mm (espessura x largura) para os arranjos duplo e simples plano e de $0,03 \times 1,21$ (espessura e largura) para o arranjo de filamento barco. O comprimento da fita de rênio utilizado nos arranjos de filamentos simples plano e barco foi de 25 mm, e no filamento duplo foi de 20 mm em cada lado.

A confecção dos arranjos é realizada em duas etapas: colocação dos postes na posição vertical à base e fixação das fitas de rênio. Os dispositivos necessários na montagem dos arranjos de filamento duplo

encontram-se na Figura III.6 e dos arranjos de filamentos simples plano e simples barco na Figura III.7.

III.3.2. Preparação das Soluções de Estudo

Neste estudo empregou-se a solução do padrão isotópico de urânio NBSU-500 da National Bureau of Standards, uma vez que este padrão apresenta mesma intensidade para os isótopos ^{235}U e ^{238}U na região de massa de interesse, ver Tabela III.2.

TABELA III.2 - VALORES DE URÂNIO NOS PADRÕES DA NBS E CEA.

PADRÕES DE URÂNIO	PESO ATÔMICO	% DE ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA				
		^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
^{233}U	233,0506	99,44	0,52	0,016	-	0,018
NBSU-970	235,0439	-	1,6653	97,663	0,1491	0,5229
NBSU-950 ^a	238,0289	-	0,0055	0,7203	-	99,2742
NBSU-500	236,534	-	0,5181	49,696	0,0755	49,711

A solução de nitrato de urânio foi preparada a partir da dissolução do óxido de urânio, U_3O_8 , com 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. A concentração final da solução foi de aproximadamente 10^{-5} gU/ml em ácido nítrico.

Aquadag[®] é o nome comercial de pó de grafita pura embebida em água bidestilada fabricada pela Acheson do Brasil. A partir deste produto foi preparada uma suspensão de grafita coloidal que atua como redutor aumentando a emissão termiônica de U^+ nos arranjos de filamentos simples plano e barco. A concentração da suspensão de grafita coloidal adotada foi de 4×10^{-3} g de grafita/g de suspensão (Kakazu, 1980). Esta concentração foi estimada através da técnica gravimétrica.

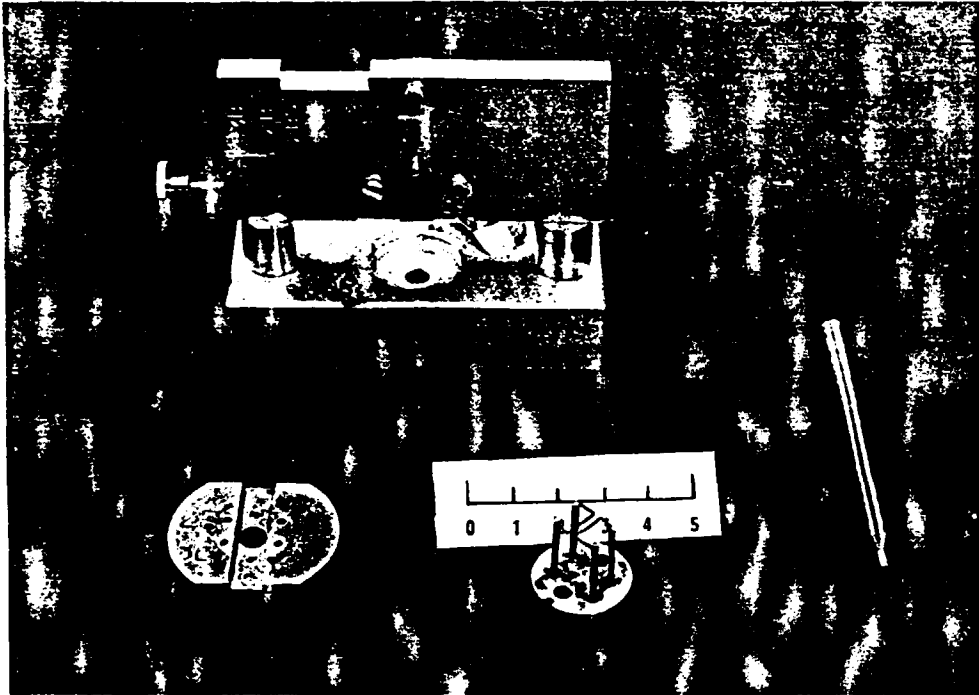


FIGURA III.6 - DISPOSITIVOS PARA MONTAGEM DO ARRANJO DE FILAMENTO DUPLO.

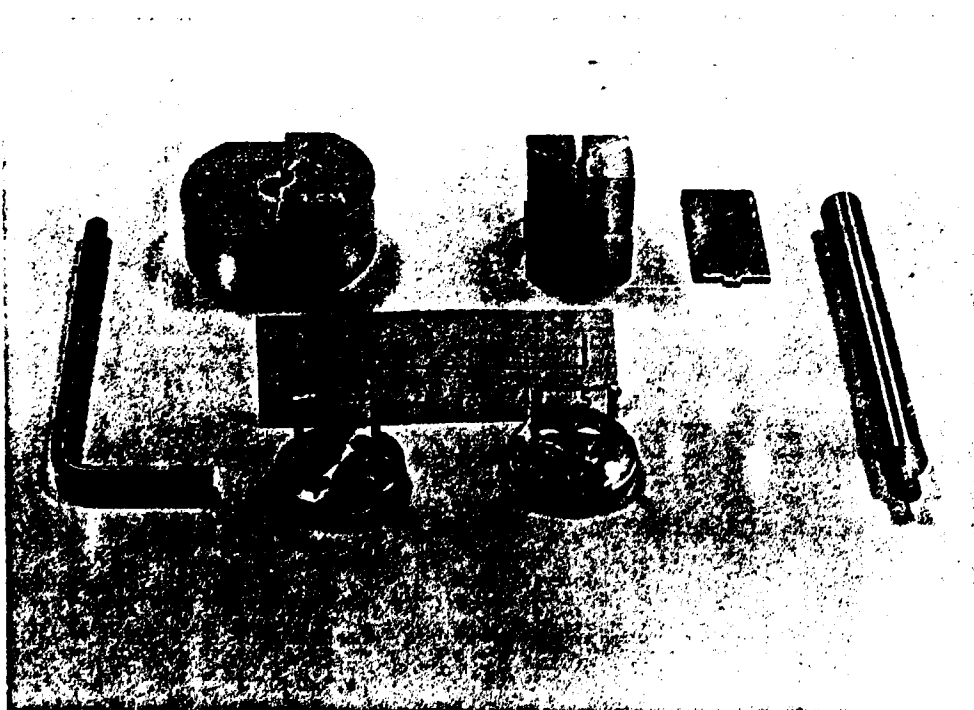


FIGURA III. 7 - DISPOSITIVOS PARA MONTAGEM DOS ARRANJOS DE

III.3.3. Deposição do Urânio (NBS-U500)

A deposição da solução nos filamentos compreende 2 fases:

- A) Eliminação do excesso de acidez na solução de nitrato de urânio.
- B) Deposição da gota da solução de urânio no filamento preparado.

A eliminação do excesso de acidez da alíquota da solução de nitrato de urânio a ser depositada foi efetuada evaporando-se 3 gotas (cerca de 0,45 ml) desta solução em um becker de PTFE. O resíduo foi dissolvido com 3 gotas de ácido nítrico 0,05 N. Esta concentração é suficientemente diluída para não prejudicar as propriedades física e química do filamento de urânio.

A deposição da solução de nitrato de urânio no filamento foi realizada com tubo capilar descartável de vidro (ver Figura III.8), que permite depositar cerca de 0,01 ml (aproximadamente 10^{-7} gU) da solução de urânio. A gota da solução de nitrato de urânio depositada no filamento foi evaporada pela passagem de 0,2 A de corrente elétrica, seguida do aquecimento fornecido pelos incrementos de 0,1 A por minuto até 1,6 A. Nos casos em que foi necessário o uso de agente redutor, a suspensão coloidal de grafita foi adicionada (aproximadamente 0,01 ml) após a secagem da amostra à 0,2 A de corrente elétrica. A unidade de deposição automática empregada encontra-se na Figura III.8. Esta unidade foi desenvolvida pelo nosso grupo com a colaboração do Departamento de Eletrônica, e baseia-se no trabalho de Gramlich et al (1982).

No arranjo de filamento duplo, o filamento de ionização é aquecido ao rubro afim de eliminar qualquer contaminação neste filamento durante a deposição e evaporação da amostra.

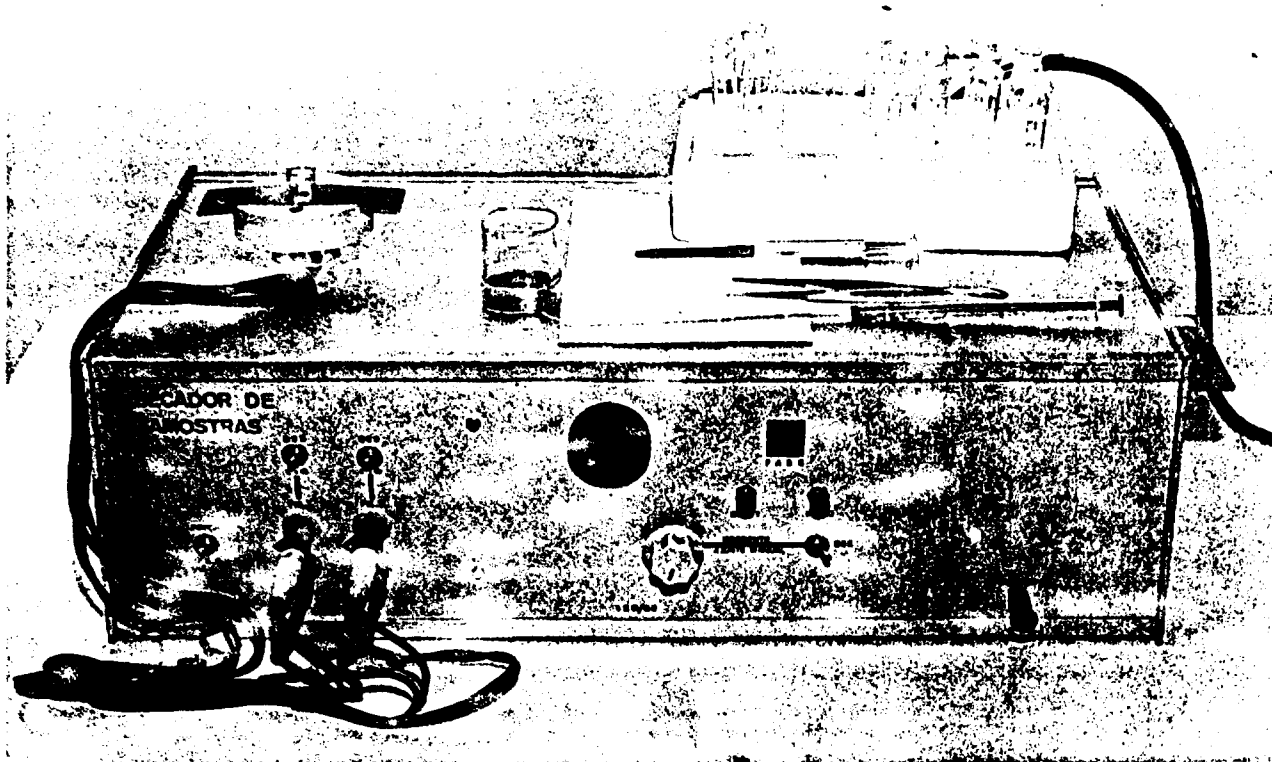


FIGURA III.8 - UNIDADE AUTOMÁTICA DE DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO NOS FILAMENTOS.

III.3.4. Procedimento de Análise

A análise isotópica de urânio por espectrometria de massa termoiônica é afetada pela presença de oxigênio intersticial, potássio, sódio e materiais orgânicos. O oxigênio intersticial é responsável pela formação de íons óxidos de urânio (UO^+ e UO_2^+), os quais podem diminuir a emissão de íons U^+ . Enquanto que, as outras impurezas como sódio e potássio podem formar polímeros que interferem na análise isotópica de urânio.

A eliminação dessas impurezas é efetuada durante a desgaseificação da amostra no espectrômetro, onde os filamentos são mantidos a uma temperatura menor que a de produção de íons U^+ . Nos arranjos de filamentos simples plano e barco a desgaseificação da amostra foi realizada mantendo a corrente do filamento a 4,0 A durante 10 minutos e assegurando a pressão na fonte iônica menor que 2×10^{-6} Torr. O arranjo de filamento duplo permite um controle isolado da temperatura de ionização e evaporação. Neste caso, a desgaseificação da amostra foi iniciada com a elevação da corrente no filamento de ionização até 5,0 A e depois com a elevação da corrente no filamento da amostra até cerca de 0,6 A durante 10 minutos. A taxa de aumento da corrente é controlada pela pressão na fonte iônica que não deve ultrapassar 2×10^{-6} Torr.

A observação das espécies iônicas de urânio é iniciada, após 20 minutos de resfriamento, com o aumento da temperatura no(s) filamento(s). Esta elevação da temperatura é realizada vagarosamente, seguida da focalização das espécies iônicas em estudo: U^+ , UO^+ e UO_2^+ . Para cada espécie observada registrou-se as intensidades iônicas com a variação da corrente do filamento, bem como as respectivas temperaturas medidas com auxílio de um pirômetro óptico.

No estudo para escolher o melhor arranjo de filamento para anãlise isotópica de urânio elevou-se a temperatura dos filamentos afim de se obter uma boa intensidade e estabilidade iônica de íons U^+ , durante um tempo suficiente para realizar a aquisição de dados.

Os resultados obtidos são discutidos nos itens posteriores.

III.4. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO

Os parâmetros de eletrodeposição do urânio tais como densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução mistura (eletrólito e amostra), distância entre os eletrodos e tempo de eletrodeposição, foram estabelecidos em função do rendimento de deposição de urânio obtido.

O rendimento de deposição de ^{233}U foi calculada a partir da seguinte equação:

$$Rd = \frac{Cs}{Ae \times E} \times 100 \quad \text{III.1}$$

onde:

- Rd = rendimento de deposição do ^{233}U ;
- Cs = atividade do ^{233}U na fonte medida em dpm;
- Ae = atividade específica do ^{233}U em dpm;
- E = eficiência do sistema de detecção.

A eficiência do espectrômetro alfa utilizado é 0,0467 e foi calculada com a fonte de ^{241}Am da National Bureau of Standard de 2457 dps de atividade.

O sistema empregado na eletrodeposição do urânio consta de uma célula eletrolítica de lucite com base de latão, anodo de fio de platina de 1,55 mm de diâmetro e 130,18 mm de comprimento, catodo de aço inoxidável polido de 23,5 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura, fonte de alimentação de corrente contínua de 0 a 1000 mA e uma lâmpada infra-vermelho, como é apresentado na Figura III.9.

Um fator importante na obtenção de um bom rendimento de deposição é a condição da superfície do catodo que deve ser espelhada e livre de gordura (Miguel et al, 1981). Assim, o catodo foi submetido a etapas de polimento e lavagem. O polimento foi realizado em duas fases sendo a primeira com lixas metalográficas de 220, 320, 400 e 600 mesh e, a segunda com óxido de alumínio para polimento espelhado. O catodo de superfície espelhada foi lavado com extran 10% (desengordurante alcalino), água bi-destilada, álcool etílico e seco em estufa. Todas as etapas de lavagem foram realizadas em ultrassom durante 15 minutos.

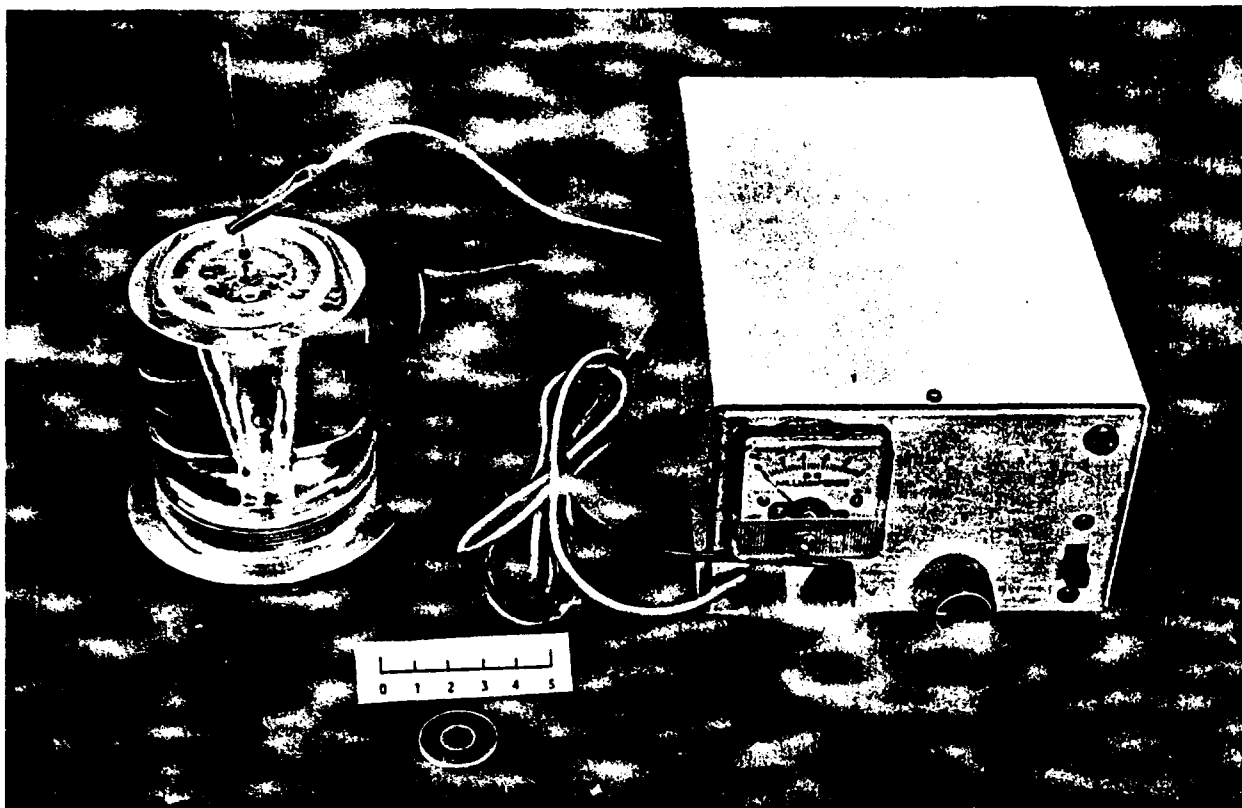


FIGURA III. 9 - SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO.

