

ATTENTION MICROFICHE USER,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfections that reduce full comprehension or some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The failures may be:

- missing or illegible pages/figures;
- wrong pagination;
- poor overall printing quality, etc...

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or page) from the national INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching such documents is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If the incorrectnesses are not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be required.

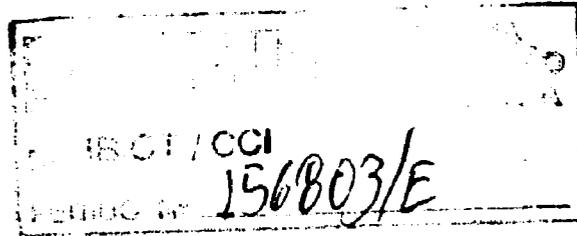
-----  
The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

- |                                     |                                                   |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | missing pages/figures-numbered: 11 + 133 and 144. |
| <input checked="" type="checkbox"/> | wrong pagination                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> | poor overall printing quality                     |
| <input type="checkbox"/>            | combinations of the above                         |
| <input type="checkbox"/>            | other                                             |

INIS Clearinghouse  
I.A.E.A.  
P.O. Box 100  
A-1400, VIENNA  
AUSTRIA

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM REJEITO LÍQUIDO DE ATIVIDADE  
ALTA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X. CORREÇÃO DA INTERFERÊNCIA  
ESPECTRAL PELA RAZÃO DAS INTENSIDADES

IVONE MULAKO|SATO

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau  
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

156898

Orientador: Dr. Achilles Alfonso Suarez

SÃO PAULO

1988

|      |                                                                                                          |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.   | INTRODUÇÃO .....                                                                                         | 1  |
|      | I.1. Considerações Gerais sobre Rejeitos Radioativos .....                                               | 1  |
|      | I.2. Técnicas Instrumentais de Análise Empregadas nos Estudos das Velocidades de Lixiviação .....        | 7  |
|      | I.3. Objetivo .....                                                                                      | 9  |
| II.  | CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....                                   | 13 |
|      | II.1. Espectro de Emissão de Raios-X Fluorescente .....                                                  | 13 |
|      | II.2. Influência dos Parâmetros Instrumentais na Intensidade Fluorescente .....                          | 13 |
|      | II.2.1. Tubos de Raios-X .....                                                                           | 14 |
|      | II.2.2. Cristais Analisadores .....                                                                      | 15 |
|      | II.2.3. Detetores .....                                                                                  | 17 |
|      | II.3. Efeito da Matriz .....                                                                             | 18 |
|      | II.4. Intensidade Fluorescente de um Elemento Presente Numa Amostra Tipo Filme Fino ou Camada Fina ..... | 20 |
|      | II.5. Técnicas de Preparação das Amostras .....                                                          | 24 |
| III. | INTERFERÊNCIAS DAS LINHAS ESPECTRAIS .....                                                               | 28 |
|      | III.1. Tipos de Interferências Espectrais .....                                                          | 28 |
|      | III.2. Correção da Interferência Espectral (revisão bibliográfica) .....                                 | 29 |
|      | III.2.1. Método Gráfico .....                                                                            | 31 |
|      | III.2.2. Separação Química dos Elementos Interferentes. ....                                             | 33 |
|      | III.2.3. Método de Padrão Interno .....                                                                  | 34 |
|      | III.2.4. Escolha da Linha Livre de Interferência Espectral .....                                         | 35 |
|      | III.2.4.1. Determinação das Impurezas de Terras Raras em Terras Raras .....                              | 36 |
|      | III.2.5. Método de Razão das Intensidades .....                                                          | 39 |
|      | III.2.6. Correções Matemáticas .....                                                                     | 42 |
|      | III.3. Exame das Interferências Espectrais .....                                                         | 46 |
|      | III.4. Seleção das Linhas Analíticas .....                                                               | 50 |
|      | III.5. Correção da Interferência Espectral - Método de Razão das Intensidades - Sequencial .....         | 50 |

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>IV. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....                                                                                                    | 56  |
| <b>IV.1. Geral</b> .....                                                                                                               | 56  |
| IV.1.1. Equipamento .....                                                                                                              | 56  |
| IV.1.2. Reagentes .....                                                                                                                | 56  |
| IV.1.3. Preparação das Amostras .....                                                                                                  | 56  |
| <b>IV.2. Determinação dos Produtos de Fissão em Solução Simulada Inativa de Rejeito Radioativo de Atividade Alta</b> .....             | 60  |
| IV.2.1. Preparação das Amostras Simuladas Inativas de Rejeito Radioativo de Atividade Alta .....                                       | 60  |
| IV.2.1.1. Análise Qualitativa da Solução Simulada .....                                                                                | 60  |
| IV.2.2. Preparação das Amostras de Referência .....                                                                                    | 63  |
| IV.2.3. Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X .....                                       | 64  |
| IV.2.4. Estudo das Interferências Espectrais .....                                                                                     | 68  |
| IV.2.4.1. Influência da Variação da Concentração do Elemento Interferente na Determinação do Valor da Razão das Intensidades. ....     | 68  |
| IV.2.4.2. Verificação da Eficiência do Método de Razão das Intensidades na Correção da Superposição das Linhas .....                   | 72  |
| IV.2.5. Determinação do Valor da Razão das Intensidades .                                                                              | 82  |
| IV.2.6. Efeito da Matriz nas Amostras em Camada Fina ....                                                                              | 82  |
| IV.2.7. Construção das Curvas de Calibração .....                                                                                      | 93  |
| IV.2.8. Correção da Interferência Espectral pelo Sistema de Equação Linear .....                                                       | 112 |
| <b>IV.3. Determinação das Velocidades de Lixiviação dos Elementos Cs, Ba, La e Ce do Rejeito Simulado Incorporado no Cimento</b> ..... | 116 |
| IV.3.1. Preparação das Amostras para Testes de Lixiviação                                                                              | 116 |
| IV.3.2. Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Raios-X .....                                                        | 119 |
| IV.3.3. Determinação do Valor da Razão das Intensidades para os Elementos Césio e Bário .....                                          | 122 |
| IV.3.4. Preparação das Amostras de Referência .....                                                                                    | 124 |
| IV.3.5. Construção das Curvas de Calibração .....                                                                                      | 124 |
| IV.3.6. Limite de Detecção .....                                                                                                       | 124 |

|       |                                                                                                                           |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.    | RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....                                                                                            | 132 |
| V.1.  | Determinação dos Produtos de Fissão em Solução Simulada Inativa de Rejeito Radioativo de Atividade Alta .....             | 132 |
| V.2.  | Determinação das Velocidades de Lixiviação dos Elementos Cs, Ba, La e Ce do Rejeito Simulado Incorporado no Cimento ..... | 137 |
| VI.   | DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....                                                                                              | 144 |
| VI.1. | Correção da Interferência Espectral .....                                                                                 | 144 |
| VI.2. | Efeito de Absorção nas Amostras em Camada Fina .....                                                                      | 147 |
| VI.3. | Conclusões Gerais .....                                                                                                   | 150 |
| VI.4. | Velocidades de Lixiviação .....                                                                                           | 156 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                                                          | 163 |

ANÁLISE DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM REJEITO LÍQUIDO DE  
ATIVIDADE ALTA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X. CORREÇÃO DA  
INTERFERÊNCIA ESPECTRAL PELA RAZÃO DAS INTENSIDADES

Ivone Mulako Sato

RESUMO

Neste trabalho, os produtos de fissão Se, Rb, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd foram determinados diretamente numa solução simulada de rejeito radioativo de atividade alta pela espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda.

A técnica de deposição em camada fina foi empregada na preparação das amostras. Para as radiações da série espectral L, o efeito de absorção foi constatado aplicando-se as relações de Raspberry-Heinrich, Lucas Tooth-Pyne e Lachance-Trail. Este efeito foi quantificado e devidamente corrigido.