Na descontaminação da célula eletrolítica e fio de platina utilizou-se água corrente, ácido nítrico 5 N, extram 10% e água bi-destilada. Todas as etapas foram realizadas em ultrassom durante 15 minutos. O suporte de cobre foi descontaminado com sabão, palha de aço e água corrente.

III.4.1. Preparação das Soluções de Estudo

Neste estudo empregou-se a solução de traçador isotópico de ^{233}U da CEA Fontanay, França, cuja concentração foi determinada pela técnica de DIEM. Maiores detalhes da preparação da solução de ^{233}U e da determinação de concentração encontram-se nos itens III.5. A escolha desta solução deve-se a sua meia vida que permite obter alta taxa de contagens.

As concentrações do eletrólito, cloreto de amônio, preparadas para a escolha da concentração ideal foram 2 N, 3 N, 4 N e saturado.

III.4.2. Deposição do Urânio

O procedimento padrão adotado na técnica de eletrodeposição de urânio consistiu em introduzir inicialmente a solução eletrolítica de cloreto de amônio na célula, seguida da adição de quantidade conhecida da solução de ^{233}U . Fechada a célula, o fio de platina é posicionado verticalmente, ligou-se a fonte de alimentação iniciando-se assim a eletrodeposição. O urânio é depositado no catodo e o depósito fixado com a adição de 1 ml de hidróxido de amônio concentrado, 1 minuto antes do término da eletrodeposição.

Terminada a eletrodeposição a solução eletrolítica foi retirada e o catodo lavado três vezes com água bi-destilada. Após a remoção do catodo este é lavado em álcool etílico e secado em lâmpada infra-vermelha com a finalidade de se eliminar materiais voláteis evitando contaminações e danos ao detetor, uma vez que as medidas por espectrometria alfa envolvem vácuo antes e durante as contagens.

III.4.3. Procedimento de Análise

As fontes alfa preparadas pela técnica de eletrodeposição foram introduzidas na câmara de vácuo, com distância fixa de 30,60 mm entre o detetor e a fonte. As contagens foram iniciadas após obter pressão menor ou igual a 3×10^{-2} Torr na câmara e estabilização do detetor por dois minutos.

As atividades alfa foram calculadas integrando a área sob o pico do ^{233}U (4,82 MeV) num intervalo de 112 canais.

III.5. PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS EMPREGADOS NAS TÉCNICAS DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA E ALFA

As técnicas de DIEM com adição de um e dois traçadores e a DIEA foram aplicadas nas determinações de concentrações de urânio em amostras de rochas, minérios e minerais.

Os procedimentos químico-analíticos adotados foram divididos em: calibração de traçador, preparação de amostras, análises isotópicas e aquisição e processamento de dados.

III.5.1. Calibração de Traçador

Neste trabalho, empregaram-se traçadores de urânio enriquecidos em ^{233}U (CEA Fontanay, França) e ^{235}U (National Bureau of Standards, USA). As calibrações dos traçadores foram realizadas pela técnica de DIEM empregando o padrão de urânio natural, NBSU-950^d. A Tabela III.2 apresenta os valores certificados de urânio nos padrões usados neste trabalho.

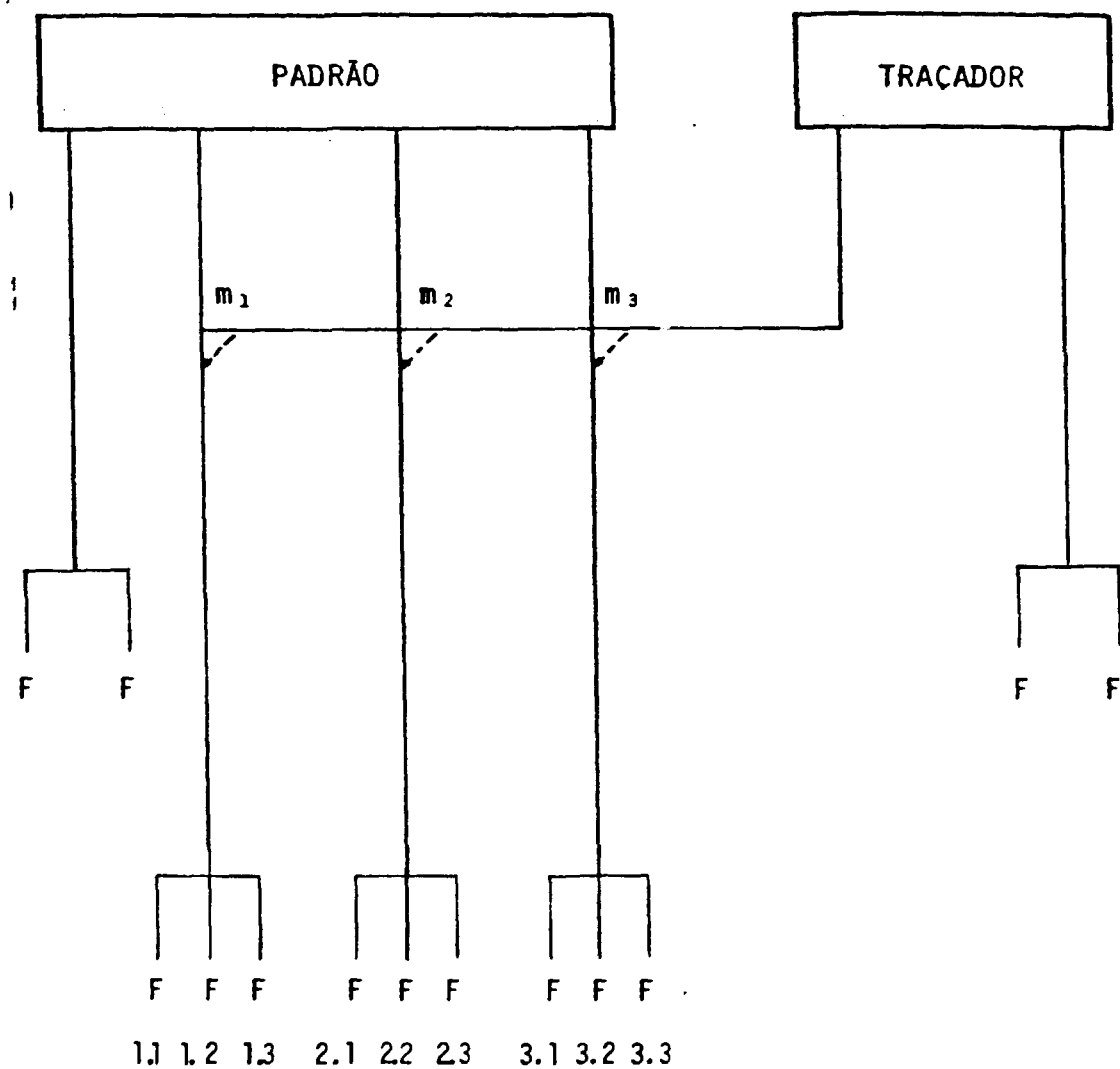
As preparações das soluções de NBSU-950^d e dos traçadores são descritas a seguir:

- A) Solução de NBSU-950^a: uma quantidade pré determinada de óxido de urânio, U_3O_8 , foi pesada e dissolvida em 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado após ser calcinada a $900^{\circ}C$ durante 60 minutos até obtenção de peso constante. Em seguida, a solução foi diluída com água bi-distilada para concentração de $0,6351 \times 10^{-3}$ gU/g de solução. A partir desta solução preparou-se a solução de referência com concentração de $1,4249 \times 10^{-5}$ gU/g de solução.
- B) Solução do traçador enriquecido em ^{233}U usado na técnica de DIEM: uma quantidade pré determinada e pesada de óxido de urânio, U_3O_8 , foi dissolvida em 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Em seguida, diluiu-se a solução com água bi-distilada para concentração de cerca de 10^{-4} gU/g de solução.
- C) Solução do traçador enriquecido em ^{235}U (NBSU-970) usado na técnica de DIEM e solução de NBSU-500: quantidades pré determinadas e pesadas de óxidos de urânio, U_3O_8 , ^{foi dissolvida em} com 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Em seguida, as soluções foram diluídas com água bi-distilada para concentração de cerca de 10^{-5} gU/g de solução.
- D) Solução do traçador enriquecido em ^{233}U usado na técnica de DIEA: esta solução foi preparada a partir da diluição, da solução descrita em B), com água bi-distilada para concentração de cerca de 10^{-6} gU/g de solução.

Todas as soluções preparadas foram ampoladas e seladas em ampolas de vidro de 5ml para uso futuro.

As calibrações dos traçadores envolveram análises isotópicas de três soluções: solução do traçador, solução do padrão e solução mistura. A solução mistura é composta pelas alíquotas da solução do traçador e da solução do padrão, ver Figura III.10.

Para a análise isotópica do padrão e traçador foram retiradas alíquotas dessas soluções, as quais foram em seguida evaporadas e depositadas nos filamentos. Enquanto que, para a análise isotópica da mistura as alíquotas das soluções de padrão e traçador foram pesadas, misturadas,



F= FILAMENTO

m= MISTURA DE PADRÃO E TRAÇADOR

FIGURA III.10 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO ADOTADO NAS CALIBRAÇÕES ENRIQUECIDAS EM ^{233}U E EM ^{235}U (NBSU-970),

evaporadas e submetidas a troca isotópica. A troca isotópica foi garantida repetindo duas vezes a adição de 1ml de ácido nítrico P.A. concentrado e evaporação. A mistura foi depositada no filamento após a redissolução do resíduo com água bi-destilada.

Preparam-se três soluções mistura e de cada solução foram retiradas três alíquotas para serem depositadas nos filamentos. Enquanto que, para as soluções do padrão e dos traçadores foram tomadas duas alíquotas para análise. Todas as alíquotas foram retiradas com seringas descartáveis de 1ml. Este procedimento foi adotado para evitar perdas de solução por evaporação.

III.5.2. Preparação Química das Amostras Geológicas

Neste trabalho foram analisadas duas rochas graníticas da região de Wyoming, USA, três minérios de urânio da IAEA e cinco minerais de várias regiões do Brasil.

A preparação dessas amostras envolveu etapas de dissolução e separações químicas de urânio.

III.5.2.1. Dissolução

As amostras foram inicialmente submetidas a 105°C durante 1 hora em estufa, para eliminar a água superficial existente, e pesadas após 30 minutos de resfriamento em dessecador. Este procedimento foi repetido até a obtenção do peso constante da amostra.

O procedimento de dissolução da amostra geológica adotado neste trabalho encontra-se resumido na Figura III.11 e baseia-se no método de Patchett et al, 1980. As amostras foram dissolvidas em bomba de pressão composta por um becker e tampa de PTFE e carcaça de aço inoxidável, o qual encontra-se na Figura III.12.

A dissolução inicia-se com a introdução de 0,5ml de ácido

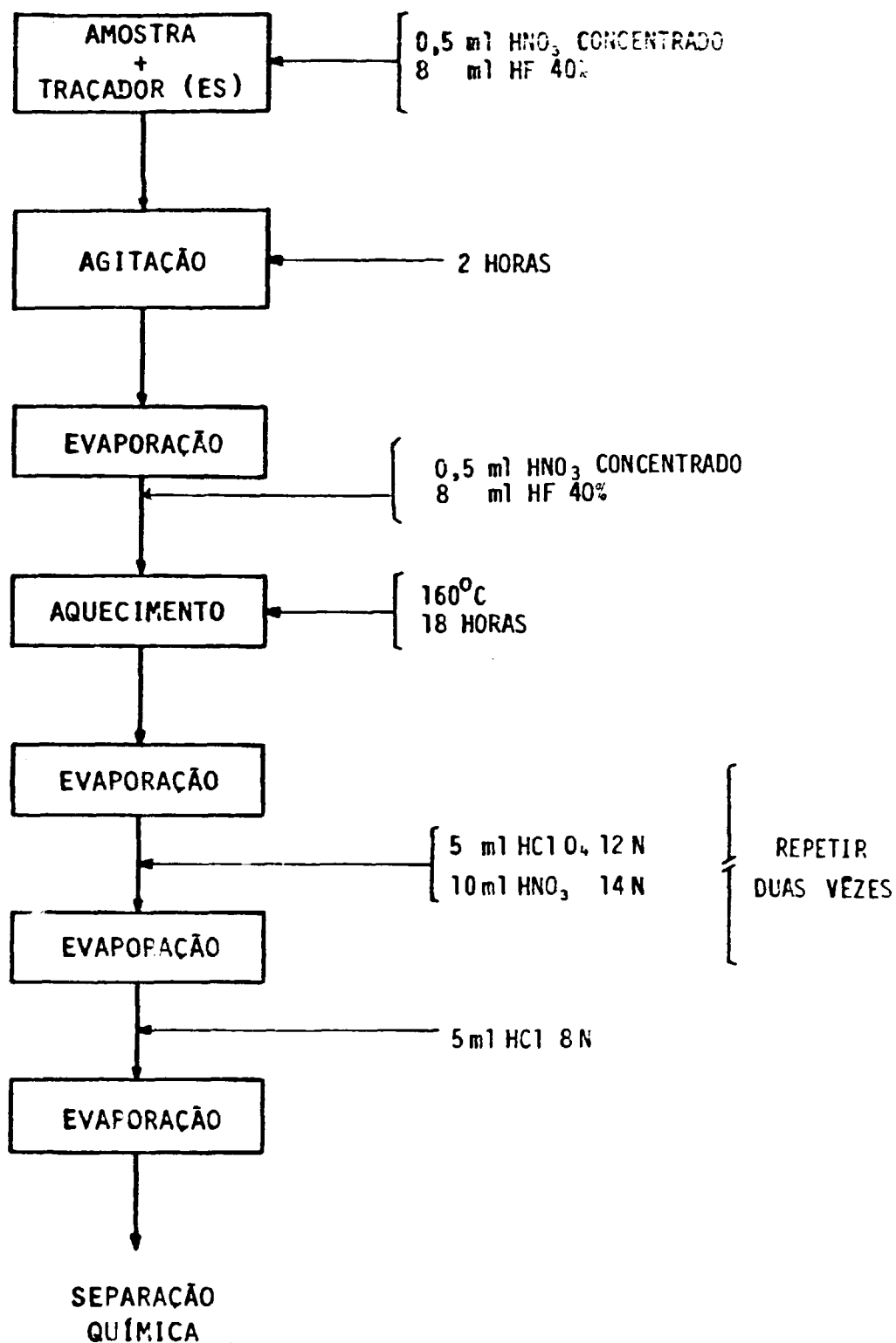


FIGURA III.11- ESQUEMA DO PROCEDIMENTO QUÍMICO DE DISSOLUÇÃO.

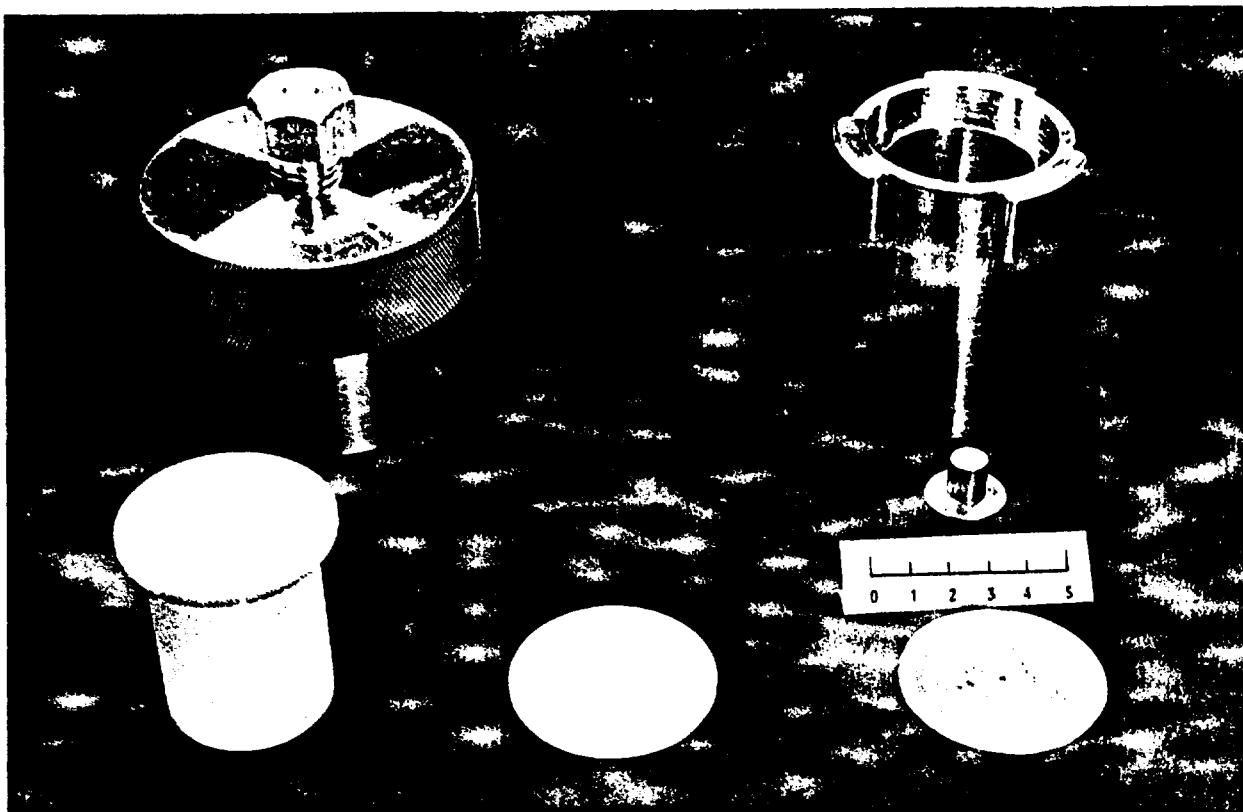


FIGURA III. 12 - BOMBA DE PRESSÃO PARA DISSOLUÇÃO DE AMOSTRAS.

nítrico P.A. concentrado e 8ml de ácido fluorídrico P.A. 40% no becker de PTFE contendo a mistura de amostra e alíquota da solução do traçador.

A etapa seguinte é submeter esta mistura a uma agitação no ultrassom durante 2 horas com o becker fechado e selado com fita PTFE. Decorrido 30 minutos de repouso o becker é reaberto e a solução evaporada para atacar os principais minerais e evaporar o silício com o excesso de ácido fluorídrico introduzido. Em seguida o resíduo é dissolvido novamente em 0,5ml de ácido nítrico P.A. concentrado e 8ml de ácido fluorídrico P.A. 40% e, após a colocação do becker na carcaça de aço-inoxidável levado à mufla durante 18 horas à 160°C. Desta forma, o ácido fluorídrico pode atacar quaisquer minerais mais resistentes sem ser consumido pela reação com as fases principais de silicatos.

Após o resfriamento da bomba de pressão e evaporação da solução realiza-se a eliminação do ácido fluorídrico com a adição e evaporação de 5 ml de ácido perclórico P.A. 12 N e 10ml de ácido nítrico P.A. concentrado. Esta etapa é repetida até a remoção total do ácido fluorídrico.

A troca química e isotópica na mistura é obtida com duas etapas de dissolução desta com 5ml de ácido clorídrico 8N seguida de evaporação. Após esta etapa o resíduo é novamente dissolvido com 5ml de ácido clorídrico 8N estando assim preparada para ser submetida à primeira etapa de separação química do urânio.

III.5.2.2. Separação química do urânio

O método de separação química de urânio das amostras geológicas adotado baseia-se nos trabalhos de Kakazu (1980) e Boase et al (1961). Assim, a separação química do urânio foi realizada pelo método de troca iônica empregando resina aniônica forte em meio clorídrico (Krtíl et al, 1975) e em duas etapas. Na primeira, separa-se principalmente o tório do urânio e na segunda separa-se principalmente o ferro e metais alcalinos do urânio.

Os procedimentos das duas etapas de separação química de urânio por troca iônica foram otimizados por testes preliminares de retenção e eluição de urânio.

Para a calibração da coluna de eluição de urânio, na primeira etapa de separação química, foram recolhidas as frações de lavagem e eluição de 2 em 2 ml. Estas frações foram evaporadas e depositadas em discos de contagens alfa após dissolução com água bi-destilada. Os depósitos foram analisados no espectrômetro alfa com tempo de contagem de 2000 segundos. Na Figura III.13 pode-se observar a curva de calibração obtida.

A segunda etapa de separação química de urânio é afetada pela co-adsorção do ferro III, mas a seletividade desta separação pode ser melhorada reduzindo o ferro para o estado de oxidação divalente (Korkisch, 1969) o qual não é retido pela resina aniônica forte em concentração de ácido clorídrico abaixo de 7 N. Portanto, foram investigados dois procedimentos diferenciados pelo emprego do agente redutor:

- A) Mistura ácida de ácido clorídrico P.A. 6 N e ácido iodídrico P.A. 7% (Boase et al, 1961);
- B) Ácido ascórbico 1% com pH em torno de 4 a 6 (Kakazu, 1980);

Os estudos de retenção do urânio e redução do ferro III com o ácido ascórbico 1% foram descartados devido a dificuldade em transformar a solução proveniente da primeira etapa de separação, para o meio de ácido ascórbico com pH em torno de 4 a 6. Esta troca de meio resultou na formação de complexos de coloração marrom, dificultando a realização do spot test para a detecção de urânio (Feigl, 1958).

Os estudos de retenção de urânio e redução do ferro III com a mistura de ácido clorídrico P.A. 6 N e ácido iodídrico P.A. 7% foram realizados e os resultados foram satisfatórios. Na otimização desta separação variou-se tanto o volume de lavagem e de eluição como também a concentração da solução mistura de lavagem. Para cada variável recolheram-se frações de lavagem e eluição de 1 em 1 ml, sendo estas evaporadas,

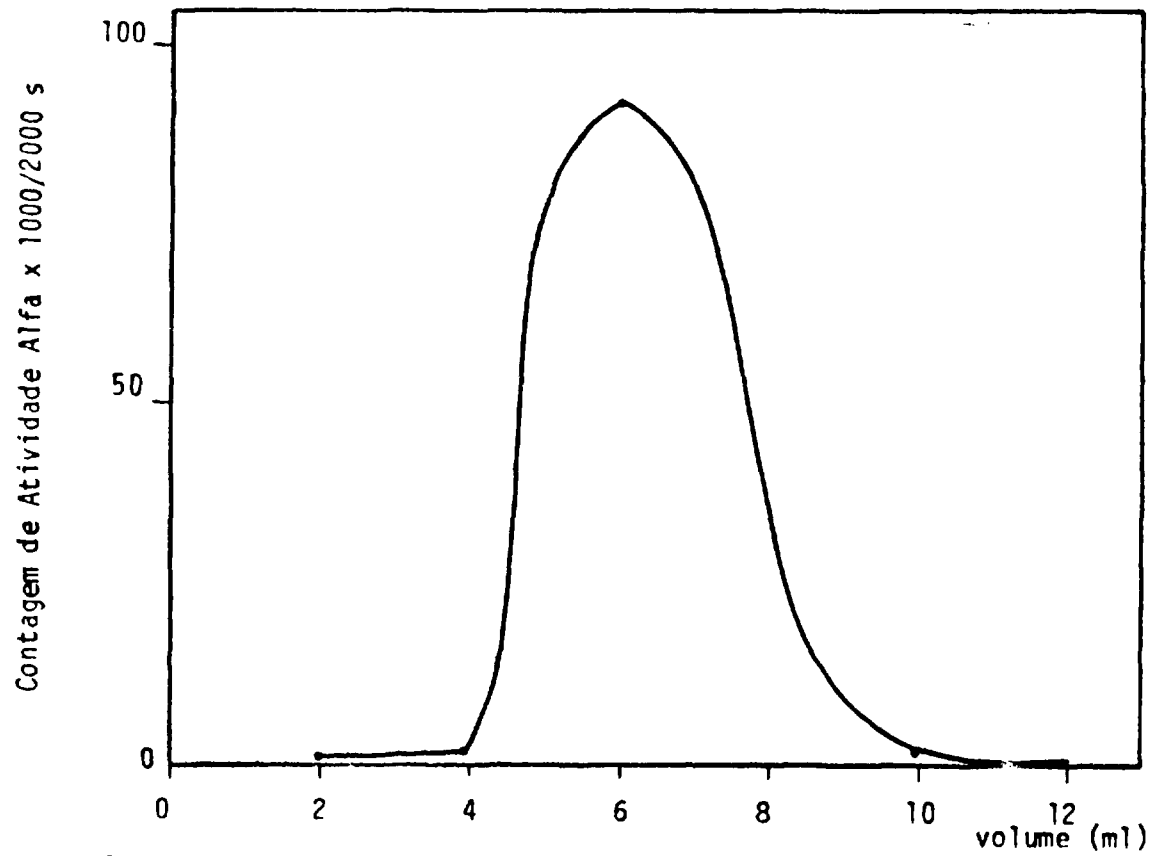


FIGURA III.13 - CURVA DE ELUIÇÃO DE URÂNIO DA PRIMEIRA ETAPA DE SEPARAÇÃO QUÍMICA.

dissolvidas em seguida com 2 gotas de água bi-destilada e gotejadas em papel de filtro para o spot test. Verificou-se também, nesta separação a necessidade de se realizar a extração de todo antes de se percolar a amostra na coluna para evitar o ataque à resina.

Nos dois casos, o teste preliminar de retenção e eluição aplicado foi o spot test descrito por Feigl (1958), o qual baseia-se na reação do ferrocianeto de potássio com o urânio. O resultado desta reação é um complexo estável de coloração castanho avermelhado, que pode ser mascarado na presença de grandes quantidades de ferro. A sensibilidade do teste é da ordem de 10^{-6} gramas de urânio e serve também para indicar a separação do ferro.

Os testes acima descritos permitiram estabelecer o seguinte procedimento de separação química por troca iônica para o urânio:

Primeira etapa de separação química:

- coluna de vidro de 9 x 200 mm
- resina AG 1 x 8 (Cl^- , 200 - 400 mesh)
- altura da resina 80 mm

Procedimento:

1. lavagem da resina com 3 x 5 ml de água bi-destilada;
2. acondicionamento da resina com 3 x 5 ml de ácido clorídrico 8 N;
3. percolação da amostra;
4. lavagem das paredes da coluna e do recipiente da amostra com 3 x 5 ml de ácido clorídrico 8 N;
5. eluição do urânio com ácido clorídrico 1 N, desprezando os 4 primeiros ml e recolhendo os últimos 6 ml.

Após a primeira etapa de separação realiza-se a redução do ferro III, da seguinte maneira:

1. evaporação da solução;
2. dissolução com 0,5ml de ácido clorídrico concentrado;
3. evaporação da solução;
4. adição de 2,5ml de mistura ácida HCl 6N/HI 7%;
5. agitação por 5 minutos no funil de separação; e
6. extração do iodo com clorofórmio (aproximadamente 50ml).

Segunda etapa de separação química:

- coluna de vidro de 7 x 150mm
- resina Dowex AG 1 x 8 (Cl⁻, 200 - 400 mesh)
- altura da resina 60mm

Procedimento:

1. lavagem da resina com 10ml de água bi-destilada;
2. acondicionamento da resina com 10ml de ácido clorídrico 6N;
3. percolação da amostra;
4. lavagem das paredes do funil e da coluna com 3ml de mistura de HCl 6N/HI 7%; e
5. eluição do urânio com 4ml de ácido clorídrico 1N.

III.5.2.3. Deposição das amostras

Na análise isotópica de urânio por espectrometria de massa, as amostras foram depositadas no filamento duplo de rênio por evaporação através da passagem de corrente no filamento. O procedimento de deposição encontra-se descrito no item III.3.

No caso das análises isotópicas de urânio por espectrometria alfa, o urânio foi depositado pela técnica de eletrodeposição empregando disco de aço-inoxidável como catodo e fio de platina como anodo. No item III.4 encontra-se detalhes do sistema de eletrodeposição adotado e na Tabela IV.2 são apresentadas as condições experimentais otimizadas.

III.5.3. Procedimento de Análise por Espectrometria de Massa

A análise isotópica de urânio por espectrometria de massa em arranjo de filamento duplo de rênio é realizada em duas etapas: desgaseificação e elevação da corrente no filamento de ionização e evaporação.

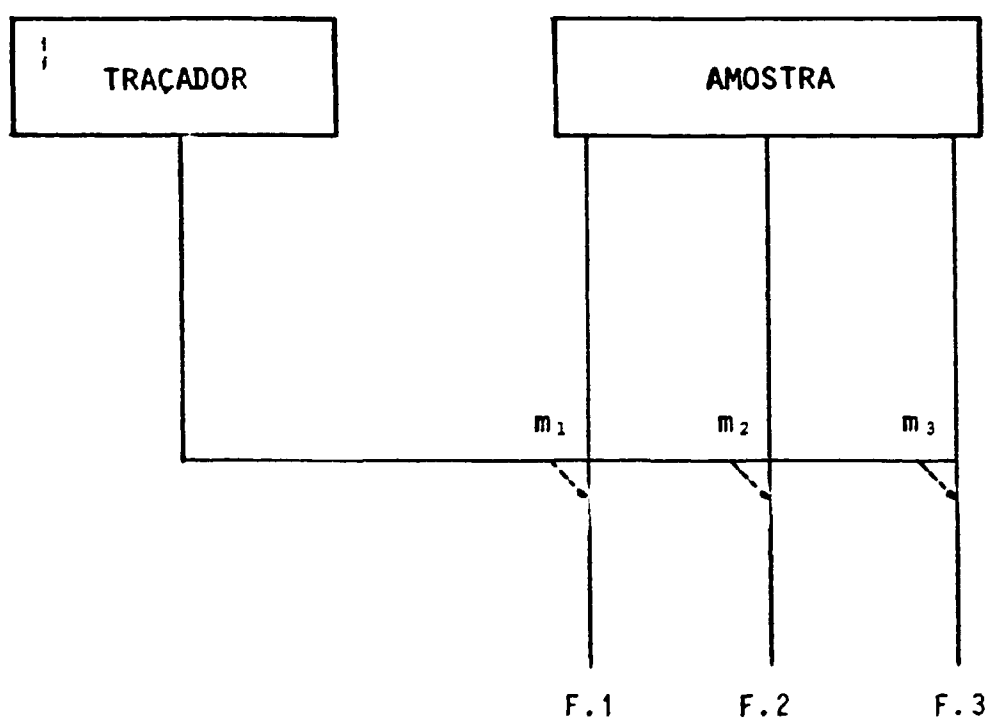
O procedimento de desgaseificação da amostra encontra-se descrito no item III.3.3. A análise é iniciada com a elevação da corrente no filamento de ionização até 5,0 A com pressão inicial de 4×10^{-8} Torr e final menor que 5×10^{-7} Torr na fonte iônica. A elevação da corrente no filamento de evaporação é lenta e controlada pela pressão, intensidade e estabilidade iônica dos íons U^+ . A voltagem de aceleração dos íons adotada durante a desgaseificação é de 6 kV, enquanto que durante a análise é de 10 kV.

Na análise isotópica de urânio pela técnica de DIEM com o traçador enriquecido em ^{233}U , as amostras GM1 (87, 17), S₁₈ e GM1 (50, 11) foram preparadas em triplicatas e as amostras S₁₂ e S₁₇ em duplicatas, ver Figura III.14 onde se encontra o esquema analítico geral adotado. Na Figura III.15 tem-se o esquema analítico da análise isotópica do urânio pela técnica de DIEM com dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) para as amostras: feldspato, zirconita, fosfinita, monazita e caldasita que foram preparadas em triplicatas. Em ambos os casos foi calculada a média das médias de três repetições com oito varreduras das razões isotópicas requeridas.

III.5.4. Procedimento de Análise por Espectrometria Alfa

Para a medida das atividades alfa adotou-se distância de 1,8 mm entre o detetor e a fonte, 2×10^{-8} Torr de pressão na câmara e 2 minutos de tempo de estabilização do detetor.

As amostras GM1 (87, 17), S₁₈ e GM1 (50, 11) foram preparadas em triplicatas e as amostras S₁₂ e S₁₇ em duplicatas. Cada amostra eletrodepositada foi contada no espectrômetro alfa três vezes, na Figura III.16 encontra-se o esquema analítico adotado.



F= FILAMENTO

m= MISTURA DE TRAÇADOR E AMOSTRA

FIGURA III.14 - ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE URÂNIO POR DIEM COM O TRAÇADOR ^{233}U .

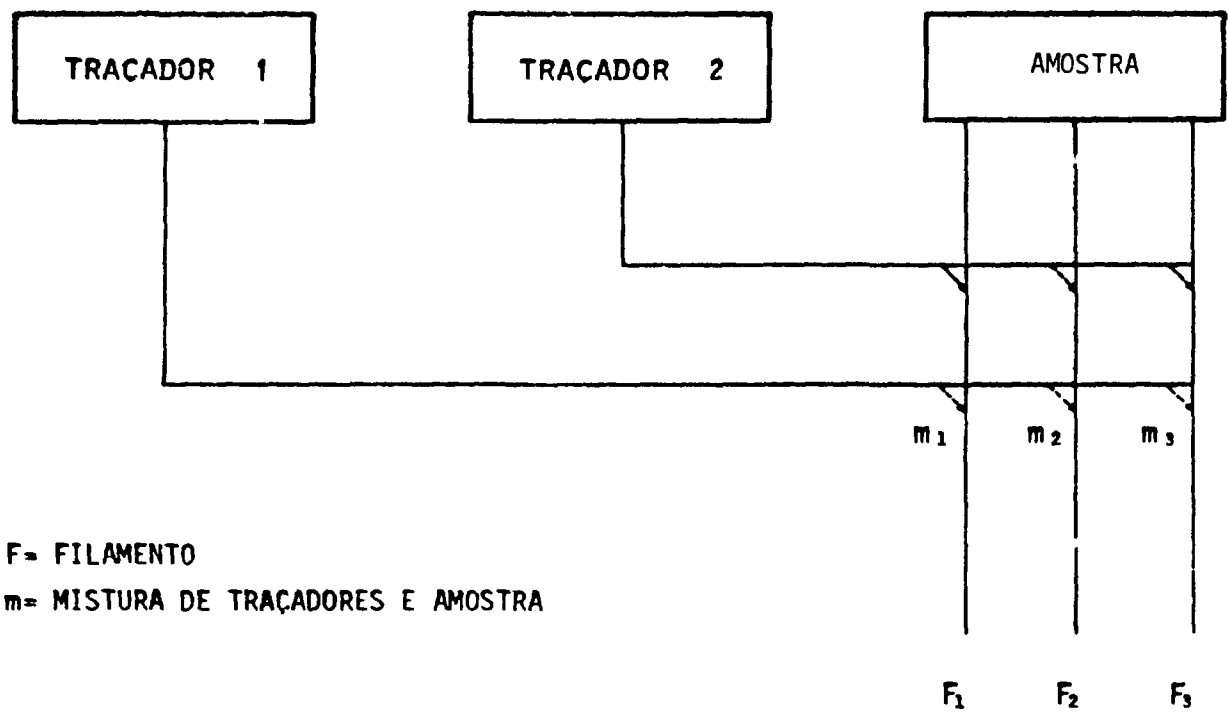
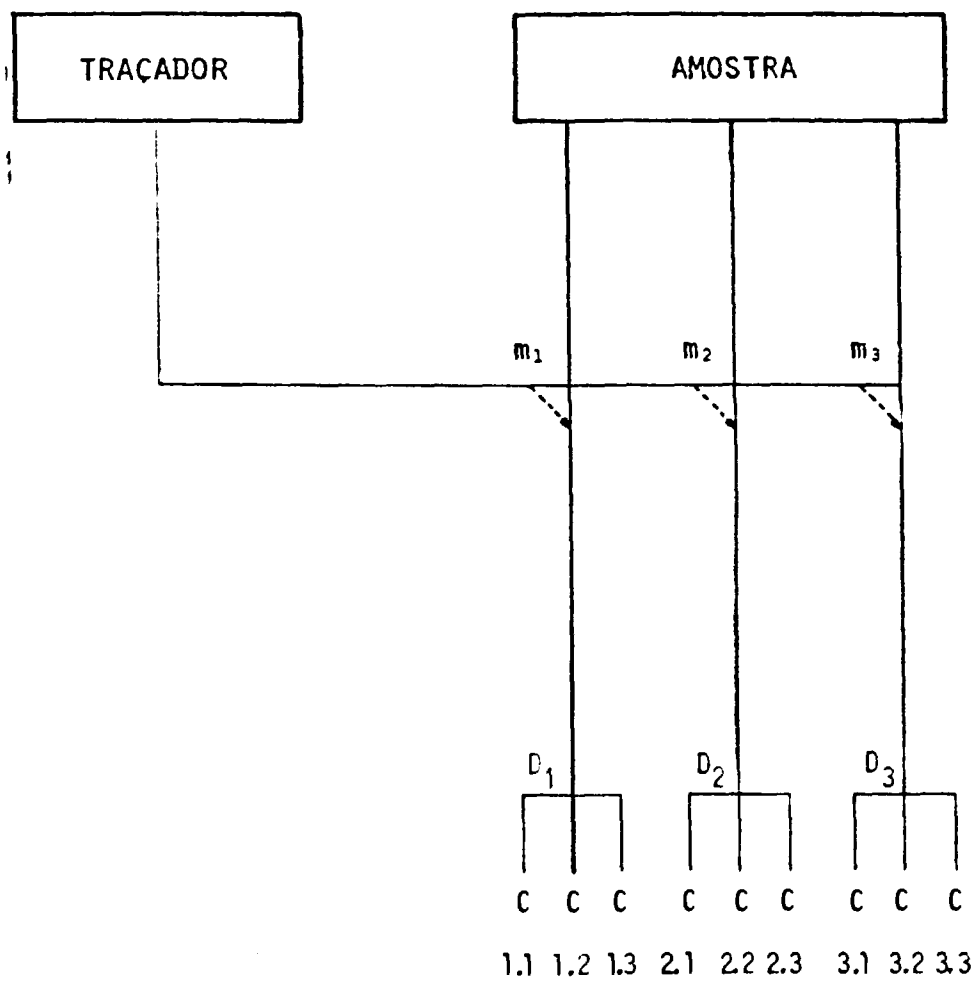


FIGURA III.15 - ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ANÁLISE POR DIEM COM ADIÇÃO DE DOIS TRAÇADORES (^{233}U E ^{235}U).