A interferência espectral das linhas  $K\alpha$  e/ou  $L\alpha$  dos elementos Y, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd foi eliminada empregando o método de razão das intensidades. Uma superposição de até três linhas analíticas foi corrigida aplicando-se este método. A influência da concentração do elemento interferente no valor da razão das intensidades, bem como a eficiência do método de correção foram averiguadas de modo a garantir que nenhum erro sistemático ou residual, decorrente da correção, afete a obtenção das intensidades fluorescentes reais. O resultado é comparado com aquele obtido pela medida das linhas livres de interferência espectral e com aquele obtido pelo método de sistema de equações lineares.

A análise dos produtos de fissão apresentou uma precisão, em termos de coeficiente de variação percentual, de 0,1 a 5,0% e um desvio relativo de até  $\pm 7,0\%$ . Os resultados são comparados com aqueles obtidos pela análise por ativação e espectrometria de emissão com fonte de plasma.

Os dados de lixiviação, quando este tipo de rejeito radioativo é incorporado numa matriz de cimento, foram obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X. Para dois anos de teste de lixiviação, foram determinados a velocidade e coeficiente de difusão do césio. Os resultados obtidos são concordes com aqueles obtidos por espectrometria gama.

BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE. SPECTRAL  
INTERFERENCE CORRECTION BY INTENSITY RATIO

Ivone Mulako Sato

ABSTRACT

Fission products Se, Rb, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd were determined in simulated high activity radioactive waste solution by wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry without chemical separation.

Thin layer technique was employed for the sample preparation. For the L spectral lines, the absorption effect was verified by Raspberry-Heinrich, Lucas Tooth-Pyne and Lachance-Trail relations. This effect was quantified and corrected accordingly.

The spectral interferences of  $K\alpha$  and/or  $L\alpha$  lines of Y, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd elements were eliminated by the intensity ratio method. The overlapping of up to three analytical lines was corrected by applying this method. The concentration influence of the interfering element on the intensity ratio values as well the efficiency of the correction method were investigated in order to assure that no systematic or residual error, resulting from the correction, affect the actual fluorescent intensity determination. The result is compared with the data obtained from measurements of free lines of spectral interference and also with those obtained by the linear equation system.

Fission products determination presented a precision in the range of 0.1 to 5.0% and an accuracy of up to  $\pm 7.0\%$ . The results are compared with those obtained by neutron activation analysis and inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry.

Leaching data, when radioactive waste is incorporated in cement matrix, were attempted by X-ray fluorescence technique. For two years leaching period, leaching rate and diffusion coefficient data of cesium were determined. The results obtained agree with those obtained by  $\gamma$ -spectrometry.

## I. INTRODUÇÃO

### I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE REJEITOS RADIOATIVOS

O crescimento significativo da indústria nuclear nas últimas décadas, tem aumentado a ansiedade pública acerca dos possíveis efeitos da contaminação radioativa sobre o homem e o seu meio ambiente.

Os rejeitos produzidos por qualquer tipo de operação industrial requerem controles e tratamentos adequados dos mesmos. Mas, os rejeitos radioativos produzidos na indústria nuclear necessitam de um gerenciamento especializado, uma vez que não pode expor tanto os trabalhadores da indústria nuclear como a população aos riscos da contaminação radioativa.

Dentro do ciclo do combustível nuclear, os rejeitos são produzidos em todas as etapas: na mineração, na unidade de processamento de concentração de urânio na fabricação dos elementos combustíveis, durante a operação do reator nuclear, na unidade de processamento químico dos elementos combustíveis irradiados e até na própria unidade de tratamento de rejeitos radioativos.

Cada etapa do ciclo produz rejeitos característicos em termos da atividade, forma e quantidade. Os rejeitos produzidos na unidade de processamento químico de combustíveis irradiados representam cerca de 90% do rejeito total produzido pela indústria nuclear. Esses rejeitos são provenientes principalmente da primeira e segunda etapa do ciclo de extração com solventes durante a recuperação dos elementos físséis e férteis. Esses rejeitos apresentam uma atividade alta ( $>10^4 \mu\text{Ci} / \text{m}^3$ ) e 99,9% dessa atividade é proveniente dos produtos de fissão.

-----

pe<sup>so</sup>al envolvido no gerenciamento dos rejeitos radioativos , devido à sua maior periculosidade. Na tecnologia atual, os com bustíveis irradiados são dissolvidos em uma solução ácida, e os elementos plutônio e urânio não queimados, são recuperados na unidade de processamento químico. A solução remanescente contém mais de 99% dos produtos de fissão não vo<sup>l</sup>áteis, impurezas provenientes dos materiais de encamisamento, produtos de corrosão, traços de plutônio e urânio não removi dos e elementos transurânicos. Esse rejeito radioativo de atividade alta é geralmente concentrado pela evaporação e es tocado em tanques de aços inoxidáveis de alta integridade.

Esses tipos de estocagem mostram-se seguros e aceitáveis por poucas décadas e necessitam de supervisão e monitoração constante para a remoção do calor de decaimento dos produ tos de fissão e um sistema adequado de tratamento de gases radiolíticos.

Com a expansão gradativa da indústria nuclear torna-se necessário que a estocagem líquida seja substituída por um sistema alternativo que apresente melhores condições de esto cagem a longo prazo. Esses sistemas devem oferecer um poten cial de segurança melhor sob o aspecto de contaminação ambien tal, facilidade no transporte, exigir um menor grau de super visão e integridade para uma estocagem e disposição final.

Com esses propósitos, os rejeitos radioativos líquidos são solidificados e os radionuclídeos imobilizados. Os produ tos solidificados devem apresentar propriedades desejáveis , tais como:

----- química, isto é, volatilidade daxa,

- resistência à radiação  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ,
- volatilidade mínima dos constituintes sob as condições de estocagem,
- resistência mecânica boa,
- habilidade do produto final de incorporar maior quantidade de rejeito,
- densidade alta (redução de volume),
- simplicidade da técnica de manufatura dos produtos solidificados (custo operacional baixo), etc.

Um grande número de técnicas de condicionamento dos rejeitos radioativos é proposto nos últimos anos para otimizar a forma sólida dos rejeitos radioativos.

O conhecimento da composição química dos rejeitos é importante na etapa de tratamento adicional que é realizado para a obtenção do produto final solidificado.

Na Tabela I.1 são relacionadas algumas das composições químicas típicas das soluções de rejeito radioativo de atividade alta para diversos tipos de reatores.

A composição dos rejeitos radioativos depende do tipo de reator utilizado, da taxa da queima, da potência do reator e do tipo de combustível irradiado. A composição dos produtos de fissão podem ser calculados para todos os tipos de reatores com modos variados de operação. Entretanto, a diferença na composição é geralmente pequena e o fator determinante nos processos de tratamento de rejeitos é proveniente do tipo de processamento químico em que os combustíveis irradiados são submetidos.

Tabela I.1. Composição da Solução de Rejeito Radioativo de Atividade Alta (53,54)