D= DEPOSIÇÃO

C= CONTAGEM ALFA

m= MISTURA DE TRAÇADOR E AMOSTRA

FIGURA III,16 - ESQUEMA GERAL DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE URÂNIO POR DICA.

Todas as amostras eletrodepositadas foram contadas durante 80.000 segundos e após este tempo as razões $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}) / ^{238}\text{U}$ foram calculadas pela relação dos valores da integral das áreas sob os picos do ^{233}U e ^{234}U (~ 4,82 MeV) e ^{238}U (4,195 MeV) num mesmo intervalo de canais.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, as concentrações de urânio em materiais geológicos foram determinadas pelas técnicas de DIEM e DIEA. O estabelecimento destas técnicas envolveu estudos da emissão termoiônica e da eletrodeposição de urânio para a análise por espectrometria de massa e alfa, respectivamente. Apresenta-se, neste item, uma avaliação dos resultados obtidos baseando-se nas investigações feitas por outros pesquisadores.

A avaliação dos resultados experimentais na área de química analítica envolve vários âmetros tais como: precisão interna (S_{in}), precisão externa (S_{ex}), precisão total (σ), exatidão, etc. Todos esses parâmetros devem ser bem definidos e neste trabalho encontram-se no Apêndice 3.

IV.1. ESTUDO DA EMISSÃO TERMOIÔNICA DO URÂNIO EM DIFERENTES ARRANJOS DE FILAMENTOS

O estudo comparativo da eficiência de ionização do urânio nos diferentes arranjos de filamentos encontra-se na Tabela IV.1. No arranjo de filamento simples tipo barco com amostra depositada na forma de nitrato de urânio foi observado que o tempo de estabilização dos íons U^+ foi insuficiente para a realização da análise.

As espécies iônicas observadas neste estudo foram UO_2^+ , UO^+ e U^+ , e a melhor eficiência de ionização de íons U^+ foi obtida nos arranjos de filamentos duplo e simples com a aplicação da suspensão de grafita coloidal como agente redutor. O aumento da emissão de íons U^+ é devido ao emprego do agente redutor e o controle independente da temperatura de ionização e evaporação nos arranjos de filamentos simples e duplos, respectivamente. Este efeito pode ser observado pelos valores das correntes iônicas apresentadas na Tabela IV.1.

TABELA IV.1. ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE IONIZAÇÃO DO U⁺ EM DIFERENTES ARRANJOS DE FILAMENTOS

ARRANJO DE FILAMENTO	CORRENTE DO FILAMENTO (A)	TEMPERATURA DO FILAMENTO (°C)	CORRENTE IÔNICA (A)	TEMPO MÍNIMO DE ESTABILIDADE IÔNICA (minutos)	PRECISÃO (%)	EXATIDÃO (%)
simples plano	s/ redutor 4,1	~ 1372	7×10^{-13}	~ 20	0,8	1,6
	c/ redutor 4,0	~ 1380	$9,3 \times 10^{-13}$	~ 20	0,8	0,1
simples barco	s/ redutor 5,3	~ 1380	3×10^{-14}	*	-	-
	c/ redutor 6,0	~ 1375	2×10^{-13}	~ 15	0,6	0,5
duplo	1,7	~ 1600	3×10^{-12}	~ 40	0,1	0,3
	5,0					

* Emissão de U⁺ instável.

O estudo comparativo entre os valores de corrente e tempo de estabilização iônica, precisão e exatidão obtidos nos diferentes arranjos levaram-nos a escolher o arranjo de filamento duplo para análise isotópica de urânio por espectrometria de massa. Deve-se ressaltar que este arranjo necessita de uma quantidade menor de amostra para análise e reduz o efeito do fracionamento isotópico devido a baixa temperatura de evaporação.

As temperaturas apresentadas na Tabela IV.1 são aproximadamente iguais para todos os filamentos, uma vez que estão dentro da precisão de leitura com pirômetro óptico (15%). Estas temperaturas referem-se aos valores de leituras quando a emissão de íons U^+ é estável.

O tempo total de análise isotópica por espectrometria de massa foi aproximadamente 2 horas para todos os arranjos de filamentos.

IV.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO DE URÂNIO

Os parâmetros da técnica de eletrodeposição de urânio tais como a densidade de corrente, a concentração da solução eletrolítica, o pH da solução mistura (amostra e eletrólito), a distância entre os eletrodos e o tempo de eletrodeposição foram otimizados de acordo com o rendimento de deposição de urânio obtido. O volume da solução eletrolítica, cloreto de amônio, empregado nas investigações foi de 5 ml.

IV.2.1. Influência da Densidade de Corrente no Rendimento de Deposição do Urânio

Neste estudo, variou-se a densidade de corrente de $0,2 \text{ A/cm}^2$ a $1,2 \text{ A/cm}^2$, mantendo constante os seguintes parâmetros:

- A) concentração da solução eletrolítica (NH_4Cl) = 3N
- B) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) = 1,0
- C) distância entre os eletrodos = 0,5 cm
- D) tempo de eletrodeposição = 90 minutos

A relação entre a densidade de corrente e o rendimento de deposição de urânio é apresentada na Figura IV.1 e indica que a partir de $0,5 \text{ A/cm}^2$ há uma saturação na quantidade de urânio depositada. Assim, adotou-se o valor de $0,8 \text{ A/cm}^2$ que é pouco acima do limite mínimo de saturação.

IV.2.2. Influência da Concentração da Solução Eletrolítica no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se a concentração da solução eletrolítica (NH_4Cl) de 2N a 6N, mantendo constante os seguintes parâmetros:

- | | |
|-------------------------------------------------|------------------------|
| A) densidade de corrente | = $0,8 \text{ A/cm}^2$ |
| B) pH da solução mistura (amostra e eletrólito) | = 1,0 |
| C) distância entre os eletrodos | = 0,5 cm |
| D) tempo de eletrodeposição | = 90 minutos |

A Figura IV.2 apresenta a variação do rendimento de deposição de urânio com a concentração da solução eletrolítica (NH_4Cl).

O estudo mostrou que a concentração da solução eletrolítica não foi um fator crítico na deposição do urânio, entretanto para concentração de 3N observou-se liberação menor de cloro.

IV.2.3. Influência do pH no Rendimento de Deposição do Urânio

O valor do pH da solução mistura (amostra e eletrólito) foi estudado no intervalo de 1,0 a 6,0 utilizando-se o hidróxido de amônio para ajuste, e mantendo-se constante os seguintes parâmetros:

- | | |
|-----------------------------------------|------------------------|
| A) densidade de corrente | = $0,8 \text{ A/cm}^2$ |
| B) concentração da solução eletrolítica | = 3N |
| C) distância entre os eletrodos | = 0,5 cm |
| D) tempo de eletrodeposição | = 90 minutos |

Na Figura IV.3, onde é apresentada a variação do rendimento de

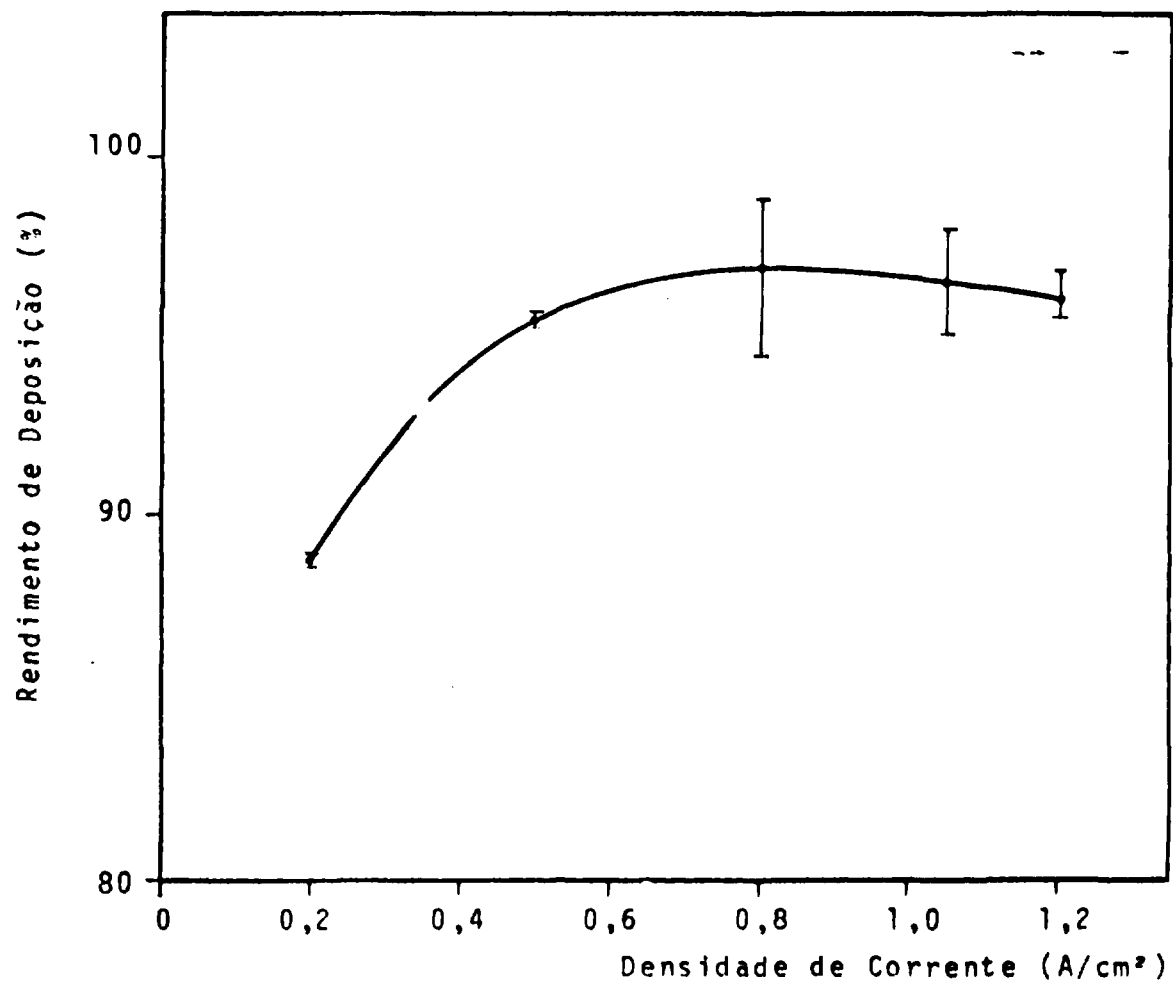


FIGURA IV.1 - INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE URÂNIO.

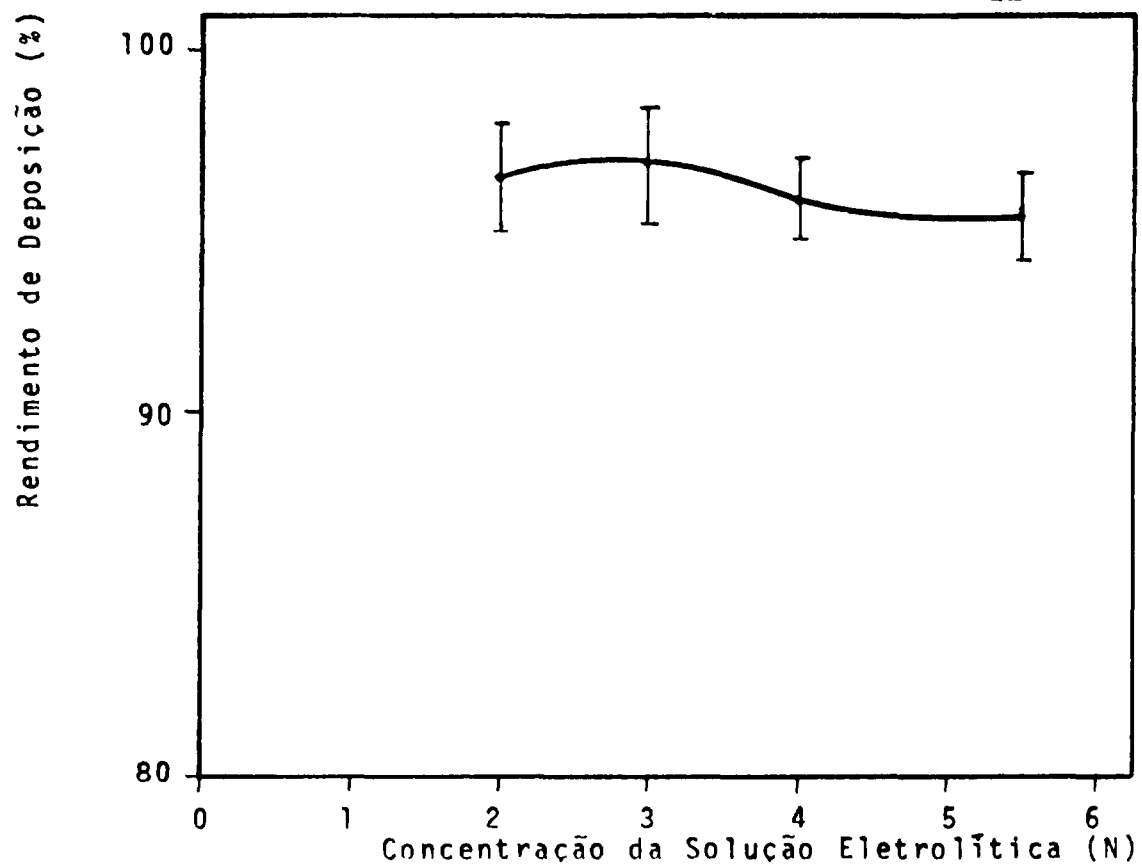


FIGURA IV.2 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DO URÂNIO.

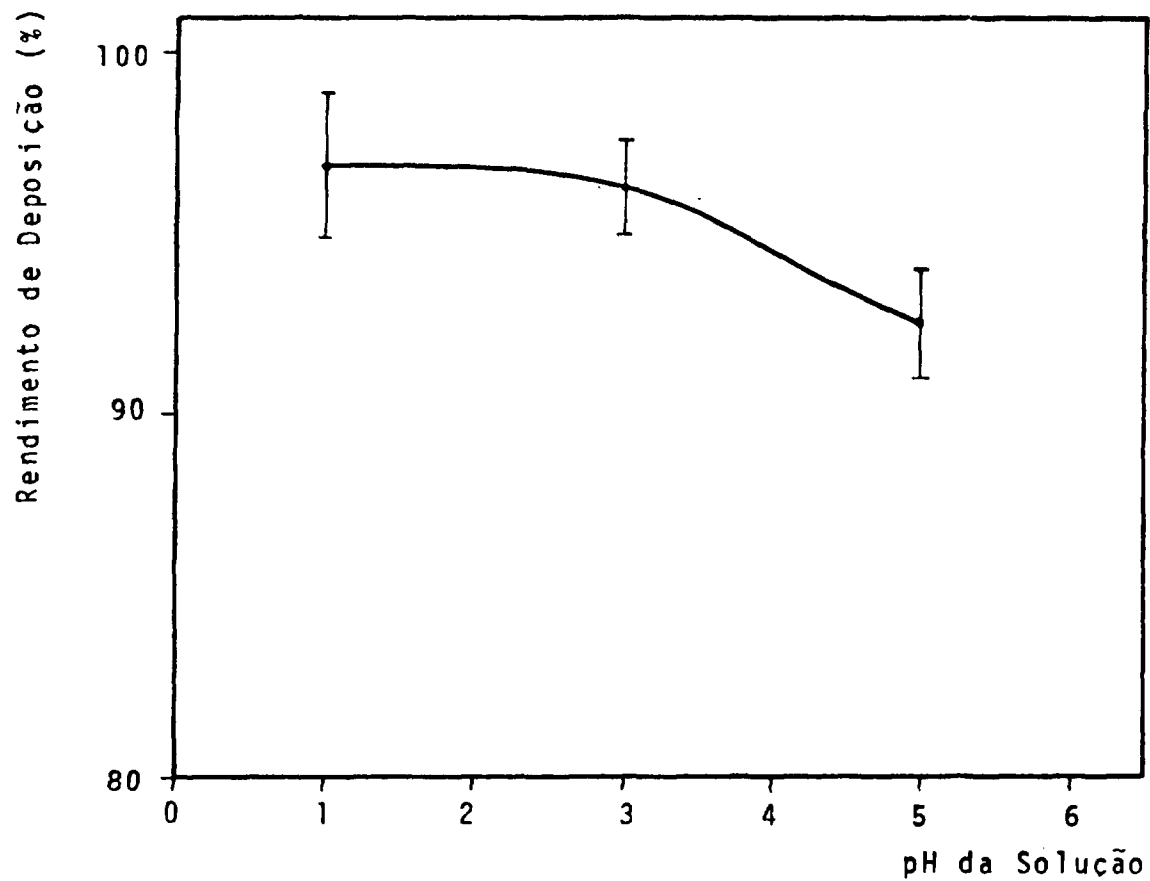


FIGURA IV.3 - INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO MISTURA (ELETRÓLITO E AMOSTRA) NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DO URÂNIO.

deposição de urânio com o pH da mistura, observa-se que a partir de pH = 3,0 há uma diminuição no rendimento de deposição indicando o valor pH = 1,0 mais adequado.

IV.2.4. Influência da Distância Entre os Eletrodos no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se a distância entre os eletrodos de 0,3 a 2,0 cm mantendo constante os seguintes parâmetros:

A) densidade de corrente	= 0,8 A/cm ²
B) concentração da solução eletrolítica	= 3N
C) pH da solução mistura (amostra e eletrólito)	= 1,0 cm
D) tempo de eletrodeposição	= 90 minutos

Os valores de rendimento de deposição do urânio obtidos com a variação da distância entre os eletrodos estão relacionados na Figura IV.4. O melhor rendimento de deposição foi observado para distância de 0,5 cm entre os eletrodos.

IV.2.5. Influência do Tempo de Eletrodeposição no Rendimento de Deposição do Urânio

Variou-se o tempo de eletrodeposição de 30 minutos a 120 minutos, mantendo os seguintes parâmetros constantes:

A) densidade de corrente	= 0,8 A/cm ²
B) concentração da solução eletrolítica	= 3N
C) pH da solução mistura (amostra e eletrólito)	= 1,0 cm
D) distância entre os eletrodos	= 0,5 cm

A relação entre o rendimento de deposição de urânio e o tempo de deposição é apresentada na Figura IV.5. Observa-se que o tempo adequado é de 90 minutos, visto que há uma saturação na deposição de urânio acima deste tempo.

Rendimento de Deposição (%)

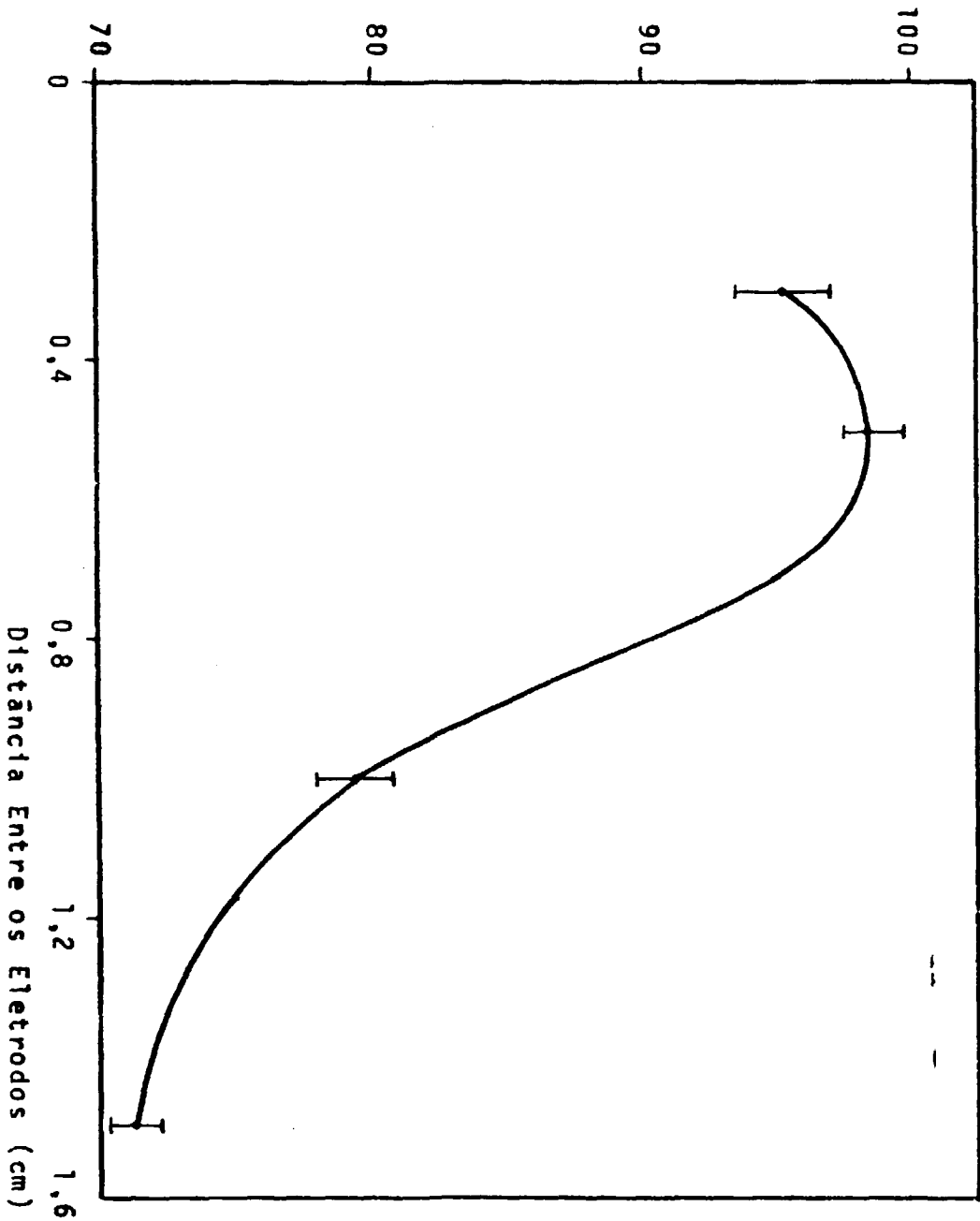


FIGURA IV.4 - INFLUENCIA DA DISTANCIA ENTRE OS ELETRODOS NO RENDIMENTO DE DEPOSICAO DO URANIO.

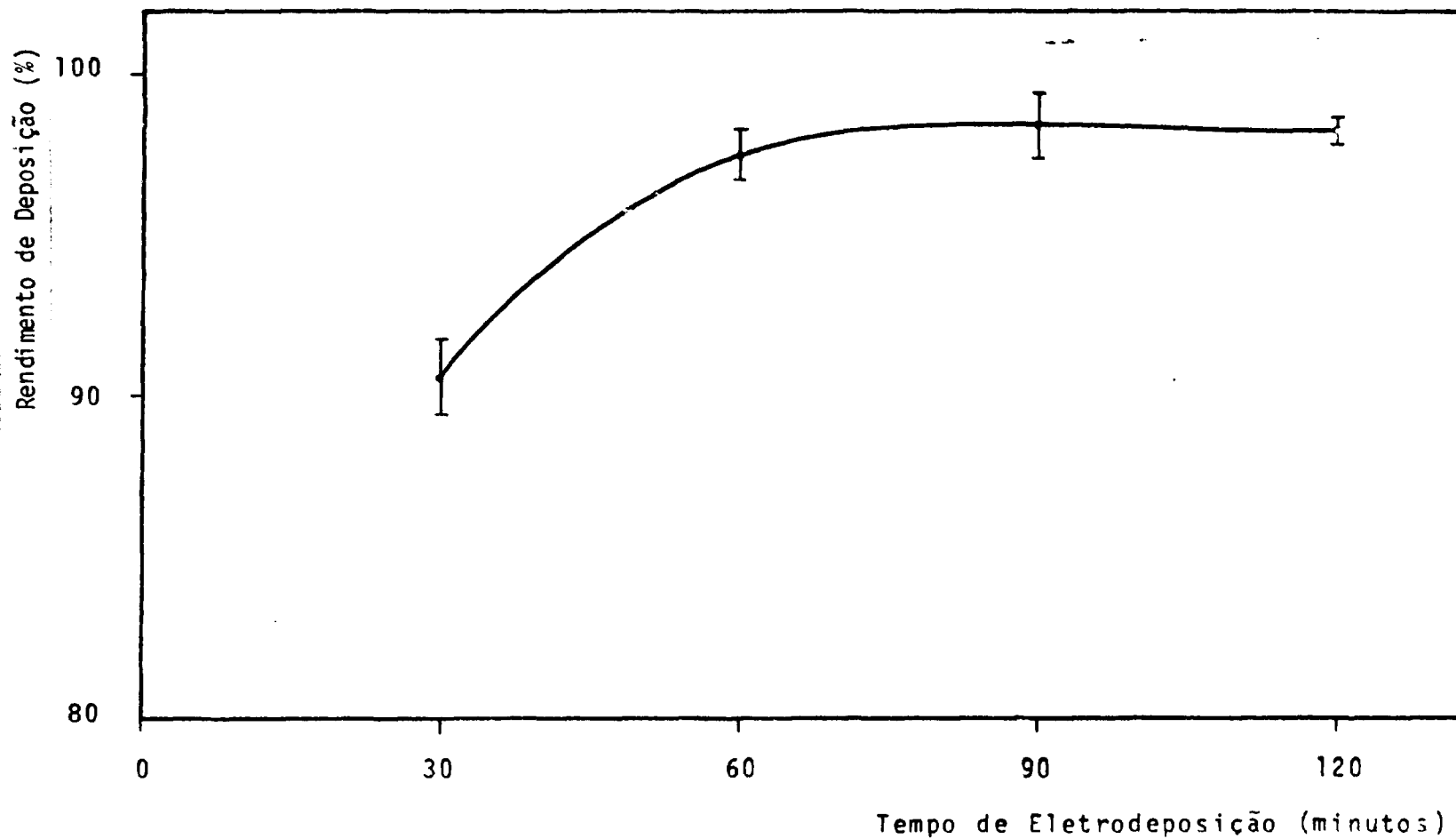


FIGURA IV.5 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE URÂNIO NO RENDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DO URÂNIO.

A Tabela IV.2 resume os valores dos parâmetros adequados para a técnica de eletrodeposição de urânio, escolhidos de acordo com os dados experimentais apresentados.

TABELA IV.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO DE URÂNIO

Densidade de corrente	0,8 A/cm ²
Concentração da solução eletrolítica	3 N
Volume do eletrólito	5 ml
Eletrólito	NH ₄ Cl
pH da solução (amostra e eletrólito)	1,0
Distância de eletrodeposição	0,5 cm
Tempo de eletrodeposição	90 minutos

IV.3. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NAS AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELAS TÉCNICAS DE DIEM E DIEA

Neste trabalho, as concentrações do urânio nas amostras geológicas foram determinadas pelas técnicas de DIEM com adição de um traçador (U^{233}), DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) e DIEA empregando o traçador enriquecido em ^{233}U .

Como foi exposto no ítem III, essas determinações envolvem as calibrações das soluções dos traçadores, prova em branco, análise isotópica de urânio e cálculos das concentrações do urânio nas amostras. Abaixo são apresentados os resultados de cada etapa.

IV.3.1. Calibração da Solução de Traçador

A Tabela IV.3 apresenta os dados analíticos empregados no cálculo da concentração do urânio na solução do traçador enriquecido em ^{233}U .

TABELA IV.3. CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TRAÇADOR ISOTÓPICO ENRIQUECIDO EM ^{233}U

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ NA MISTURA			MÉDIA DA R_M $(R_{3/8})_m \pm \text{Sex}$	CONCENTRAÇÃO D. URÂNIO $C_{T1} \pm \text{Sin}$ (10^{-5} gU/g sol.)
	TRAÇADOR	PADRÃO	$(R_{3/8})_M$				
	m_{T1}	m_P	$(R_{3/8})_{M1} \pm \text{Sin}$	$(R_{3/8})_{M2} \pm \text{Sin}$	$(R_{3/8})_{M3} \pm \text{Sin}$		
1	0,51318	3,18292	0,8752 $\pm 0,0004$	0,8727 0,0005	0,8726 $\pm 0,0003$	0,874 $\pm 0,002$	9,9 $\pm 0,04$
2	0,53193	3,11977	0,8256 $\pm 0,0004$	0,8257 $\pm 0,0002$	0,8249 $\pm 0,0004$	0,8240 $\pm 0,0004$	9,93 0,03
3	0,52355	3,17950	0,8519 0,0006	0,8527 $\pm 0,0003$	0,8243 $\pm 0,0006$	0,853 $\pm 0,001$	9,94 0,03

OBS: Outros dados empregados na calibração do traçador ^{233}U :

. Concentração de urânio no padrão NBSU-950⁰ (C_p) = $1,425 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$ gU/g sol.

. Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ no padrão $[(R_{3/8})_p] = 0$

. Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U e a precisão externa $[(R_{8/3})_{T1} \pm \text{Sex}] = 1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$

CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO URÂNIO NO TRAÇADOR ^{233}U E A PRECISÃO TOTAL

$[\bar{C}_{T1} \pm \sigma] = 9,92 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-7}$ gU/ g sol.

A concentração encontrada a partir da equação II.4 foi de $C_{T1} = 9,92 \times 10^{-5} \pm \pm 3 \times 10^{-7}$ gU/g sol., a qual foi empregada na técnica de DIEM para determinar a concentração de urânio nas amostras. Assim a concentração de urânio na solução do traçador enriquecido em ^{233}U utilizada na técnica de DIEA preparada a partir da solução acima foi de $C_{T1} = 4,80 \times 10^{-8} \pm 2 \times 10^{-10}$ gU/g sol.

A concentração da solução do traçador ^{235}U empregada na técnica de DIEM calculada a partir da equação II.5 é de $C_{T2} = 9,76 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-8}$ gU/g de solução. Os dados analíticos usados neste cálculo são apresentados na Tabela IV.4.

Os resultados mostram uma precisão interna (S_{in}) de 0,3% acarretando uma precisão total (σ) de 0,4% na determinação da concentração do urânio nas soluções dos traçadores pela técnica de DIEM.

IV.3.2. Determinação da Concentração de Urânio pela Técnica de DIEM

Como exposto no item II, as medidas de abundâncias isotópicas por espectrometria de massa são afetadas pelo efeito do fracionamento, exigindo que as razões isotópicas sejam corrigidas. Webster (1956) estudando o efeito do fracionamento isotópico nas análises pela técnica de DIEM concluiu que este efeito torna-se desprezível quando a concentração da solução do traçador é obtida pela mesma técnica. Baseando-se neste estudo, as razões isotópicas obtidas não foram corrigidas.

Na determinação de elementos traços o valor da concentração do elemento de interesse deve ser corrigido devido às contaminações provenientes de outras fontes além da amostra (prova em branco). Determina-se estas contaminações analisando uma mistura de amostra e traçador após esta ser submetida ao procedimento químico estabelecido. A amostra empregada na prova em branco foi a rocha padrão da USGS (PCC-1) que apresenta concentração de urânio abaixo do limite de detecção e o traçador enriquecido em ^{235}U . De acordo com esta análise o valor total da prova em branco determinado foi

TABELA IV.4 - CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TRAÇADOR ENRIQUECIDO EM ^{235}U (NBSU-970)

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ NA MISTURA $(R_s/\theta)_M \pm \text{Sin}$	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO $C_{T2} \pm \text{Sin}$ (10^{-6} gU/g sol.)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE URÂNIO $C_{T2} \pm \sigma$ (10^{-6} gU/g sol.)
	TRAÇADOR m_{T2}	PADRÃO m_p			
1	1,12148	1,11630	0,8322 \pm 0,02	9,75 \pm 0,03	
2	1,18356	1,00593	0,9699 \pm 0,004	9,72 \pm 0,05	9,76 \pm 0,03
3	1,07949	1,17558	0,7642 \pm 0,003	9,79 \pm 0,06	

OBS: Outros dados empregados na calibração do traçador ^{235}U :

- . Concentração de urânio no padrão (C_p) = $1,18614 \times 10^{-5}$ gU/ g sol.
- . Razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ no padrão e a precisão externa $[(R_s/\theta)_p \pm \text{Sex}] = 7,26 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ no traçador ^{235}U e a precisão externa $[(R_s/\theta)_{T2} \pm \text{Sex}] = 185,5 \pm 0,6$

$5,75E-07 \pm 2E-8$ gU, sendo que este valor foi utilizado para corrigir as concentrações de urânio nas amostras.

As fontes mais prováveis de contaminações são os reagentes, a resina e o meio ambiente. Portanto, este alto valor da prova em branco poderia ser diminuído processando as amostras, com reagentes de alto grau de purificação, em laboratório limpo classe 100 e empregando resina nova para cada separação. Todas essas disponibilidades estão sendo montadas no nosso laboratório.

IV.3.2.1. DIEM com adição de um traçador

As concentrações de urânio nas amostras geológicas determinadas pela técnica de DIEM com o traçador (^{233}U) foram calculadas a partir da equação II.2. Nestes cálculos foram usados os dados analíticos mostrados na Tabela IV.5 e os valores médios $C_{T1} = 9,92 \times 10^{-5}$ gU/g sol.; $R_{T1} = 1,15 \times 10^{-3}$ e $R_A = 0$.

Os resultados mostram uma precisão interna (S_{in}) menor que 0,5% em todas as determinações das concentrações do urânio. A precisão total (σ) obtida para as amostras GM1 (87,17); S_{17} e S_{18} é da ordem de 0,5% e para as amostras GM1 (50,11) e S_{12} é de 3% e 4%, respectivamente. Os estudos mostram que esta grande variação pode ser devido a distribuição heterogênea de urânio nas amostras, como será descrito posteriormente.

IV.3.2.2. DIEM com adição de dois traçadores

A técnica de DIEM com adição de dois traçadores permite obter em uma única mistura (amostra e traçadores) duas determinações da concentração de urânio, independentes. Neste trabalho foram empregados os traçadores enriquecidos em ^{233}U e em ^{235}U , e requisitadas as razões isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em cada mistura. A Tabela IV.6 apresenta os dados analíticos empregados para calcular os valores independentes de urânio, numa mesma mistura C_{A233} e C_{A235} , a partir das equações II.6 e II.7,

TABELA IV.5 - DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELA TÉCNICA DE DIEM COM O TRAÇADOR ²³³U

AMOSTRA	TIPO DE AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA ²³³ U/ ²³⁸ U NA MISTURA (R _{s/s}) _M ± S _{in}	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA AMOSTRA C _A ± S _{in} (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE URÂNIO NA AMOSTRA $\bar{C}_A - Br^* \pm \sigma$ (ppm)
		TRAÇADOR m _{T1}	AMOSTRA m _A			
GM1(87,17)	Granito Wyoming USA	0,13727	0,21519	1,1387 ± 0,0004	56,7 ± 0,2	56,53 ± 0,4
		0,14297	0,18029	1,3976 ± 0,0005	57,4 ± 0,2	
		0,19358	0,19796	1,7306 ± 0,0005	57,2 ± 0,2	
S ₁₂	Pitiblanda Alcala Spain	0,14125	0,07177	1,3735 ± 0,0008	145,1 ± 0,5	141,4 ± 0,5
		0,17924	0,07045	1,8633 ± 0,0008	138,2 ± 0,4	
S ₁₇	Minério de urânio (fosfato)	0,27365	0,04494	1,706 ± 0,005	361 ± 2	362 ± 2
		0,24779	0,02733	2,52 ± 0,01	364 ± 2	
S ₁₈	Minério de urânio (fosfato)	0,18195	0,02249	1,0753 ± 0,0006	762 ± 4	756 ± 4
		0,29536	0,04121	0,9602 ± 0,0003	756 ± 4	
		0,25196	0,03649	0,9273 ± 0,0005	754 ± 3	
GM1(50,11)	Granítica Wyoming USA	0,28977	0,02020	1,0641 ± 0,0002	1365 ± 8	1400 47
		0,43846	0,02725	1,1771 ± 0,0009	1384 ± 6	
		0,21512	0,05005	0,2997 ± 0,0003	1454 ± 5	

* Br = valor do urânio determinado pela prova em branco.