| País                  | Estados Unidos                | Inglaterra | França   | Japão     | Rep. Fed. Alemanha |         |
|-----------------------|-------------------------------|------------|----------|-----------|--------------------|---------|
| Tipo de Reator        | PWR                           | MAGNOX     | LMR      | LMR       | HTGR               |         |
| Queima (MW.d/t)       | 33.000                        | 3.000      | 33.000   | 28.000    | 100.000            |         |
| kg óx. /t comb.       | 40,8                          | -          | -        | 50,3      | 50 - 100           |         |
| ℓ solv./t comb.       | 378,5                         | -          | 500      | 500       | 2.400              |         |
| g óx. rejeito/ℓ solv. | 105,35                        | 241,18     | 75 - 160 | 100,57    | 89,5               |         |
| ânions<br>(g/ℓ)       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -          | -        | -         | 20                 |         |
|                       | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,8        | -        | 2 - 3     | 1,4                |         |
|                       | BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | -          | -        | -         | -                  |         |
| óxidos<br>(g/ℓ)       | Fe                            | 3,9        | 26,11    | 1 - 30    | 3,19               | 2,5     |
|                       | Al                            | -          | 48,63    | 0 - 2     | -                  | 9,2     |
|                       | Cr                            | 0,91       | 5,33     | 1,5 - 3,0 | 0,56               | -       |
|                       | Ni                            | 0,37       | 3,37     | 1,3 - 2,6 | 0,38               | -       |
|                       | Na                            | -          | -        | 7 - 30    | 30,37              | -       |
|                       | U                             | 3,09       | 0,533    | 2,5       | 2,29               | 0,42    |
|                       | Pu                            | 0,03       | 0,0045   | -         | 0,15               | -       |
|                       | Np                            | 0,23       | 0,045    | 2         | 1,80               | -       |
|                       | Am                            | 0,05       | 0,165    | 0,45      | 0,32               | -       |
|                       | Cm                            | 0,01       | 0,0045   | -         | 0,07               | -       |
|                       | Rb                            | 0,94       | 0,994    | 0,73      | 0,62               | 7,69    |
|                       | Sr                            | 2,80       | 3,005    | 2,09      | 1,67               | 1,98    |
|                       | Y                             | 1,58       | 1,733    | 1,18      | 0,99               | 0,45    |
|                       | Zr                            | 13,06      | 13,45    | 9,89      | 8,40               | 8,01    |
|                       | Mo                            | 13,67      | 13,36    | 7,98      | 8,74               | 7,65    |
|                       | Tc                            | 3,41       | 2,72     | 2,07      | 2,17               | 1,92    |
|                       | Ru                            | 7,85       | 6,273    | 2,35      | 4,83               | 3,18    |
|                       | Rh                            | 1,27       | 1,796    | 0,38      | 0,76               | 0,6     |
|                       | Pd                            | 3,92       | 2,33     | 1,20      | 2,93               | 0,36    |
|                       | Ag,Cd,Ir,Sn,Sb                | 0,49       | 0,40     | 0,58      | 0,34               | 0,12    |
|                       | Te                            | 1,92       | 1,47     | 1,56      | 1,23               | 0,87    |
|                       | Cs                            | 7,61       | 7,33     | 5,68      | 4,87               | 5,64    |
|                       | Ba                            | 4,14       | 3,61     | 3,17      | 3,38               | 2,34    |
|                       | La                            | 3,91       | 4,12     | 2,98      | 2,61               | } 20,55 |
|                       | Ce                            | 8,78       | 8,93     | 6,51      | 4,96               |         |
|                       | Pr                            | 3,92       | 3,95     | 2,81      | 2,31               |         |
|                       | Nd                            | 11,95      | 12,51    | 9,33      | 8,11               |         |
| Pm                    | 0,32                          | 1,10       | 0,21     | 0,05      |                    |         |
| Sm                    | 2,44                          | 2,35       | 1,90     | 1,74      |                    |         |
| Eu                    | 0,53                          | 0,157      | 0,42     | 0,39      |                    |         |
| Gd                    | 0,36                          | -          | 0,24     | 0,22      |                    |         |

matrizes inertes como cimento, betume, materiais cerâmicos e vidros de borossilicatos, no esforço para preparar um produto sólido que virtualmente retenha toda a radioatividade por um período longo e impedir a contaminação do meio ambiente.

Entre os produtos de fissão, os radionuclídeos como  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ , etc merecem maior atenção no gerenciamento de rejeitos radioativos por possuírem uma meia vida longa.

Os elementos transurânicos como Np, Am e Cm são formados pela captura neutrônica. Nos reatores à base de urânio, com taxa de queima pequena, a sua formação ocorre em pequena quantidade. Mas, nos reatores rápidos, aonde a taxa de queima é grande a sua produção é significativa. Em reatores à base de plutônio, os isótopos de plutônio  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  e  $^{242}\text{Pu}$  também são formados. Os processos de recuperação dos elementos urânio e plutônio nunca são perfeitos, de modo que esses elementos também encontram-se presentes na solução de rejeito. Esses elementos representam a maior fonte de radiação alfa e apresentam uma meia vida longa. Portanto, esses elementos são os motivos de preocupação no gerenciamento de rejeitos a longo prazo e cuidados especiais são requeridos para assegurar que o produto solidificado apresente resistência aos danos por radiação.

Os elementos como Fe, Al, Si, Mo, etc que são constituintes menores de aços ou ligas especiais também encontram-se presentes na solução do rejeito. Alguns desses elementos, como o Mo, apresentam dificuldade de incorporação, particularmente em vidros, devido à sua tendência de formação de uma fase mais solúvel.

Os elementos como Fe, Cr e Ni aparecem como produtos de corrosão da unidade de processamento químico, por essas unidades

serem construídas geralmente de aços inoxidáveis.

Os elementos constituintes dos materiais de revestimento dos elementos combustíveis encontram-se presentes, como contaminantes, na solução de rejeito radioativo, aonde a contaminação ocorre durante o processo de descamisamento mecânico dos mesmos.

No processamento químico é requerido o uso de aditivos químicos nos vários estágios do processo de extração com solventes. Os íons como sódio, ferro e sulfato apresentam dificuldade no processo de solidificação. O sulfato é difícil de ser incorporado por formar uma fase solúvel com água. O sódio é facilmente incorporado, mas quando presente em grandes quantidades torna o produto solidificado mais solúvel em água do que o desejado.

Os elementos como gadolínio, boro e cádmio são utilizados como envenenadores solúveis durante o processamento químico para controlar o nível de atividade. Esses elementos quando presentes em quantidades grandes podem comprometer o processo de solidificação.

As impurezas orgânicas como querosene, fosfato de tri-n-butila e os produtos de degradação como os ácidos mono e di-butilfosfórico, encontram-se presentes também nas soluções de rejeito radioativo, na forma de emulsões. Esses compostos, também da mesma forma anterior, quando presentes em quantidades grandes dificultam a sua incorporação.

Portanto, o conhecimento da composição química dos rejeitos é um fator determinante na escolha do tratamento adicional a que esses rejeitos devem ser submetidos durante os processos de tratamento, de modo a se obter um produto solidificado que apresente as qualidades e as propriedades desejadas.

Para avaliar como este objetivo é efetivamente alcançado,

usualmente medida em função do tempo. A remoção da radioatividade pelo ar, vapor ou outros fluidos a uma temperatura, em que os rejeitos podem ser encontrados durante o tratamento, estocagem, transporte e disposição final também devem ser considerados.

A estimativa da quantidade do radioisótopo que é removido através de um rejeito solidificado em função do tempo e que é introduzido no meio ambiente é uma consideração importante no programa de gerenciamento de rejeitos radioativos. Essa estimativa fornece dados preciosos sobre a quantidade de tratamentos e supervisões que vão ser requeridos dos produtos solidificados.

## I.2. TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE EMPREGADAS NOS ESTUDOS DAS VELOCIDADES DE LIXIVIAÇÃO

Nos estudos das velocidades de lixiviação dos radionuclídeos imobilizados, a técnica de espectrometria gama é usualmente empregada para acompanhar a taxa de liberação dos produtos de fissão como os nuclídeos  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ , etc.

Nos estudos da taxa de liberação dos elementos transurânicos do produto solidificado, a técnica de espectrometria alfa é largamente empregada, utilizando-se de traçadores radioativos como  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  e  $^{238}\text{Pu}$ .

Na verificação da integridade da matriz, aonde os rejeitos radioativos são incorporados, as velocidades de lixiviação dos elementos constituintes da matriz como os elementos Ca, Fe, Si, Na e Ni dos materiais como cimento, vidros de borossilicatos e vidros fosfatados, são acompanhadas com as técnicas tais como fotometria de chama, espectrometria gama e fluorescência

de raios-X com dispersão de energia (EDXRF).

A espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF) é uma técnica analítica de comprovada eficiência na determinação dos elementos pela sua rapidez nas análises. A técnica apresenta exatidão e precisão comparáveis às outras técnicas instrumentais de análise, como a análise por ativação, espectrografia de emissão, espectrometria de emissão com fonte de plasma, etc..