OBS: Outros dados empregados na determinação de urânio:

- . Concentração do urânio no traçador ²³³U e a precisão total (C_{T1} ± σ) = 9,92 x 10⁻⁸ ± 3 x 10⁻⁷ gU/g sol.
- . Razão isotópica ²³³U/²³⁸U no traçador ²³³U e a precisão externa [(R_{s/s})_{T1} ± S_{ex}] = 1,15 x 10⁻³ ± 2 x 10⁻⁶
- . Razão isotópica ²³³U/²³⁸U na amostra [(R_{s/s})_A] = 0

TABELA IV.6 - DADOS ANALÍTICOS DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO URÂNIO EM MINERAIS PELA TÉCNICA DE DIEM COM ADIÇÃO DE DOIS TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U).

AMOSTRA	MASSA (g)			RAZÃO ISOTÓPICA $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ NA		RAZÃO ISOTÓPICA $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ NA		CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO	
	TRAÇADOR ^{233}U	TRAÇADOR ^{235}U	AMOSTRA	MISTURA		MISTURA		$C_{A233-Br^*} \pm S_{in}$	$C_{A235-Br^*} \pm S_{in}$
	m_{T1}	m_{T2}	m_A	$(R_{3/5})_M \pm S_{in} \times 10^{-3}$		$(R_{3/5})_M \pm S_{in} \times 10^{-3}$		(ppm)	(ppm)
Feldspato	0,21723	0,32054	1,02025	6,60	± 3	0,964	$\pm 0,2$	$3,23 \pm 0,02$	$3,17 \pm 0,01$
	0,22246	0,31781	1,01116	8,92	± 3	1,22	$\pm 0,7$	$2,46 \pm 0,01$	$2,498 \pm 0,02$
	0,22156	0,32603	1,00487	9,45	± 4	1,323	$\pm 0,08$	$2,32 \pm 0,01$	$2,36 \pm 0,008$
Fosforita	0,24145	0,31702	0,20160	1,1035	$\pm 0,02$	0,154	$\pm 0,1$	$102,4 \pm 0,3$	$103,7 \pm 0,4$
	0,23893	0,32042	0,19674	1,1911	$\pm 0,1$	0,16	$\pm 0,02$	$103,2 \pm 0,3$	$103,5 \pm 0,5$
	0,23938	0,32466	0,19762	1,1950	$\pm 0,4$	0,162	$\pm 0,05$	$102,6 \pm 0,3$	$103,1 \pm 0,8$
Zirconita	0,25443	0,33823	0,09724	1,0816	$\pm 0,07$	0,1448	$\pm 0,05$	$244,8 \pm 0,7$	246 ± 1
	0,25716	0,33313	0,08155	1,379	$\pm 0,4$	0,1799	$\pm 0,2$	231 ± 1	230 ± 1
	0,25073	0,32539	0,08296	1,203	$\pm 0,1$	0,1587	$\pm 0,08$	$254,2 \pm 0,8$	251 ± 1
Monazita	0,24832	0,32567	0,12151	0,1074	$\pm 0,008$	0,0206	$\pm 0,01$	1929 ± 6	1952 ± 10
	0,24233	0,33426	0,11270	0,11568	$\pm 0,006$	0,0255	$\pm 0,001$	1885 ± 6	1891 ± 7
	0,23527	0,32613	0,11931	0,1074	$\pm 0,05$	0,0215	$\pm 0,06$	1862 ± 10	1865 ± 10
Caldasita	0,25695	0,35311	0,10353	0,0654	$\pm 0,04$	0,0159	$\pm 0,01$	3848 ± 30	3836 ± 25
	0,24609	0,35502	0,11643	0,05555	$\pm 0,005$	0,0149	$\pm 0,01$	3857 ± 10	3878 ± 20
	0,24271	0,30015	0,10116	0,063	$\pm 0,02$	0,01475	$\pm 0,007$	3860 ± 20	3850 ± 20

* Br = valor do urânio determinado pela prova em branco

OBS: Outros dados empregados na determinação do urânio:

- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador em ^{233}U e a precisão externa $[(R_{3/5})_{T1} \pm S_{ex}] = 1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ na amostra $[(R_{3/5})_A] = 0$
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador ^{235}U e a precisão externa $[(R_{3/5})_{T2} \pm S_{ex}] = 5,39 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ na amostra e a precisão externa $[(R_{3/5})_A \pm S_{ex}] = 7,26 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$

Os resultados mostram que a precisão interna (S_{in}) nas determinações das concentrações do urânio pela técnica de DIEM com adição de dois traçadores é a mesma observada com a adição de um traçador, isto é, é menor que 0,5%. Esta mesma variação foi observada na comparação dos dois valores da concentração de urânio (C_{A233} e C_{A235}) obtidos para uma mesma mistura, nas amostras com concentrações de urânio na faixa de 2 ppm a 4000 ppm.

Os resultados confirmam que o efeito do fracionamento nas medidas das razões isotópicas por espectrometria de massa é desprezível quando a calibração do traçador e a determinação de um dado elemento é realizado pela técnica de DIEM. Deve-se observar que nos cálculos de C_{A233} e C_{A235} foram empregadas as razões isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de uma mesma diluição com diferenças de massas de 5 ($\Delta m = 238 - 233$) e 3 ($\Delta m = 238 - 235$), respectivamente. Este fato pode ser devido ao fator de correção do fracionamento isotópico ser cancelado na relação das razões isotópicas encontradas na equação do cálculo da concentração do elemento.

A precisão total (σ) obtida na determinação da concentração de urânio por esta técnica foi da ordem de 0,5% para fosforita e caldasita. Para as amostras de feldspato, zirconita e monazita a precisão total (σ) foi de 15%, 4% e 2%, respectivamente. Supõe-se que estes desvios observados tanto nos valores de C_{A233} e C_{A235} para mesma amostra devem-se a distribuição heterogênea do urânio. Maiores detalhes da distribuição heterogênea são apresentados na comparação das técnicas radiométricas de urânio juntamente com o estudo da exatidão.

IV.3.3. Determinação da Concentração de Urânio pela Técnica de DIEA

As características de decaimento dos isótopos de urânio apresentada na Tabela IV.7 mostram a impossibilidade de resolver o espectro alfa do ^{233}U e ^{234}U com o detetor utilizado neste trabalho. Assim a razão de atividade α empregada é dada pelas integrações das áreas do espectro alfa do ^{238}U e soma dos espectros alfa do ^{233}U e ^{234}U .

TABELA IV.7 - CARACTERÍSTICA DE DECAIMENTO DE ALGUNS ISÓTOPOS DE URÂNIO
(WEAST, 1983)

ISÓTOPO	MASSA ATÔMICA	TEMPO DE MEIA VIDA $t_{1/2}$ (anos)	ABUNDÂNCIA ISOTÔPICA NATURAL (%)	ENERGIA α (MeV)	INTENSIDADE DA PARTÍCULA (%)
233	233,0395	1,62E05	-	4,824	84,4
				4,783	13,23
				4,729	1,61
234	234,0409	2,47E05	0,005	4,773	72
				4,772	28
238	238,0508	4,51E09	99,275	4,195	77
				4,147	23

A concentração do urânio foi calculada a partir da equação II.3, dos valores médios de $C_{T1}' = 4,80 \times 10^{-6}$ gU/gsol., $R_{T1}' = 4,11 \times 10^{-6}$, $R_A = 1,3869$ e das constantes de decaimento dos isótopos de ^{233}U , ^{234}U e ^{235}U . A Tabela IV.8 apresenta os dados analíticos e as concentrações do urânio obtidas. Estes valores indicam precisão interna (S_{in}) e precisão total (σ) para a técnica de DIEA da ordem de 2% e 10%, respectivamente.

Adotou-se tempo de contagem de 80.000 segundos, e devido a atividade baixa do ^{238}U modificou-se a distância entre o detetor e a fonte alfa de 30,60 mm, adotada para a otimização dos parâmetros da técnica de eletrodeposição de urânio, para 1,8 mm prejudicando a resolução do espectro. As condições química-analíticas adotadas na análise por espectrometria alfa são apresentadas na Tabela IV.9.

Para a medida da razão de atividade α empregou-se um método simples, onde obtém-se a razão pela integração das áreas dos picos de interesse num mesmo intervalo de canais, sem nenhuma correção devido à superposição de espectros. Este método foi o único que pôde ser aplicado, uma vez que a atividade alfa do urânio na mistura (amostra e traçador) foi armazenada no multicanal analisador programado para detetar energias entre 4 a 6 MeV cujo espectro total não permitia ser dividido em 4 partes iguais exigidas para a aplicação do método elaborado descrito por Aggarwal et al (1980).

IV.3.4. Comparação dos Resultados e Avaliação das Técnicas Analíticas

A Tabela IV.10 apresenta os valores da concentração de urânio em rochas graníticas e em minérios de urânio determinados pelas técnicas de DIEM e DIEA empregando o traçador enriquecido em ^{233}U , descritos neste trabalho, e os obtidos por outros pesquisadores.

A Tabela IV.11 mostra os valores da concentração de urânio em minerais obtidos neste trabalho, com a técnica de DIEM utilizando dois traçadores (^{233}U e ^{235}U), e por outros pesquisadores empregando as técnicas de

TABELA IV.8 .. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELA TÉCNICA DE DIEA COM TRAÇADOR ^{233}U

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA ($^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$)/ ^{238}U NA MISTURA ($R_{3+4}/8$) $_M \pm \text{Sin}$	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA AMOSTRA $C_A \pm \text{Sin}$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE URÂNIO NA AMOSTRA $C_A - \text{Br}^* \pm \sigma$ (ppm)
	TRAÇADOR m_{T1}	AMOSTRA m_A			
GM1 (87,17)	0,57980	1,51410	11,08 \pm 0,06	54 \pm 0,4	55 \pm 3
	0,71858	1,50113	12,24 \pm 0,01	60 \pm 0,3	
	0,70526	1,50388	12,34 \pm 0,01	58,7 \pm 0,3	
S ₁₇	0,56174	0,26974	9,46 \pm 0,02	353 \pm 2	383 \pm 39
	0,67957	0,28600	9,17 \pm 0,01	418 \pm 2	
S ₁₈	0,65291	0,13619	9,59 \pm 0,04	799 \pm 7	795 \pm 5
	0,55509	0,12505	9,00 \pm 0,04	799 \pm 8	
	0,66474	0,13099	10,10 \pm 0,08	797 \pm 9	
GM1 (50,11)	0,63666	0,06088	10,56 \pm 0,06	1560 \pm 40	1544 \pm 27
	0,68285	0,06827	10,38 \pm 0,03	1520 \pm 30	
	0,67876	0,06920	9,98 \pm 0,04	1560 \pm 30	

* Br = Valor do urânio determinado pela prova em branco.

OBS: Outros dados empregados na determinação do urânio:

- . Concentração do urânio no traçador ^{233}U e a precisão total ($C_{T1} \pm \sigma$) = $4,80 \times 10^{-8} \pm 2 \times 10^{-10}$ gU/g sol.
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ no traçador ^{233}U e a precisão externa [$(R_{3/8})_{T1} \pm \text{Sex}$] = $1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra [$(R_{3/8})_A$] = 0

TABELA IV.9 - CONDIÇÕES QUÍMICO-ANALÍTICAS ADOTADAS PARA A ANÁLISE DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA ALFA.

<u>POLIMENTO DO ELETRODO</u>	mecânico
<u>MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FONTE ALFA</u>	eletrodeposição
<u>RAZÃO DE ATIVIDADE α NA MISTURA</u> $(^{233}\text{U} + ^{235}\text{U}) / ^{238}\text{U}$	~ 10
<u>DETETOR</u>	detetor de barreira de superfície de 450 mm ² com eficiência de 5% e resolução de 23% KeV (FWHM) em 5,50 MeV
<u>PRESSÃO NA CÂMARA</u>	$\sim 10^{-2}$ Torr
<u>MÉTODO DE CÁLCULO DA RAZÃO DE ATIVIDADE α</u> $(^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}) / ^{238}\text{U}$	simples, sem correção devido à superposição de espectros

TABELA IV.10 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE URÂNIO EM PPM DETERMINADOS PELAS TÉCNICAS DE DIEM E DIEA USANDO O TRAÇADOR ENRIQUECIDO EM ^{233}U COM OS DA LITERATURA.

AMOSTRA	NESTE TRABALHO TRAÇADOR ^{233}U		VALORES DE OUTROS PESQUISADORES		
	DIEM	DIEA	DIEM TRAÇADOR ^{235}U	DIEA TRAÇADOR ^{236}U	OUTRAS TÉCNICAS
GM1 (87,17)	56,53	55	59 ^c ; 58,18 ^d ; 56,27 ^d ; 56,69 ^d	56,43 ^d	56,5 ^a
S ₁₂	141,4	-	-	-	140 ^b
S ₁₇	362	383	-	-	370 ^b
S ₁₈	756	795	-	-	770 ^b
GM1 (50,11)	1400	1544	1581 ^c ; 1459 ^d	1380 ^d	-

a - Análise por ativação neutrônica (Vasconcellos, 1987).

b - Valores certificados pela Agência Internacionaç de Energia Atômica.

TABELA IV.11 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE URÂNIO EM PPM DETERMINADOS PELA TÉCNICA DE DIEM USANDO DOIS TRACADORES (^{233}U e ^{235}U) COM OS DE OUTRAS TÉCNICAS.

AMOSTRA	NESTE TRABALHO		OUTRAS TÉCNICAS	
	DIEM		FR - X ^a	A.A.I. ^b
	(^{233}U e ^{235}U)			
CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO TRACADOR ^{233}U C _{A233}	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO TRACADOR ^{235}U C _{A235}			
Feldspato	2,67	2,68	< 5	2,21
Fosforita	102,73	103,4	107	101
Zirconita	243	242	210	257
Monazita	1892	1903	1740	1780
Caldasita	3856	3855	4000	3850

a - Fluorescência de Raio-X (Salvador, 1987).

b - Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos (Vasconcellos, 1987).

fluorescência de raio-X (FR-X) e análise por ativação com neutrons epitérmicos (AII) (Salvador, V.R., 1987; Vasconcelos, 1987:comunicação pessoal).

A avaliação da exatidão das técnicas estabelecidas, neste trabalho, baseou-se nos valores da concentração de urânio apresentados nas Tabelas IV.10 e IV.11 e nas seguintes comparações:

A) Técnica de DIEM empregando traçadores diferentes ^{233}U e ^{235}U (Tabela IV.10)

- As amostras graníticas GM1 (87,17) e GM1 (50,11) foram analisadas pela técnica de DIEM com o traçador ^{233}U e com o traçador enriquecido em ^{235}U por Stuckless et al (1976) e Kakazu et al (1981). A comparação dos resultados mostram uma variação de 2% para a amostra GM1 (87,17), enquanto que para a amostra GM1 (50,11) a variação é de 6%. Estas variações também são observadas entre os valores de urânio obtidos pela técnica de DIEM com o traçador enriquecido em ^{235}U . Observa-se que a variação de 6% para a amostra GM1 (50,11) é maior do que a precisão total (σ) da técnica ($\sim 2\%$), indicando que o urânio provavelmente encontra-se distribuído heterogeneamente neste mineral. Assim, a avaliação da exatidão da técnica pode ser também afetada pelo erro devido à distribuição heterogênea do elemento na amostra como pelo erro da fase de amostragem (sub-divisão de amostra), o qual é consequência do primeiro. Este estudo mostra que o traçador enriquecido em ^{233}U pode ser usado com sucesso na técnica de DIEM para análise de materiais geológicos.

B) Técnicas de DIEM e DIEA com mesmo traçador isotópico - ^{233}U (Tabela IV.10)

- Nesta comparação observamos uma variação de 2 a 4% nas amostras GM1 (87,17), S₁₇ e S₁₈, enquanto que para a amostra GM1 (50,11) a variação foi de 7%. Estes valores são concordantes com os do item a.

C) Técnica de DIEM com o traçador enriquecido em ^{233}U e outras técnicas (Tabela IV.10)

- Uma melhor avaliação da exatidão da técnica é dada pela comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), os quais são uma média dos valores obtidos por vários pesquisadores usando técnicas diversas. Esta comparação mostra para as amostras GM1 (87,17), S₁₂, S₁₇ e S₁₈ uma

variação menor que 1%, indicando que a técnica de DIEM com traçador enriquecido em ^{233}U é além de simples, uma técnica exata.

D) Técnica de DIEA empregando traçadores diferentes - ^{233}U e ^{236}U (Tabela IV.10)

- As comparações dos valores da concentração de urânio encontrados pela técnica de DIEA com o traçador enriquecido em ^{233}U realizado neste trabalho e com o traçador enriquecido em ^{236}U por Stuckless et al. mostram variações de 2% e 8% para as amostras GM1 (87,17) e GM1 (50,11).

E) Técnica de DIEA com traçador enriquecido em ^{233}U e outras técnicas (Tabela IV.10)

- Realizando-se uma melhor avaliação da exatidão como mencionada no item c, verificou-se uma variação de 2% para as amostras GM1 (87,17), S₁₇ e S₁₈. Stuckless et al (1976) também obtiveram variação de mesma ordem de grandeza ao comparar os valores de urânio determinados pelas técnicas de DIEA empregando o traçador ^{236}U com os obtidos por outras técnicas. Portanto, apesar da técnica de DIEA apresentar precisão total (σ) e exatidão inferior a técnica de DIEM, estas são compatíveis com as de outras técnicas como: Fluorescência de Raio-X e Análise por Ativação Neutrônica.

F) Técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) e análise por ativação com neutrons epitérmicos (AAI) (Tabela IV.11)

- Comparando os resultados obtidos pela técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) e por AAI, observamos variações de 0,1 - 4% para as amostras caldasita, fosforita, zirconita e monazita, enquanto que para a amostra de feldspato foi de 13%. Este valor alto é causado pela precisão inferior da técnica de AAI e pela distribuição heterogênea de urânio na amostra.

G) Técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) FR-X (Tabela IV.11)

- A comparação dos resultados obtidos pela técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) e por FR-X mostra as variações de 0,3 - 6% para as amostras de caldasita, fosforita e monazita. Para a amostra de zirconita a variação observada foi de 10%, mas o valor da concentração do urânio obtido nesta amostra por FR-X difere tanto do resultado deste trabalho como por AAI. A amostra de feldspato não foi

analisada pela técnica de FR-X, visto que o valor da concentração do urânio nesta amostra apresenta-se abaixo do limite desta técnica.

IV.3.4.1. Distribuição de urânio e os erros na determinação de sua concentração

Nos estudos geoquímicos que incluem a comparação de técnicas analíticas, os problemas na preparação de amostras e suas sub-divisões são tão importantes quanto aqueles envolvidos na medida real (Stuckless et al, 1977). Stuckless et al (1977) estudando as amostras de rochas graníticas com a técnica de traços de fissão mostraram que o urânio está geralmente concentrado em minerais acessórios como zircão, apatita, monazita, biotita e magnetita, o que fez supor que a concentração de urânio nas amostras graníticas é dependente da distribuição desses minerais acessórios. Stuckless (1979) mostra que os resultados de análises das amostras enviadas GM1 (87,17) e GM1 (50,11), podem ser diferentes dos valores obtidos pelo seu grupo, uma vez que estas são partes de uma amostra original grossa bruta.