Uma das vantagens da técnica de fluorescência de raios-X é a sua capacidade de análise multielementar, aonde os elementos são determinados sem a necessidade de recorrer a processos de separações químicas dos elementos interferentes.

Ainda, a técnica apresenta uma sensibilidade boa para os elementos de número atômico maiores que vinte. Na maioria das vezes alcança-se um limite de detecção da ordem de  $\mu\text{g/g}$  e em condições de excitações ótimas um limite de detecção de algumas dezenas de  $\text{ng/g}$  pode ser alcançado.

A técnica de fluorescência de raios-X alcançou a sua maturidade nos anos sessenta como uma técnica instrumental de análise. Com melhoramentos recentes na área de excitação, dispersão e detecção, atualmente, ela é considerada uma técnica de alta exatidão e precisão. Com a utilização de modernos computadores, algoritmos complexos tem sido propostos para a correção matemática dos efeitos de absorção, intensificação e efeito de interferência espectral, obtendo-se resultados cada vez mais precisos e exatos, para uma larga faixa de concentração em diversos materiais. Uma revisão rápida é realizada no item II.2, sobre os últimos melhoramentos na área de excitação, dispersão e detecção da técnica de fluorescência de raios-X.

A técnica de fluorescência de raios-X é a técnica instrumental de análise que tem crescido mais solidamente nos

últimos anos, sendo a sua aplicação amplamente utilizada em diversos setores de indústria e pesquisa.

Dentro da indústria nuclear, também a sua aplicação tem crescido continuamente. Algumas décadas atrás, a técnica de fluorescência de raios-X foi largamente utilizada na área de mineração. Atualmente, ela é empregada em diversas etapas do ciclo de combustível nuclear, como na caracterização de ligas e aços especiais, nos processos de concentração e purificação de materiais de interesse nuclear e na determinação de impurezas em elementos combustíveis nuclearmente puros. Recentemente, a sua aplicação tem avançado nos campos mais sofisticados e difíceis da tecnologia nuclear, como na determinação da taxa de enriquecimento de urânio em UF<sub>6</sub> gasoso e na determinação de Xe gasoso nos combustíveis irradiados.

A técnica de fluorescência de raios-X demonstra uma grande potencialidade para a determinação de todos os produtos de fissão devido à sua capacidade de análise multielementar apesar de que alguns dos elementos como Cd, Te e Se não sejam comumente analisados por essa técnica.

Ainda, a técnica apresenta uma sensibilidade suficientemente boa para acompanhar a taxa de liberação de alguns elementos imobilizados sem a necessidade de recorrer a processos de concentração ou enriquecimento dos elementos de interesse.

### 1.3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um método de análise para a determinação dos produtos de fissão presentes em rejeitos radioativos de atividade alta e acompanhar as velocidades de lixiviação de alguns elementos incorporados no

cimento, pela técnica de fluorescência de raios-X, sem recorrer a processos de separações químicas dos elementos interferentes ou processos de enriquecimento dos elementos de interesse.

Com esta finalidade foram preparadas soluções simuladas inativas de rejeito radioativo de atividade alta, cuja composição é similar àquela produzida na unidade de processamento químico dos elementos combustíveis irradiados, após a recuperação dos elementos férteis e físséis. Geralmente, esses tipos de rejeitos são incorporados em vidros de borossilicatos. Neste trabalho, a solução de rejeito radioativo simulada foi incorporada em matriz de cimento para acompanhar as velocidades de lixiviação dos elementos césio, bário, lantânio e cério pela técnica de fluorescência de raios-X.

A exatidão analítica da técnica de fluorescência de raios-X depende de fatores como a contagem estatística, sensibilidade, limite de detecção, resolução das linhas superpostas, correção do efeito da matriz e preparação das amostras. Todos os fatores quando não são adequadamente resolvidos conduzem a erros sistemáticos nos resultados da análise.

Foi escolhida a técnica de preparação das amostras em filme fino ou camada fina pela sua simplicidade que possibilita a preparação das amostras por controle remoto tendo em vista as atividades altas das soluções a serem manipuladas. Uma visão geral das técnicas de preparação das amostras, e o método desenvolvido, neste trabalho, são descritos respectivamente nos itens II.5 e IV.1.3.

Uma das vantagens do emprego da técnica de preparação das amostras em camada fina é que o efeito da matriz, efeitos de absorção e/ou intensificação, provocados pelos elementos constituintes da amostra são drasticamente minimizados, conforme a

dios foi corrigida com o método que utiliza sistema de equações lineares, com a finalidade de obter dados de comparação entre os métodos de correção de interferência espectral na técnica de fluorescência de raios-X.

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

### II.1. ESPECTRO DE EMISSÃO DE RAIOS-X FLUORESCENTE

A técnica de fluorescência de raios-X consiste na análise de raios-X secundários produzidos pela irradiação dos elementos presentes na amostra a ser analisada com um feixe de raios-X primários.

A emissão da radiação característica ocorre quando do rearranjo dos elétrons nos orbitais do elemento alvo, quando um ou mais elétrons são removidos pelo processo de irradiação.

Portanto, quando ocorrem transições de elétrons das camadas L e M para a camada K originam-se as radiações da série K ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ). Se ocorrer transições das camadas M, N e O para a camada L originam-se as radiações da série L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$ ,  $L\delta$  e  $L\eta$ ). Da mesma forma, se ocorrer transições das camadas N e O para a camada M originam-se as radiações da série M ( $M\alpha$ ,  $M\beta$ ,  $M\gamma$ ).

Portanto, cada elemento possui um espectro de emissão de raios-X fluorescente, constituído de radiações características de comprimento de onda diferentes e que são utilizadas nas análises qualitativa e quantitativa dos mesmos.

### II.2. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS NA INTENSIDADE FLUORESCENTE

Nos últimos vinte anos, nenhum desenvolvimento radical ocorreu em termos de concepção de espectrômetro de raios-X. Entretanto, melhoramentos significativos tem sido realizados nas áreas de excitação, dispersão e detecção.

### II.2.1. Tubos de Raios-X

Nos tubos de raios-X comerciais, os elétrons são emitidos pelo filamento quente do catodo pela aplicação de uma corrente. Sob uma diferença de tensão são acelerados para o anodo. Quando esses elétrons colidem com o anodo são desacelerados, convertendo a maior parte da energia cinética, em calor, e uma pequena fração em raios-X (0,01 a 1%).

Uma parte desta radiação emerge pela janela do tubo de raios-X para excitar os elétrons dos elementos presentes na amostra, produzindo assim a emissão das radiações características de cada elemento.

A intensidade do espectro contínuo do tubo de raios-X aumenta proporcionalmente com o aumento da corrente aplicada ( $i$ ) ao tubo de raios-X e com o aumento do número atômico ( $Z$ ) do material do anodo. E, o aumento da tensão ( $V$ ) aplicada desloca o comprimento de onda mínimo do seu espectro contínuo para comprimentos de onda menores e a intensidade do espectro aumenta proporcionalmente com o quadrado da tensão aplicada, conforme a relação (II.1):

$$I \propto i.Z.V^2 \quad (II.1)$$

onde

$i$  ... corrente aplicada ao tubo de raios-X,

$Z$  ... número atômico do elemento que constitui o anodo do tubo de raios-X,

$V$  ... tensão aplicada ao tubo de raios-X.

A escolha apropriada do material do anodo do tubo de raios-X é um fator importante para a excitação das radiações características dos elementos.

Uma revisão realizada por VANE e SKILLICORN (111) aponta como melhoramentos tecnológicos em tubos de raios-X: o uso

de janelas mais finas e a capacidade de operação com tensão e corrente altas. Como consequência, podem ser observadas uma melhor excitação para os elementos leves e intensidades fluorescentes mais altas para elementos pesados.