Ingamels et al (1972) analisando os erros de amostragem na determinação de urânio causada pela distribuição dos minerais nas amostras observou que estes erros podem ser da ordem de 100% ou mais, ressaltando portanto, a importância da amostragem nessas determinações em amostras geológicas especialmente graníticas. Para minimizar o efeito da amostragem, cuidados especiais devem ser tomados durante as etapas de trituração e pulverização para evitar contaminações, e otimizar os pesos das amostras subdivididas bem como a granulometria das amostras (Stuckless et al, 1977).

Os resultados apresentados na Tabela IV.10 indicam a possibilidade de ter havido uma distribuição heterogênea de urânio na rocha granítica GM1 (50,11), uma vez que as variações observadas, 5 - 8%, são maiores que a precisão total das técnicas empregadas.

A ocorrência de distribuição heterogênea de urânio foi observada também em minerais, e isto pode ser visto nas Tabelas IV.6; IV.10 e IV.11 onde a variação para as amostras S₁₂, feldspato, zirconita e monazita

são 3%, 18%, 5% e 2%, respectivamente. Para as amostras feldspato, zirconita e monazita esta ocorrência é confirmada com a aplicação da técnica de DIEM com dois traçadores (^{233}U e ^{235}U).

V. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nos estudos descritos no Ítem III, as conclusões podem ser destacadas da seguinte maneira:

1. Emissão Termoiônica de Íons U^+

Para o estudo da emissão termoiônica de íons U^+ empregou-se filamentos de rênio simples tipo plano, barco e duplo e aplicação da suspensão coloidal de grafita, como agente redutor.

O processo de emissão de íons U^+ no filamento simples tipo barco não apresentou o mesmo comportamento do processo de emissão do filamento triplo como citado por Tyrrell (1978).

A aplicação da suspensão coloidal de grafita sobre a amostra com a finalidade de reduzir os íons óxidos de urânio foi eficiente em todos os casos empregados. Entretanto, adotou-se o arranjo de filamento duplo que possui a disponibilidade do controle independente da temperatura de ionização e evaporação permitindo uma melhor estabilidade e eficiência de ionização.

2. Estudo da Deposição de Urânio para Análise por Espectrometria Alfa

A técnica de eletrodeposição de urânio é controlada pelos parâmetros: densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, pH da solução mistura (eletrólito e amostra), distância entre os eletrodos e tempo de eletrodeposição. Estes parâmetros foram fixados em função do rendimento de deposição e se encontram resumidos na Tabela IV.2.

3. Determinação de Urânio em Amostras Geológicas pela Técnica de DIEM Em pregando o Traçador Enriquecido em ^{233}U

Os resultados apresentados nas Tabelas IV.5 e IV.10 mostram uma precisão e exatidão menor que 1%, indicando que o traçador enriquecido em ^{233}U geralmente empregado nas amostras radioativas pode ser usado com sucesso em amostras geológicas. Além disso, o emprego do traçador enriquecido em ^{233}U simplifica a equação para calcular a concentração do urânio pela técnica de DIEM e exige apenas as medidas das composições isotópicas do traçador e da mistura (amostra e traçador).

4. Determinação de Urânio em Amostras Geológicas pela Técnica de DIEA Empregando o Traçador Enriquecido em ^{233}U

Os resultados das concentrações do urânio obtidos pela técnica de DIEA com o traçador isotópico enriquecido em ^{233}U , desenvolvida neste trabalho, mostram que esta pode ser empregada como uma técnica alternativa, visto que a precisão e a exatidão encontrada é da ordem de 2%. Esta precisão é concordante com a de outros pesquisadores (Stuckless et al, 1976) que empregaram a mesma técnica, mas com o traçador isotópico enriquecido em ^{236}U .

Cabe ressaltar que a precisão interna (S_{in}) de 0,5% a 2% observada tanto nos valores da concentração do urânio como nas medidas das razões de atividades α (R_M) indicam que a variância na determinação da concentração do urânio depende da precisão na medida da razão isotópica.

A precisão interna (S_{in}) e total (σ) da técnica de DIEA poderão ser melhoradas preparando fontes eletrodepositadas em sistema de anodo giratório e, realizando a eliminação de materiais orgânicos com aquecimento do catodo sob condições controladas, tal como a temperatura de 200 - 300°C em atmosfera inerte durante um determinado tempo (Aggarwal et al, 1980). O controle da atmosfera é aconselhável porque a superfície do catodo é oxidada nesse aquecimento, e pode ocasionar o espalhamento do espectro alfa.

Importância também deve ser dada na escolha do procedimento de medida da atividade alfa, visto que a determinação da razão de atividade α por espectrometria alfa é afetada por um fenômeno, que é inerente à técnica chamada superposição de espectros alfa (contribution of tail) (Aggarwal

et al, 1980). Este fenômeno resulta na superposição do espectro alfa de energia maior, ^{233}U e ^{234}U ($\sim 4,80$ MeV), sobre o espectro alfa de energia menor, ^{235}U (4,17 MeV). Vários programas de computação tem sido sugeridos por diferentes pesquisadores (Kirby, 1970; De Regge, 1975; Baba, 1978; Watzig et al, 1978) para corrigir este efeito.

5. Técnica de DIEM com Adição de Dois Traçadores (^{233}U e ^{235}U)

O estabelecimento da técnica de DIEM com adição de dois traçadores na determinação do urânio com precisão e exatidão da ordem de 1% é de grande valor na investigação do efeito do fracionamento isotópico e da distribuição heterogênea de urânio nas rochas graníticas.

Os resultados confirmam tanto a confiabilidade do procedimento químico adotado, uma vez que a variação entre os valores do urânio C_{A233} e C_{A235} de uma mesma mistura é inferior que 0,5%, como também a grande potencialidade da técnica de DIEM com adição de dois traçadores para estudos detalhados. O estudo efetuado, neste trabalho, quanto ao efeito do fracionamento nas medidas de razões isotópicas permitiu concluir que este efeito torna-se desprezível, quando as concentrações do urânio na amostra e no traçador são determinadas pela técnica de DIEM. Concluiu-se também, que o urânio encontra-se distribuído heterogeneamente tanto nas rochas graníticas como nos minerais. Esta heterogeneidade tem grande implicação nas metodologias de U/Pb e Pb-Pb, na área da geocronologia, onde as idades são determinadas a partir das concentrações e razões isotópicas do urânio e chumbo.

APÊNDICE 1

MEDIDA DE RAZÃO ISOTÓPICA PELO MÉTODO DE INTERPOLAÇÃO ALTERNADA

A aplicação do método de interpolação alternada na medida das razões isotópicas tem como finalidade corrigir as suaves tendências de declínio ou ascensão das intensidades iônicas.

Considerando o exemplo de execução do programa dado no item III.1.2 o sistema de aquisição e processamento de dados acumula um espectro de massa do tipo apresentado na Figura A.1. Neste espectro de massa são registrados, de acordo com os dados de entrada, 4 medidas sob cada pico com tempo de espera de 3 segundos entre as medidas e 7 segundos de tempo de espera entre dois picos.

As 8 medidas das razões isotópicas de $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura (R_M) são obtidas pela divisão das intensidades iônicas de $^{233}\text{U}^+$, $A_i C_i$, por $^{238}\text{U}^+$, $A_i B_i$, interpoladas para o mesmo instante (ver Figura A.1). Portanto as razões isotópicas são dadas por:

$$(R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_1 = \frac{\overline{A_1 C_1}}{\overline{A_1 B_1}} ; (R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_2 = \frac{\overline{A_2 C_2}}{\overline{A_2 B_2}} ; \dots ; (R_{^{233}\text{U}/^{238}\text{U}})_8 = \frac{\overline{A_8 C_8}}{\overline{A_8 B_8}}$$

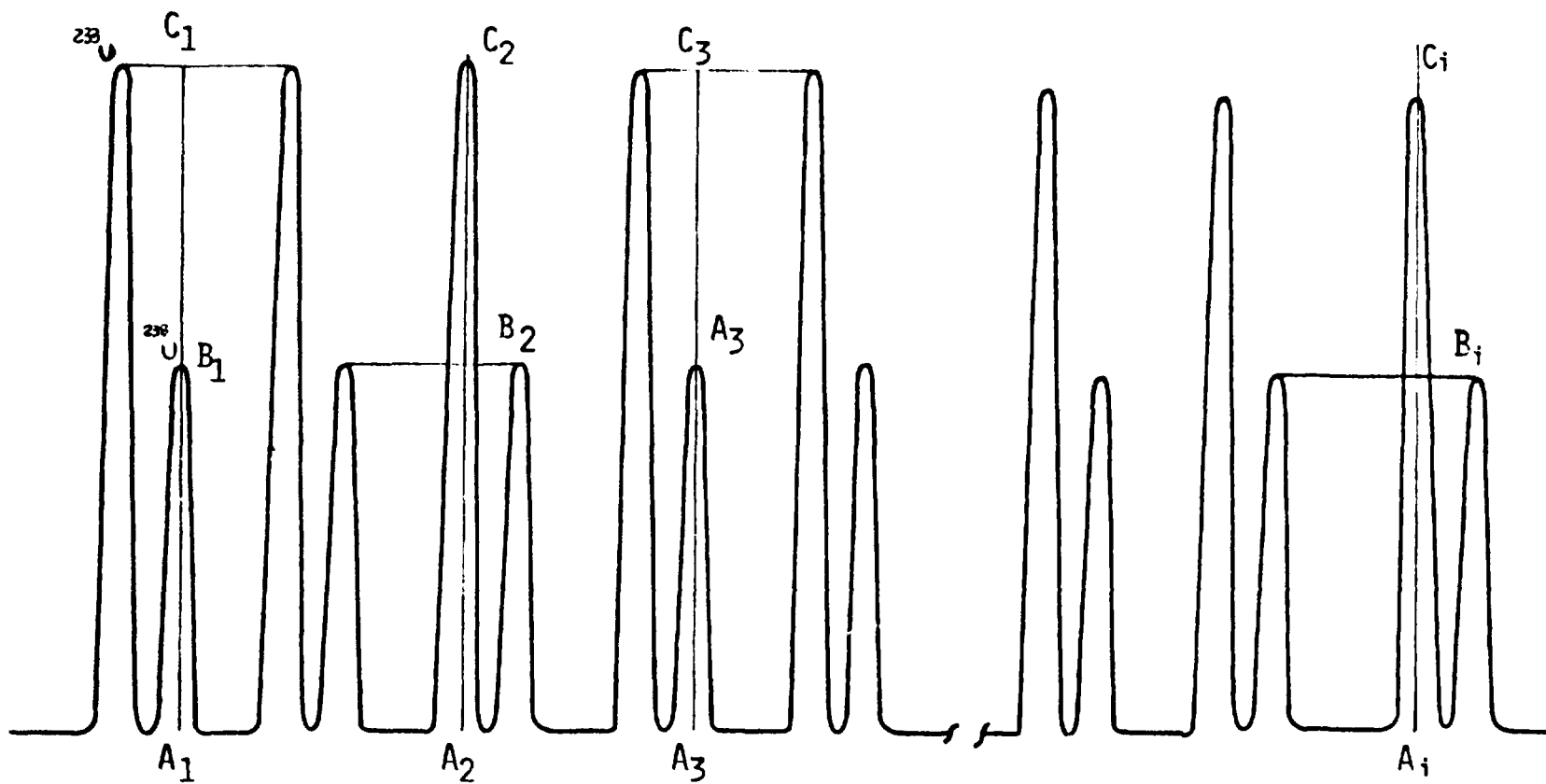


FIGURA A.1 - ESPECTRO DE MASSA DO URÂNIO PARA UMA MISTURA GENÉRICA (AMOSTRA E TRACADOR ^{235}U).

APÊNDICE 2

EXEMPLOS DO ROTEIRO PARA A EXECUÇÃO DOS PROGRAMAS DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS NAS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSA E ALFA

2.1. PROGRAMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Este exemplo refere-se a análise isotópica da mistura GM1 (87,17) e ²³³U, com os dados normalmente utilizados nas medidas. O roteiro da execução do programa é:

2.1.1. Entrada de Dados

1. Operador	Helena	
2. Análise número		
3. Data da análise	07/11/85	
4. Elemento a ser analisado	urânio	
5. Amostra	GM1 (87,17)	
6. Tempo de comutação entre canais (S)	7	
7. Tempo entre duas leituras (S)	4	
8. Número de canais desejados	4	
Ordem 0	canal	1
	número de massa	230
	número de medidas	4
Ordem 1	canal	2
	número de massa	238
	número de medidas	4
Ordem 2	canal	3
	número de massa	233
	número de medidas	4
Ordem 3	canal	4
	número de massa	232
	número de medidas	4

Ordem linha base 0
 Ordem tempo de espera 3
 Ordem da referência 1
 Número total de varreduras ... 8
 Número de repetições 3

CANAL DE REFERÊNCIA

Ordem 1 canal 2
 número de massa 238
 número de medidas 4

2.1.2. Impressão das Médias Referente a 8 Varreduras de Razões Isotópicas, Desvio Padrão, % Atômica e % em Peso

MÉDIA 1

MASSA	RAZÃO ISOTÓPICA	DESVIO PADRÃO	% ATÔMICA	% EM PESO
230	linha base	-	linha base	linha base
238	1	0	46.7610139	47.2899358
233	1.13853361	4.05062433E-04	53.2389861	52.7100642

rejeito da massa 233 = 1.1443662
 1.13058419
 1.13613014

MÉDIA 2

MASSA	RAZÃO ISOTÓPICA	DESVIO PADRÃO	% ATÔMICA	% EM PESO
230	linha base	-	linha base	linha base
238	1	0	46.7066669	47.2355194
233	1.14102197	1.24258358E-03	53.2933332	52.7644806

rejeiro da massa 233 = 1.13294314
 1.14478114

MÉDIA 3

MASSA	RAZÃO ISOTÓPICA	DESVIO PADRÃO	% ATÔMICA	% EM PÊSO
230	linha base	-	linha base	linha base
238	1	0	46.7013035	47.2301492
233	1.14126786	3.27400586E-03	53.2986965	52.7698509

rejeiro da massa 233 = 1.13283828

MÉDIA FINAL

MASSA	RAZÃO ISOTÓPICA	DESVIO PADRÃO	% ATÔMICA	% EM PÊSO
230	linha base	-	linha base	linha base
238	1	0	46.7229792	47.2518527
233	1.14027448	1.51264036E-03	53.2770209	52.7481473

rejeito da massa 233 = 1.13283828

2.1.3. Parâmetro Experimentais do Espectrômetro

Tipo de filamento	duplo rígido 17A
Corrente do filamento amostra	1.0A (146)
Corrente do filamento ioniz	5.3A (578)
Detector usado	Faraday
Intensidade do > pico (volts)	3
Pressão na fonte iônica	8E-08

2.2. PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE UM ELEMENTO PELA TÉCNICA DE DIEM

Este exemplo refere-se ao cálculo da concentração da amostra GM1 (87,17) em uma mistura (amostra e traçador ^{233}U). O roteiro de execução do programa é:

2.2.1. Entrada de Dados

1. Elemento em análise	urânio
2. Número de repetições da mistura	1
3. Concentração da amostra (Sim/Não) ?	sim
4. Amostra a ser analisada	GM1 (87,17)
5. Data da calibração do traçador	17/09/85
6. Data da análise da amostra	27/06/87
7. Data da análise da mistura 1	07/11/85
8. Isótopo principal no traçador	233
9. Isótopo principal na amostra	238
10. % atômica do isótopo principal no traçador ⁺ / - erro	.99368 + / - 4E-05
11. % atômica do isótopo principal na amostra +/- erro	.99278 + / - 5E-05
12. Peso atômico do U-233 no traçador	233.0395
13. Peso atômico do U-238 na amostra	238.0508
14. Massa da alíquota do traçador na mistura 1(G)13727
15. Massa da alíquota da amostra na mistura 1(G)21519
16. Erro das pesagens	1E-04
17. Concentração do U-233 no traçador (AT/G) +/- erro	2.547E17 + / - 7E14
18. Razão isotópica 238/233 no traçador +/- erro	1.15E-03 + / - 2E-5
19. Razão isotópica 233/238 na amostra +/- erro	0 + / -0
20. Razão isotópica 233/238 na mistura +/- erro	1.1387 + / - 4E-04

2.2.2. Impressão dos Resultados

Com excessão dos ítems 2 e 3, todos os dados de entrada acima citados são imprimidos. Os valores de urânio são apresentados logo a seguir e da seguinte maneira:

Concentração do urânio-238 na mistura 1(AT/G)	1.425E17 + / - 4E-14
Concentração do urânio-238 na mistura 1(G/G)	5.63E-05 + / - 2E-07
Concentração do urânio na mistura 1(G/G)	5.67E-05 + / - 2E-07

2.3. PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE UM ELEMENTO PELA TÉCNICA DE DIEA

Este exemplo refere-se ao cálculo da concentração da amostra GM1 (87,17) em uma mistura (amostra e traçador ²³³U). O roteiro de execução do programa é:

2.3.1. Entrada de Dados

1. Elemento em análise	urânio
2. Número de repetições da mistura	1
3. Amostra a ser analisada	GM(87,17)
4. Data da calibração do traçador	17/09/85
5. Data da análise da amostra	27/06/86
6. Data da análise da mistura 1	17/03/86
7. Pêso atômico do U no traçador	233.0506
8. Pêso atômico do U na amostra	238.0294
9. Isótopo principal no traçador	233
10. Isótopo secundário no traçador	234
11. Isótopo principal na amostra	238
12. Fração atômica do U-233 no traçador +/- erro99368 +/- 4E-5
13. Fração atômica do U-234 no traçador +/- erro	5.18E-3 +/- 2E-05
14. Fração atômica do U-238 na amostra +/- erro99278 +/- 1E-5
15. Constante de decaimento do U-233	4.27778E-06
16. Constante de decaimento do U-234	2.80567E-06
17. Constante de decaimento do U-238	1.536596E-10
18. Concentração do U no traçador (G/G) +/- erro	4.8E-08 +/- 2E-10
19. Massa da alíquota do traçador na mistura 170526 +/- 1E-4
20. Massa da alíquota da amostra na mistura 1	1.50388 +/- 1E-4
21. Erro de pesagens	1E-4
22. Razão da atividade do 238/233+234 no traçador +/-erro	4.11E-8 +/- 1E-10
23. Razão da atividade do 233+234/238 na amostra +/-erro	1.3869 +/- .02
24. Razão da atividade do 233+234/238 na mistura +/-erro	12.3356 +/- .010

2.3.2. Impressão dos Resultados

Em primeiro lugar são imprimidos os dados de entrada acima citados com exceção do ítem 2. Em seguida o resultado é apresentado da seguinte forma:

Concentração do U na mistura 1(G/G) 58.7E-05 +/- 3E-07

APÊNDICE 3

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA E ALFA

A precisão nas medidas da razão isotópica, razão da atividade e concentração do U foi determinada levando em consideração tanto as variáveis internas (S_{in}) como as variáveis externas (S_{ex}). Na espectrometria de massa as variáveis internas são as flutuações dentro de uma análise, resultante principalmente da instabilidade de íons, enquanto que as variáveis externas são as diferentes quantidades de massa da amostra, variações na montagem dos arranjos de filamento, diferentes condições de focalizações, etc. Na espectrometria alfa as variáveis internas são os erros de contagem, enquanto que as variáveis externas são as variações, resultante da repetição do procedimento químico estabelecido à mesma amostra.

A precisão total (σ) do método é definida como a melhor estimativa do desvio padrão para a média de um conjunto de dados, para os quais são determinadas as variâncias interna e externa.

3.1. CÁLCULO DA PRECISÃO INTERNA NAS RAZÕES ISOTÓPICAS E DA ATIVIDADE (S_{in}^2)

A variação estatística ocorrida durante as medidas das razões isotópicas numa análise por espectrometria de massa foi calculada por:

$$S_{in}^2 = \frac{\sum (R_{i/j} - \bar{R})^2}{k(k-1)}$$

onde:

$R_{i/j}$ = razões isotópicas ${}^i\text{U}/{}^j\text{U}$ de uma análise

\bar{R} = média das razões isotópicas ${}^i\text{U}/{}^j\text{U}$

k = número de varreduras

A variação estatística ocorrida durante as medidas das razões de atividades α (R_M) numa mesma fonte por espectrometria alfa (Bonotto, 1982) foi calculada por:

$$\left(\frac{S_{in}}{\overline{R_M}} \right)^2 = \frac{A_{(233 + 234)} + 2F_{(233 + 234)}}{(A_{(233 + 234)})^2} + \frac{A_{238} + 2F_{238}}{(A_{238})^2}$$

onde:

$\overline{R_M}$ = média das razões de atividades α ($^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$), ^{238}U

$A_{(233 + 234)}$ = atividade α ($^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$)

A_{238} = atividade α ^{238}U

$F_{(233 + 234)}$ = radiação de fundo para os picos ($^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$)

F_{238} = radiação de fundo para o pico ^{238}U

Neste trabalho o valor das radiações de fundo foi em torno de 0,6 cpm para $F_{(233 + 234)}$ e 0,15 cpm para F_{238} .

3.2. CÁLCULO DAS PRECISÕES NAS CONCENTRAÇÕES DO URÂNIO

A precisão nas medidas da concentração do urânio foi determinada levando-se em consideração a propagação do erro e as variáveis externas.

A) Desvio Calculado na Determinação de Urânio por Propagação de Erro

A expressão empregada no cálculo do erro na determinação de urânio por espectrometria de massa foi:

$$\begin{aligned} \text{Erro}^2 = & \left[-\frac{AB}{C^2} (\text{erro } R_M) \right]^2 + \left[\frac{(C + R_A) B}{C^2} (\text{erro } R_T) \right]^2 + \left[\frac{AB}{C^2} (\text{erro } R_A) \right]^2 + \\ & + \left[\frac{AB}{C} (\text{erro pesagem}) \left(m_T - \frac{1}{m_A} \right) \right]^2 + \left[\frac{AB}{CC_T} (\text{erro } C_T) \right]^2 \end{aligned}$$

onde:

onde:

\bar{C} = média dos valores da concentração de urânio por filamento e por fonte

n = número total de análises

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{C}$$

3.2. Cálculo da Precisão Total do Método (σ^2)

Para a estimativa da precisão total do método (Moraes, 1978) empregou-se um teste tipo F, que é dado por:

$$F = \frac{S_{ex}^2}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{in}^2}$$

com os graus de liberdade:

(n - 1) para precisão externa e

n(k - 1) para precisão interna

sendo:

n o número de análise para mesma amostra em diferentes filamentos ou fonte α e;

k o número de medidas em um filamento ou fonte α

O nível de confiança adotado neste trabalho foi de 95%, e quando o valor de F determinado experimentalmente pela expressão acima foi menor que o F tabelado, a precisão total do método foi calculada por:

$$\sigma^2 = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{in}^2 + S_{ex}^2}{2}$$

Quando o F experimental foi maior que o tabelado, a precisão total do método foi calculado por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{in}^2 + S_{ex}^2$$

$$A = 1 - R_M R_A$$

$$B = C_T \frac{m_T}{m_A}$$

$$C = R_M - R_A$$

A expressão empregada no cálculo do erro na determinação do urânio por espectrometria alfa foi:

$$\begin{aligned} \text{erro}^2 = & \left[\frac{\text{HDE}}{C_T} (\text{erro } C_T) \right]^2 + \left[\text{HDE} \left(\frac{1}{m_T} - \frac{1}{m_A^2} \right) (\text{erro pesagem}) \right]^2 + \left[\frac{\text{HDE}}{FA_{8A}} (\text{erro } FA_{8A}) \right]^2 \\ & + \left[\text{HFE} (\text{erro } FA_{3T}) \right]^2 + \left[\text{HGE} (\text{erro } FA_{4A}) \right]^2 + \left[\text{HDE}(R_T - 1) (\text{erro } R_T) \right]^2 + \\ & + \left[\frac{\text{HD} [R_T(R_A - R_M)] + (R_T R_M - 1)}{(R_A - R_M)^2} (\text{erro } R_M) \right]^2 + \left[\frac{\text{HDE}}{(R_A - R_M)} (\text{erro } R_A) \right]^2 \end{aligned}$$

onde:

$$D = \frac{FA_{3T} \lambda_3 + FA_{4T} \lambda_4}{FA_{8A} + \lambda_8}$$

$$E = \frac{R_M R_T - 1}{R_A - R_M}$$

$$F = \frac{\lambda_3}{FA_{8A} \lambda_8}$$

$$G = \frac{\lambda_4}{FA_{8A} \lambda_8}$$

$$H = C_T \frac{M_A}{M_T} \frac{m_T}{m_A}$$

B) Precisão Externa (S_{ex}^2)

A variação estatística ocorrida durante as medidas das concentrações de urânio em diferentes análises da mesma amostra por espectrometria de massa e alfa, respectivamente foi calculada por:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{C} - \bar{\bar{C}})^2}{n - 1}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGGARWAL, S.K.; CHITAMBAR, S.A.; KAVIMANDAN, V.D.; ALMAULA, A.I.; SHAH, P.M.; PARAB, A.R.; SANT, V.L.; JAIN, H.C.; RAMANIAH, M.V. Precision and accuracy in the determination of $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$ alpha activity ratio by alpha spectrometry. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1980. (BARC-1041).
2. ANDERSON, H.L. Alpha particle thickness gauge using a solid state detector. Nucl. Instrum. Methods, 12:111-4, 1961.
3. ARDEN, J.W. & GALE, N.H. Separation of trace amounts of uranium and thorium and their determination by mass spectrometric isotope dilution. Anal. Chem., 46(6):687-91, 1974.
4. BABA, H. A computer program for α -spectrum analysis. Nucl. Instrum. Methods. 148:173-8, 1978.
5. BALDOCK, R. Some problems relating to the thermal emission of ions in the mass spectrometric determination of isotopic abundances for neutron cross-section measurements. In: MEAD, W., ed. Advances in mass spectrometry. vol. 3: proceedings of a conference, held in Paris, Sept. 1964. London, Institute of Petroleum, 1966. p. 749-54.
6. BOASE, D.G. & FOREMAN, J.K. The separation of sub-microgram amounts of uranium from milligram amounts of iron, aluminium and plutonium. Talanta, 8:187-90, 1961.
7. BONOTTO, D.M. Aplicação dos dados do fracionamento isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Água da Prata (SP). São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico).

8. BORTELS, F. A set of FORTRAN programmes for calculating the ratio ^{235}Pu ($^{235}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$) in alpha particle spectra. Geel, Commission of the European Communities, Central Bureau for Nuclear Measurements, 1975. (CBNM/RN/16).
9. BOYER, R.L.; GUERY, M.P.; RENSON, C. Appareil de mesure de teneur isotopique de l'uranium, utilise sur le site d'Oklo. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The Oklo phenomenon: proceedings of a symposium, held in Libreville, Gabon, 23-27 June 1975. Vienna, 1975. p.253-64.
10. BRITS, R.J.N. A routine method for the determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in natural water. Chem. Geol., 25: 347-54, 1979.
11. CARTER, J.A.; WALKER, R.L.; EPY, R.E.; PRITCHARD, C.A. A simplified method for preparing micro-samples for the simultaneous isotopic analysis of uranium and plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safeguarding nuclear materials: proceedings of a symposium, held in Vienna, 20-24 Oct. 1975. Vienna, 1976. v.2, p.461-9.
12. CARTER, J.A.; WALKER, R.L.; SMITH, D.H.; CHRISTIE, W.H. Isotope dilution resin bead mass spectrometry - an ultra trace technique for measuring nuclides in Three-Mile island water. Int. J. Environ. Anal. Chem., 8:241-8, 1980.
13. CHEN, J.H. & WASSERBURG, G.J. Isotopic determination of uranium in picomole and subpicomole quantities. Anal. Chem., 53:2060-7, 1981.
14. DE BIÈVRE, P. & HURÉ, J. Reference materials in the nuclear fuel cycle. In: PRODUCTION and use of reference materials: international symposium, held in Berlin, Nov. 1979. (Separata).
15. DE REGGE, P. Analysis and interpretation of gamma and alpha spectra with a small real-time computer. Nucl. Instrum. Methods, 102:269-80, 1972
16. DE REGGE, P. & BODEN, R. Review of chemical separation techniques applicable to alpha spectrometric measurements. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 223:181-7, 1984.

17. DONIVAN, S.; HOLLENBACH, M.; KORTE, N. The determination of uranium and thorium isotopes in water, rock, and soil samples by alpha spectrometry. Grand Junction, CO., U.S. Department of Energy, May 1982. (GJBX - 121).
18. ELLIOT, R.M. Ion source. In: MCDOWELL, C.A., ed. Mass spectrometry. New York, McGraw-Hill, 1963. p. 81-8.
19. FEIGL, F. Spot test inorganic analysis. Amsterdam, Elsevier, 1958. p. 204-10.
20. FENNER, N.C. A method of increasing the production of uranium ions in a mass spectrometer source. J. Sci. Instrum., 41:48-9, 1964.
21. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J.M. Nuclear and radiochemistry 2.ed. New York, Wiley, 1964. p. 137-9.
22. FUDGE, A. Isotope dilution analysis. In: RAAPHORST, J.G. van, comp. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p. 56-66.
23. GLOVER, K.M. Alpha-particle spectrometry and its applications. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 35:239-50, 1984.
24. GORIS, P.; DUFFY, W.E.; TINGEY, F.H. Uranium determination by isotope dilution technique. Anal. Chem., 29(11):1590-2, 1957.
25. GRAMLICH, J.W. & SHIDELER, R.W. A programmable sample dryer for thermal ionization mass spectrometry. Washington, D.C. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Jan. 1982. (NBS technical note, 1154).
26. HAAS, E.; GEORGI, B.; KÜHN, W. The determination of uranium in soils of the northern part of Lower Saxony. Atomkernenerg. Kerntech., 39: 17-9, 1981.

27. HAMPSON, B.L. & TENNANT, D. Simultaneous determination of actinide nuclides in environmental materials by solvent extraction and alpha spectrometry. Analyst, 98:873-85, 1973.
28. HASHIMOTO, T.; TANIGUCHI, H.; SOTOBAYASHI, T. Simultaneous determination of uranium and plutonium isotopes in soils by means of single alpha-spectrometry. J. Radioanal. Chem., 52(1):133-42, 1979.
29. INGAMELS, C.O.; ENGELS, J.C.; SWITZER, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: GEOLOGICAL congress : abstracts of the 24th international ..., held in Montreal, Aug.1972, Sec.10: Geochemistry. Ottawa, 1972. p. 405-15. (Separata).
30. INGRAM, M.G. Trace element determination by mass spectrometer. J. Phys. Chem., 57:809-14, 1953.
31. INGRAM, M.G. & CHUPKA, W.A. Surface ionization source using multiple filaments. Rev. Sci. Instrum., 24(7):518-20, 1953.
32. 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).
33. KAKAZU, M.H.; MORAES, N.M.P.; IYER, S.S.; RODRIGUES, C. Reduction of oxide ions of uranium in single-filament surface - ionization mass spectrometry with application to rock samples. Anal. Chim. Acta, 132: 209-13, 1981.
34. KAKAZU, M.H.; SATO, K.; MORAES, N.M.P.; SHIHOMATSU, H.M.; IYER, S. S. Precisão e exatidão na análise isotópica de urânio com espectrômetro de massa termoiônico-aquisição de dados com microcomputador. In: ESPECTROMETRIA de massa: 1º congresso latino americano, realizado no Rio de Janeiro, mar. 20-21, 1986. (Separata).
35. KIRBY, H.W. Alpha branching ratio of ²²⁷Ac. J. Inorg. Nucl. Chem., 32: 2823-37, 1970.

36. KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its application. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965. p. 301-7.
37. KORKISCH, J. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969.
38. KRESSIN, I.K. Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution α spectrometry. Anal. Chem., 49(6):842-6, 1977.
39. KRTIL, J.; MENCL, J.; MORAVEC, A. The sorption of uranium on strongly basic anion-exchange resins I. The values of distribution ratios in HCl and HNO₃ media. Radiochem. Radioanal. Lett., 21:115-20, 1975.
40. LALLY, A.E. & GLOVER, K.M. Source preparation in alpha spectrometry. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 223:259-65, 1984.
41. 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):1082-9, 1974.
42. MCHUGH, J.A. Surface ionization - The rhenium V - type single filament. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3:267-76, 1969.
43. MCKOWN, H.S.; WALKER, R.L.; SMITH, D.H.; CARTER, J.A. I. Thermal emission resin bead mass spectrometric two-filament arrangement evaluation-A. 82. II. The rapid bulk resin method for sample preparation of plutonium and uranium in spent reactor fuel-A. 56. Oak Ridge, TN, Oak Ridge National Laboratory, May 1981. (ORNL/TM-7834; ISPO-152).
44. MATHEWS, C.K. The application of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Mass spectrometry - applications and current trends: proceedings of the seminar, held in Bombay, May. 20-22, 1978. Bombay, Department of Atomic Energy, 1979. p. 41-54.

45. MIGUEL, M.; DERON, S.; SWIETLY, H.; HEINONEN, O.J. Problems and progress in the preparation of sources for the alpha spectrometry of plutonium. In: SAFEGUARDS analytical laboratory evaluation programme: meeting of the participants, Argone, 8-9 jul. 1981. (Separata).
46. MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization techniques for high accuracy isotope dilution analysis - application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-9, 1974.
47. MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica).
48. PATCHETT, P.J. & TATSUMOTO, M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Contrib. Mineral. Petrol., 75: 263-7, 1980.
49. PUPHAL, K.W.; FILER, T.D.; MCNABB, G.J. Electrodeposition of actinides in a mixed oxalate-chloride electrolyte. Anal. Chem., 56:113-6, 1984.
50. RAMANIAH, M.V.; JAIN, H.C.; AGGARWAL, S.K.; CHITAMBAR, S.A.; KAVIMANDAN, V.D.; ALMAULA, A.I.; SHAH, P.M.; PARAB, A.R.; SANT, V.I. Isotope dilution alpha spectrometry for the determination of plutonium concentration in irradiated fuel dissolver solution: IDAS and R-IDAS. Nucl. Technol., 49:121-8, 1980.
51. RIDLEY, R.G.; DALY, N.R.; DEAN, M.H. Isotopic analysis of uranium using an internal standard. Nucl. Instrum. Methods, 34:163-4, 1965.
52. RUDRAN, K. A comparative study of electrodeposition of actinides from aqueous ammonium sulphate and isopropyl alcohol. Harwell, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1969. (AERE-R-5987).
53. SALVADOR, V.L. Comunicação pessoal. 1987.

54. SMITH, D.H. & CARTER, J.A. A simple method to enhance thermal emission of metal. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 40:211-5, 1981.
55. SMITH, D.H.; WALKER, R.L.; BERTRAM, L.K.; CARTER, J.A. Analysis of resin-bead loaded U and Pu samples with a single-stage mass spectrometer. Anal. Lett., 12(A7):831-40, 1979.
56. STEVENS, C.W. Isotopic analysis of solid sample by surface ionization. In: RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1964. p.1010-82.
57. STUCKLESS, J.S. Applications of U-Th-Pb isotope systematics to the problems of radioactive waste disposal. Chem. Geol., 55:215-25, 1986.
58. STUCKLESS, J.S. Comunicação pessoal. 1979.
59. STUCKLESS, J.S. & FERREIRA, C.P. Labile uranium in granitic rocks. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Exploration for uranium ore deposits: proceedings of a symposium, held in Vienna, 29 Mar. 2 Apr. ., 1976. Vienna, 1976. p.717-30.
60. STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR.; H.T.; BUNKER, C.M.; NKOMO, I.T.; ROSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR., C.; KEIL, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium, and potassium in granitic rocks. J. Res. U.S. Geol. Surv., 5(1):83-91, 1977.
61. STUDIER, M.H.; SLOTH, E.N.; MOORE, L.P. The chemistry of uranium in surface ionization sources. J. Phys. Chem., 66:133-4, 1962.
62. TALVITIE, N.A. Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination. Anal. Chem., 44(2):280-3, 1972.
63. TYRRELL, A.C. Ion source for solids isotopic analysis. In: RAAPHORST, J.G. van, comp. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p.5-13.
64. UMEMOTO, S. Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of uranium in natural materials. Radiochim. Acta, 8:107-11, 1967.

65. UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
Analytical mass spectrometry section. Washington, D.C., Nov. 1979.
(NBS technical note, 546).
66. VASCONCELLOS, M. Comunicação pessoal. 1987.
67. VESELSKY, J. An improved method for the determination of the ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters. Radiochim. Acta, 21:151-4, 1974.
68. WÄTZIG, W. & WESTMEIER, W. ALFUN - a program for the evaluation of complex alpha spectra. Nucl. Instrum. Methods, 153:518-24, 1978.
69. WEAST, R.C., ed. CRC handbook of chemistry and physics. 64. ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 1983.
70. WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J.D., ed. Advances in mass spectrometry: proceedings of a joint conference, held in London, 24-26 Sept., 1958. New York, McMillan, 1959.