Mais recentemente, KIKKERT e KONING (61) descrevem o desenvolvimento dos tubos de raios-X de anodo dual. Esse anodo é composto de uma camada fina de um elemento de número atômico menor sobre a base de um elemento de número atômico maior. Para a excitação de elementos leves, o tubo é operado com tensão baixa e para a excitação de elementos pesados com tensão alta. Quatro combinações de materiais para o anodo tem sido propostos: Cr-Ag, Cr-Au, Sc-Mo e Sc-W. O parâmetro mais crítico dos tubos de raios-X de anodo dual tem sido a espessura da camada fina do elemento de número atômico menor.

Uma avaliação dos tubos de anodo dual em comparação aos vários tubos de raios-X convencionais realizada por GURVICH (44) conduz à conclusão de que os tubos de anodo dual não apresentam vantagens tão significativas para a maioria das aplicações.

A principal desvantagem dos tubos de raios-X de anodo dual é a contaminação adicional do espectro da amostra a ser analisada, pelas linhas características dos elementos do anodo. Em suma, a seleção do material do anodo é um compromisso entre as tarefas analíticas e o desempenho do espectrômetro de raios-X.

### II.2.2. Cristais Analisadores

O espectro fluorescente emitido pela amostra contém radiações de comprimentos de onda diferentes, que são analisadas com o auxílio de um cristal analisador de parâmetro de rede conhecido.

O cristal analisador move-se sucessivamente por diversos ângulos de Bragg, difratando os correspondentes comprimentos de onda característicos dos elementos que se encontram presentes na amostra, de acordo com a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II.2})$$

onde

- n ... ordem de reflexão,
- d ... distância interplanar do cristal analisador,
- $\lambda$  ... comprimento de onda da radiação incidente,
- $\theta$  ... ângulo de difração da radiação incidente.

A radiação difratada é detetada por um contador que move-se ao redor do mesmo eixo do cristal analisador, mas com uma velocidade angular duas vezes superior à velocidade angular do cristal analisador.

Um cristal analisador bom deve apresentar as seguintes propriedades (07):

- intervalo de comprimento de onda apropriado para as radiações características a serem medidas,
- intensidade difratada alta,
- resolução alta,
- razão da intensidade do pico pela intensidade da radiação de fundo alta,
- ausência de radiações de elementos interferentes,
- estabilidade térmica alta.

As três primeiras propriedades são de maior relevância na escolha de um cristal analisador. Um cristal analisador bom para o intervalo de comprimento de onda maior não é igualmente eficiente para o intervalo de comprimento de onda menor, por apresentar para esse intervalo uma intensidade difratada e resolução baixas. Uma intensidade difratada alta é desejável

por fornecer uma taxa de contagem alta e limite de detecção baixo na determinação dos elementos. E, uma resolução alta é requerida para minimizar as interferências espectrais.

A maioria dos cristais analisadores naturais ou sintéticos utilizados na espectrometria de fluorescência de raios-X são limitados para comprimentos de onda menores que 2,0 nm.

MARKOWICZ e VAN GRIEKEN (79), na sua recente revisão sobre os melhoramentos na instrumentação do espectrômetro de raios-X, mostram a possibilidade de utilização do "espelho de múltiplas camadas de interferência" (multilayer interference mirror) ou "camada sintética de microestruturas" (layered synthetic microstructures) para a análise de elementos leves. Muitos pesquisadores como ARBAQUI (01), DAY (27) e KOHLER (63) têm avaliado a refletibilidade e a resolução desses sistemas de "camada sintética de microestruturas", variando a geometria, estrutura e material.

### II.2.3. Detetores

A radiação característica que é refletida pelo cristal analisador alcança o detetor, aonde ela é absorvida e convertida num pulso elétrico. A intensidade da radiação é medida em termos de número de pulsos.

Na espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda, os detetores mais comumente utilizados são o detetor proporcional com fluxo de gás (mistura de Ar-Cl<sub>4</sub>) e o detetor de cintilação NaI(Tl).

A sensibilidade do detetor proporcional é dependente do comprimento de onda, apresentando uma velocidade de contagem alta ( $> 10^4$  contagens/s) e um tempo morto de resposta baixo ( $< 0,5 \mu\text{s}$ ). A sua utilização é limitada a faixa de

comprimentos de onda entre 0,15 e 0,23 nm.

O detetor de cintilação é geralmente utilizado para a faixa de comprimento de onda de 0,03 a 0,25 nm. Esse detetor também apresenta uma velocidade de contagem alta ( $> 10^5$  contagens/s) e um tempo morto de resposta baixo ( $< 0,1 \mu\text{s}$ ).

Os progressos recentes nos sistemas de detecção de raios-X tem sido no campo de espectroscopia analítica de comprimentos de onda maiores. Tem sido desenvolvidos detetores como os detetores de intervalo, que oferecem uma resposta máxima para uma faixa de comprimento de onda, detetor proporcional com gás de cintilação e detetor de fotoionização (51). Ainda, no campo de espectrometria de raios-X com dispersão de energia tem sido realizados melhoramentos na tecnologia de detetores de estado sólido. Os detetores como  $\text{HgI}_2$  e  $\text{CdTe}$  tem sido considerados adequados por pesquisadores como LEYDEN (74), BERDIKOV (06) e MARKOWICZ e VAN GRIEKEN (79) em substituição ao detetor de  $\text{Si(Li)}$ .

### 11.3. EFEITO DA MATRIZ

A medida das intensidades fluorescentes é afetada por erros aleatórios e por erros sistemáticos.

Os erros aleatórios são provocados, principalmente, pelas contagens estatísticas e pela instabilidade do gerador e tubos de raios-X. Esses erros podem ser reduzidos ou controlados durante as condições experimentais, com o emprego apropriado dos equipamentos.

Os erros sistemáticos, chamados de efeitos da matriz, são causados pela interação elementar dos elementos constituintes da amostra e por efeitos físicos. Os efeitos físicos são causados, geralmente, pela heterogeneidade do tamanho de partículas e superfícies rugosas das amostras. Esses efeitos

podem ser eliminados com a preparação adequada da amostra (07) ou com correções matemáticas (50, 82, 110).

As interações elementares são provocadas pelos efeitos de absorção primária e secundária de raios-X, efeito de intensificação e interferências de linhas espectrais. O efeito predominante na medida das intensidades é o efeito de absorção primária e secundária de raios-X, cuja magnitude depende dos diferentes coeficientes de absorção de massa dos componentes da matriz. O efeito de intensificação ou excitação inter-elementar pode ocorrer quando o comprimento de onda da radiação do elemento associado estiver localizado perto e possuir uma energia maior do que da borda de absorção do elemento a ser analisado. Este efeito provoca um acréscimo na intensidade fluorescente do elemento em questão, de modo que a intensidade medida é maior do que aquela provocada somente pela radiação do tubo de raios-X. A magnitude da excitação inter-elementar depende da localização do comprimento de onda da radiação do elemento associado em relação a borda de absorção do elemento que é excitado. Esses efeitos podem ser corrigidos ou minimizados recorrendo-se ao uso de separações químicas dos elementos interferentes, ou ao emprego de métodos como o de diluição ou padrão interno, ou mesmo com correções matemáticas apropriadas (69, 75, 87, 90, 99, 106).

A interferência espectral é causada pela superposição das linhas características dos diversos elementos presentes numa amostra.

No item III., do presente trabalho, apresentam-se as correções experimentais e matemáticas realizadas, por diversos pesquisadores, para a eliminação da interferência espectral. Apresenta-se também a correção utilizada neste trabalho, resultante do melhoramento do método de razão das intensidades,

para a determinação dos produtos de fissão em uma solução simulada de rejeito radioativo de atividade alta.

#### II.4. INTENSIDADE FLUORESCENTE DE UM ELEMENTO PRESENTE NUMA AMOSTRA TIPO FILME FINO OU CAMADA FINA

A fórmula da intensidade fluorescente foi deduzida por HAMOS (47) em 1945 e mais tarde discutida por diversos autores como BEATTIE (04), CRISS (24), BERTIN (07), MUELLER (82) e JENKINS (56).

A intensidade fluorescente de um elemento presente numa amostra multicomponente não depende somente da sua concentração, mas também dos elementos associados. Uma parte da radiação primária do tubo de raios-X e radiação fluorescente secundária do elemento é absorvida pelos elementos associados, cujo valor depende dos diferentes coeficientes de absorção de massa dos componentes da amostra.

Considerando-se uma amostra contendo os elementos A, B, C, ... com concentrações  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ , ... respectivamente, de modo que  $C_A + C_B + C_C \dots = 1$ , a intensidade fluorescente  $K\alpha$  emitida pelo elemento A, produzida pela radiação primária do tubo de raios-X é calculada pela seguinte relação:

$$I_{AK\alpha} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot C_A \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) \rho I_0(\lambda) d\lambda \cdot \int_0^h dx \exp. \left\{ -x\rho \left[ C_A \left[ \frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen } \psi} \right] + C_B \left[ \frac{\mu_B(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_B(\alpha)}{\text{sen } \psi} \right] + \dots \right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

onde

- q ..... fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador,
- $\psi$  ..... ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra,
- $f_K$  ..... fração da radiação fluorescente correspondente ao espectro K,
- $w_K$  ..... probabilidade de emissão das radiações fluorescentes da série K,
- $P_K$  ..... fração da radiação fluorescente devido à linha  $K\alpha$ ,
- $\lambda_0$  ..... comprimento de onda mínimo do espectro da radiação incidente,
- $\lambda_A$  ..... comprimento de onda da borda de absorção (absorption edge) K do elemento A,
- $\mu_i(\lambda)$  e  $\mu_i(\alpha)$  ... coeficiente de absorção de massa do elemento i, respectivamente para os comprimentos de onda  $\lambda$  e  $\alpha$ ,
- $I_0(\lambda)$  ..... intensidade primária do tubo de raios-X para o comprimento de onda  $\lambda$ ,
- $\Psi$  ..... ângulo entre a radiação secundária emergente e a superfície da amostra,
- h ..... espessura da amostra,
- x ..... profundidade de penetração do raios-X incidente,
- $\rho$  ..... densidade da amostra.

Esta expressão tem uma solução simples quando a espessura da amostra (h) é infinita em relação a profundidade de penetração de raios-X incidente ( $h > 0,03 \text{ mm}$ ). Então, para as amostras com uma espessura de alguns milímetros, a intensidade emitida pelo elemento A é calculada pela seguinte expressão:

$$I_{AK\alpha} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot C_A \cdot$$

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{C_A \left[ \frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen } \psi} \right] + C_B \left[ \frac{\mu_B(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_B(\alpha)}{\text{sen } \psi} \right] + \dots} \quad (\text{II.4})$$

A contribuição dos elementos individuais para o efeito de absorção na intensidade fluorescente do elemento A, pode ser abreviada como segue:

$$\frac{\mu_i(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_i(\alpha)}{\text{sen } \psi} = \bar{\mu}_i(\alpha) \quad (\text{II.5})$$

Substituindo (II.5) em (II.4), tem-se:

$$I_{AK\alpha} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot C_A \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots} \quad (\text{II.6})$$

Quando a espessura da amostra é bem fina (amostra tipo filme fino ou camada fina), a profundidade de penetração de raios-X incidente é igual a espessura da amostra ( $h = x$ ). Então, a intensidade fluorescente emitida pelo elemento A é calculada pela expressão (07, 43, 82):

$$I_{AK\alpha} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot C_A \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots} \cdot \left\{ 1 - \exp. \left[ -h \rho (C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots) \right] \right\} \quad (\text{II.7})$$

Quando a espessura da amostra  $h$  for  $\leq 100$  nm, a exponencial pode ser desenvolvida até o segundo termo (43, 82):

$$\begin{aligned} \exp \left[ -h \rho (C_A \bar{\mu}_A (\alpha) + C_B \bar{\mu}_B (\alpha) + \dots) \right] = \\ \approx 1 - h \rho (C_A \bar{\mu}_A (\alpha) + C_B \bar{\mu}_B (\alpha) + \dots) \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Substituindo (II.8) em (II.7), tem-se:

$$I_{AK\alpha} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot C_A \cdot h \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A (\lambda) I_0 (\lambda) d\lambda \quad (\text{II.9})$$

A intensidade fluorescente de um elemento A numa amostra é expressa como uma fração da intensidade fluorescente do elemento A puro (uma amostra contendo 100% do elemento A). Analogamente, a sua intensidade é calculada pela seguinte expressão:

$$I_{AK\alpha 100} = \frac{q}{\text{sen } \psi} \cdot f_K \cdot w_K \cdot p_K \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A (\lambda) I_0 (\lambda) d\lambda}{\bar{\mu}_A (\alpha)} \quad (\text{II.10})$$

Considerando-se que a radiação secundária é produzida pelo mesmo intervalo de comprimento de onda do espectro primário de raios-X, a integral pode ser resolvida em termos de comprimento de onda efetivo (82, 56) e, relacionando-se as expressões (II.10) e (II.9), tem-se:

$$I_{AK\alpha} \approx h \rho C_A \bar{\mu}_A (\alpha) I_{AK\alpha 100} \quad (\text{II.11})$$

A relação (II.11) mostra uma dependência linear entre a concentração e a intensidade fluorescente de um elemento presente numa amostra em camada fina. Ainda, na dedução da

fórmula da intensidade, o efeito de absorção provocado pelos elementos constituintes da amostra tornam-se negligenciáveis.

## II.5 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A espectrometria de fluorescência de raios-X é provavelmente a mais versátil de todas as técnicas de química analítica instrumental, no que diz respeito às variedades de formas e tamanhos das amostras que podem ser analisadas.

Numa análise qualitativa, as amostras não necessitam, geralmente, de muitos tratamentos. Na maioria dos casos, é suficiente elas possuírem um tamanho adequado e uma superfície razoavelmente plana.

Entretanto, numa análise quantitativa, muitas vezes, as amostras requerem tratamentos e conversão às formas adequadas para a análise. Como a espectrometria de fluorescência de raios-X é essencialmente um método comparativo de análise, as amostras preparadas devem ser reproduzíveis e idênticas, quaisquer que sejam os tratamentos recebidos.

O tratamento das amostras metálicas consiste, geralmente, de um corte para a adequação de tamanho e polimento da superfície. Uma superfície lisa e plana é requerida nessas amostras para eliminar os efeitos de absorção e blindagem de raios-X.

As amostras em pó são preparadas, geralmente, sob a forma de pastilhas prensadas, com a adição de um material aglutinante, ou sob a forma de discos fundidos, com uma mistura de fundentes. Nas pastilhas prensadas, cuidados especiais devem ser observados em relação aos efeitos físicos provocados pela densidade, tamanho das partículas e superfície que afetam

a medida da intensidade fluorescente. As amostras preparadas sob a forma de discos fundidos apresentavam vantagens em relação às pastilhas prensadas na eliminação dos efeitos físicos, mas a intensidade fluorescente é afetada com o envelhecimento dos discos (49, 86).

As amostras líquidas apresentam uma facilidade nos tratamentos, aonde elas podem ser convenientemente diluídas ou concentradas. Ainda as técnicas de separações químicas como a extração com solventes, troca-iônica, precipitação seletiva ou coletiva podem ser aplicadas para eliminar o efeito de interação elementar ou mesmo para concentrar o elemento de interesse, que está presente na amostra em concentrações baixas. As vantagens das amostras líquidas ao serem analisadas diretamente consistem no fato de que as soluções podem ser destruídas ocorrendo precipitação ou formação de colóides com a irradiação de raios-X. Ainda, elas apresentam a dificuldade de manutenção de alguns elementos em solução e aumento da radiação espalhada pela matriz, que é constituída de elementos leves, normalmente, soluções aquosas ou orgânicas.

Portanto, as amostras líquidas são transformadas, geralmente, em pós ou em "amostras suportadas". As amostras suportadas são preparadas pela fixação ou deposição dos elementos ou compostos em um substrato ou material suporte, que pode ser papel de filtro, papel de celulose, filtro de membrana (filtro de millipore), folha de poliestileno (filme de mylar), fibras de vidro, metais, resina ou membrana de troca-iônica.

As amostras suportadas mais utilizadas são as amostras em camada fina (07, 08, 16, 26, 39, 57, 83, 89, 91), aonde uma quantidade pequena de precipitado, pó ou alíquota de um líquido é depositada sobre um material suporte, geralmente, papel de filtro, filtro millipore ou filme de mylar. A espessura das

amostras em camada fina varia entre 3 a 600 nm. Nesse caso , a quantidade total dos elementos presentes no substrato contri  
bue efetivamente para a produção de raios-X secundários, uma vez que a profundidade de penetração de raios-X primários é diretamente proporcional à espessura da amostra. Portanto, a técnica de preparação de amostra em camada fina apresenta a vantagem de reduzir os efeitos de absorção e/ou intensificação causados pela matriz. Ainda as amostras em camada fina, utili  
zando o papel de filtro, apresentam uma reprodutibilidade boa e facilidade na sua preparação. A grande desvantagem dessas amostras é a perda da sensibilidade para os elementos presen  
tes em quantidades traços e a fragilidade das mesmas à irradia  
ção de raios-X.

A preparação das amostras utilizando o papel de filtro é realizada nos estudos de contrô  
le dos elementos actinídios (U e Th) nos efluentes líquidos provenientes da fabricação dos elementos combustíveis nucleares e da unidade de processamento químico dos elementos combustíveis irradiados (14, 15, 16).

Neste trabalho, para a determinação dos produtos de fissão numa solução simulada de rejeito radioativo de ativida  
de alta, cuja composição química é semelhante às amostras lí  
quidas produzidas durante o processamento químico dos elementos combustíveis irradiados, as amostras foram preparadas em cama  
da fina, utilizando-se do filtro millipore como material su  
porte.

Estas amostras líquidas apresentam uma atividade muito alta, requerendo que, normalmente, a sua manipulação ou prepa  
ração das amostras seja realizada por controle remoto.

O uso de pequenas alíquotas dessas amostras mantém o nível de radiação dentro dos limites permissíveis. Ainda , a utilização de pequenas alíquotas elimina a deterioração do

limite de detecção dos elementos devido ao aumento da radiação de fundo provocado pela radiação espalhada das radiações  $\beta$  e  $\gamma$  da amostra a ser analisada.

### III. INTERFERÊNCIAS DAS LINHAS ESPECTRAIS

#### III.1. TIPOS DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

A interferência espectral causada pela superposição das linhas características dos diversos espectros presentes numa amostra, pode ser classificada em três categorias:

1. superposição das linhas de reflexão de primeira ordem da mesma série espectral,
2. superposição das linhas de reflexão de primeira ordem mas de série espectral diferente,
3. superposição das linhas de reflexão de ordem e série espectral diferentes.

Alguns exemplos de superposição das linhas características são mostradas na Tabela III.1.

Tabela III.1. Superposição das Linhas Características

| <u>Linhas superpostas</u>               | <u>Comprimento de onda (nm)</u> |
|-----------------------------------------|---------------------------------|
| YK $\alpha$ (n=1) e RbK $\beta_{1,2}$   | 0,0833 e 0,0829                 |
| PrL $\alpha$ (n=1) e LaL $\beta_1$      | 0,2463 e 0,2458                 |
| AsK $\alpha$ (n=1) e PbL $\alpha$       | 0,1177 e 0,1175                 |
| HfL $\alpha$ (n=1) e ZrK $\alpha$ (n=2) | 0,1569 e 2 x 0,0786 = 0,1572    |
| PK $\alpha$ (n=1) e CaK $\alpha$ (n=4)  | 0,6154 e 4 x 0,0154 = 0,6160    |

A superposição das linhas características de reflexão de ordem diferentes tem comprimentos de onda diferentes. Portanto, uma das linhas pode ser eliminada, recorrendo-se aos seguintes artifícios:

- uma discriminação no analisador de altura de pulso,
- o emprego de filtros, que absorvem seletivamente a radiação de comprimento de onda menor,
- o emprego do método de padrão interno,

- o uso de cristais analisadores como Ge(111) e Si(111) que extinguem as reflexões de ordem superiores,
- uma seleção de um valor da tensão do tubo de raios-X, de modo que somente uma faixa de comprimento de onda maior do espectro é excitada.

A superposição das linhas características de reflexão da mesma ordem ocorre com os comprimentos de onda que pertencem à mesma faixa de energia. Nesse caso, a redução ou a eliminação da linha interferente é realizada, geralmente, recorrendo-se aos seguintes procedimentos:

- o uso de um cristal analisador de resolução maior,
- a medida de uma linha característica livre de interferência espectral,
- o emprego de separações químicas dos elementos interferentes,
- a utilização de correções experimentais e matemáticas.

### III.2. CORREÇÃO DA INTERFERÊNCIA ESPECTRAL (REVISÃO BIBLIOGRÁFICA)

Nas tarefas analíticas, a simplicidade dos espectros de emissão dos elementos é frequentemente citada entre as vantagens da técnica de fluorescência de raios-X. Mas, na análise de misturas, onde os elementos presentes na amostra são difíceis de serem separados quimicamente, por possuírem comportamento químico semelhante, ou ainda em amostras multielementares a superposição das linhas dos espectros dos elementos ocorre com muita frequência.

Nos trabalhos iniciais de fluorescência de raios-X, a correção das linhas superpostas foi estudada em sistemas simples como Zr - Hf, Nb - Ta, Mo - W. Nesses sistemas, a

superposição ocorre com a linha de emissão de reflexão de segunda ordem do elemento de número atômico menor com a linha de emissão de reflexão de primeira ordem do elemento de número atômico maior. Nos sistemas acima citados a superposição ocorre entre as linhas  $ZrK\alpha$  ( $n=2$ ) e  $HfL\alpha$  ( $n=1$ ),  $NbK\alpha$  ( $n=2$ ) e  $TaL\alpha$  ( $n=1$ ) e  $MoK\alpha$  ( $n=2$ ) e  $WLa$  ( $n=1$ ).

Os pesquisadores como BIRKS e BROOKS (10) e MORTIMORE e ROMANS (81) estudaram os sistemas Zr - Hf e Nb - Ta. A superposição das linhas foi corrigida utilizando a relação das intensidades como  $HfL\beta_2 / (HfL\beta_1 + ZrK\beta_{1,3} (n=2))$  e  $HfL\beta_1 / ZrK\beta_{1,3} (n=2)$  para a determinação de háfnio e a relação  $(TaL\beta_1 (n=2) + NbK\beta_{1,3} (n=2)) / NbK\alpha$  para a determinação de tântalo.

Ainda, BIRKS e BROOKS (10) determinaram o háfnio aplicando uma tensão de 30 kV no tubo de raios-X excitando somente o espectro L do háfnio. De maneira análoga, CAMPBELL (18), na análise de nióbio e tântalo em rochas, utilizou uma tensão de 19 kV na determinação de tântalo, de modo que o espectro K do nióbio não é excitado.

No mesmo trabalho, CAMPBELL (18) empregou o método do padrão interno, adicionando o elemento estrôncio ou molibdênio para eliminar a interferência espectral da linha  $TaL\alpha$ . A relação das intensidades  $(TaL\alpha + NbK\alpha (n=2)) / SrK\alpha$  ou  $(TaL\alpha + NbK\alpha (n=2)) / MoK\alpha$  foi empregada na determinação de tântalo. No trabalho realizado por FAGEL e colaboradores (38), a superposição da linha  $MoK\alpha (n=2)$  com a linha  $WLa (n=1)$  foi corrigida com a adição de bromo como padrão interno e o tungstênio foi determinado com a utilização da relação das intensidades  $BrK\alpha / WLY_1$ . TOMKINS e colaboradores (109) na análise de tântalo, tungstênio, nióbio e zircônio em ligas, empregaram a intensidade da radiação de fundo como padrão interno para corrigir todos os efeitos inter-elementares.

Atualmente, com os melhoramentos nos espectrômetros de raios-X, nos sistemas de detecção e dispersão, com o uso de cristal analisador de resolução alta e analisador de altura de pulso, é possível resolver a superposição das linhas indesejáveis de reflexão de ordem superiores, escolhendo-se adequadamente os parâmetros instrumentais.

Os elementos como háfnio, tântalo e tungstênio são facilmente determinados em diversos materiais como rochas, minérios, ligas e produtos industriais na presença de zircônio, nióbio e molibdênio, sem recorrer ao método de padrão interno. Ainda, nessas amostras, cada um desses elementos analisados diretamente apresenta um limite de detecção inferior a  $10\mu\text{g/g}$ .

A superposição das linhas de reflexão da mesma ordem não pode ser resolvida com o uso de um analisador de altura de pulso ou com a redução do valor da tensão aplicado ao tubo de raios-X, uma vez que os comprimentos de onda pertencem à mesma faixa de energia.

Muitos pesquisadores tem recorrido a diversos meios para resolver esse tipo de interferência espectral na determinação dos elementos de interesse em uma variedade de materiais.

### III.2.1. Método Gráfico

Os autores como ROSE e CUTTITA (94,95) e EBY (36) determinaram os elementos de terras raras em rochas. A superposição das linhas características ocorre com muita frequência em espectros de emissão L dos lantanídeos. Por exemplo, na determinação do praseodímio, a linha analítica a ser medida  $\text{PrLa}$  superpõe-se parcialmente com a linha  $\text{LaL}\beta_1$ . Os autores construíram uma curva de calibração relacionando a intensidade da linha  $\text{LaL}\beta_1$  na posição da linha  $\text{PrLa}$  com o teor de lantânio

puro. Com uma determinação prévia do lantânio na amostra, a contribuição da intensidade da linha  $LaL\beta_1$  na intensidade da linha  $PrL\alpha$  é determinada graficamente. O teor de praseodímio é determinado com a curva de calibração do elemento puro. Os elementos de terras raras assim determinados apresentaram uma exatidão boa. O emprego desse método mostra-se demorado uma vez que cada interferência espectral necessita de uma curva de calibração.

GALSON e colaboradores (41) determinaram os teores de urânio e tório em rochas de referência como G-2, W-1, AGV-1, GSP-1. A linha  $UL\alpha$  tem uma superposição parcial das linhas  $RbK\alpha$  e  $SrK\alpha$ ; e a linha  $ThL\alpha$  das linhas  $BiL\beta_1$  e  $PbL\beta_1$ . Os autores concluíram que para um teor inferior a 1000 ppm de estrôncio e algumas centenas de ppm de rubídio presentes na amostra, a superposição das linhas  $SrK\alpha - UL\alpha - RbK\alpha$  pode ser resolvida com o uso do cristal analisador  $LiF(200)$ . Mas, ocorre um tipo de intensificação ou incremento na intensidade da radiação de fundo perto da linha  $UL\alpha$ , provocada pela linha  $RbK\alpha$  remanescente. A determinação da intensidade dessa radiação de fundo necessária para a análise do urânio, foi determinada com a ajuda de amostras sintéticas contendo somente diferentes teores de rubídio. Na determinação de tório, a linha  $PbL\beta_1$  foi resolvida da linha  $ThL\alpha$  recorrendo-se ao uso de cristal analisador de  $LiF(220)$  de resolução maior, apesar da perda de refletibilidade em relação ao cristal analisador de  $LiF(200)$ . Ainda, os autores concluíram que para um teor de até 5 ppm de bismuto a intensidade da linha  $BiL\beta_1$  não interfere na determinação do tório, apesar de apresentar uma superposição quase total com a linha  $ThL\alpha$ .

Um procedimento similar é adotado por LEE e McCONCHIE (71) na determinação dos elementos constituintes e traços em

--

materiais geológicos de referência como AGV-1, W-1, GSP-1, G-2 e PCC-1. Na determinação dos elementos ferro, cromo, cobre e níquel presentes na amostra, as intensidades das linhas  $K\alpha$  desses elementos são afetadas pelas impurezas desses elementos presentes no material do anodo do tubo de raios-X. Com o uso de amostras sintéticas, não contendo nenhum dos elementos contaminantes, os autores determinaram um fator de correção, que é utilizado para corrigir as intensidades das linhas de ferro, cromo, cobre e níquel medidas nas amostras. Os autores propõem a aplicação do método para a correção de superposição das linhas.

Os métodos desenvolvidos por GALSON e colaboradores (41) e LEE e McCONCHIE (71) são semelhantes àquele empregado por ROSE e CUTTITA (94, 95).

### III.2.2. Separação Química dos Elementos Interferentes

A determinação dos elementos zircônio, molibdênio, rutênio, ródio e paládio foi realizada numa solução simulada de liga de urânio irradiado por KARTTUNEN (59). Nesse sistema, a linha do urânio  $UL\beta_1$  interfere na linha  $MoK\alpha$  e as linhas  $UL\beta_2$  e  $UL\beta_3$  na linha  $ZrK\alpha$ . O autor concluiu que para a determinação dos elementos citados a aplicação de separações químicas é mais conveniente. Os elementos foram separados individualmente aplicando-se as técnicas de extração com solventes e resina de troca-iônica.

Durante o processamento químico de combustíveis irradiados, os elementos urânio, tório e plutônio são recuperados, geralmente, com a técnica de extração com solventes. A aplicação de separações químicas em uma solução de atividade alta nesse estágio é justificada economicamente no reaproveitamento dos elementos férteis e físséis. Os rejeitos radioativos

produzidos nesse estágio de processamento, compõe-se de produtos de ativação, produtos de corrosão, produtos de fissão, elementos transurânicos não recuperados, etc, e são enviados para a unidade de tratamento de rejeitos. O conhecimento da composição química desses rejeitos é importante nos processos de tratamento, mas a aplicação de separações químicas para a determinação da composição desses rejeitos de atividade alta não são economicamente justificáveis. Ainda, o emprego da técnica de fluorescência de raios-X, na determinação dos elementos tão criteriosamente separados, perde uma das suas principais vantagens, que é a capacidade de análise multielementar.

### III.2.3. Método de Padrão Interno

HAKKILA e colaboradores (46) determinaram os teores de molibdênio e zircônio em carbetos de urânio sem nenhuma separação química. O nióbio foi adicionado como padrão interno para corrigir as interferências espectrais provocadas pelas linhas de urânio nas linhas de molibdênio e zircônio. A relação das intensidades  $(ZrK\alpha + UL\beta_6) / (NbK\alpha + UL\beta_2)$  foi utilizada para a análise do zircônio; e a relação  $MoK\beta_{1,3} / NbK\beta_{1,3}$  para o molibdênio, uma vez que a linha mais intensa  $MoK\alpha$  tem interferência da linha  $ZrK\beta_{1,3}$ .

DUNN (35) analisou as impurezas de terras raras em óxidos puros dos elementos de terras raras. Para a correção das interferências espectrais, o cromo foi adicionado como padrão interno. Os elementos como Sm, Gd, Tb, Eu, Yb, Y e Dy foram determinados com o uso respectivo da relação das intensidades  $La / CrK\alpha$ . Os resultados não foram satisfatórios na determinação de Eu e Gd.

LARSEN e colaboradores (70) determinaram a taxa de queima do reator analisando os elementos de terras raras dos produtos de fissão com a técnica de fluorescência de raios-X. Os elementos La, Ce, Pr e Sm foram determinados numa solução simulada de rejeito radioativo, cuja composição química é semelhante à solução após a recuperação de urânio e plutônio. O elemento térbio foi escolhido como padrão interno, devido ao rendimento de fissão baixo ( $< 0,05\%$ ). De maneira análoga a DUNN (35), os elementos citados foram analisados com o uso respectivo da relação das intensidades  $La/TbLa$ . Os autores compararam os valores obtidos da taxa de queima por determinação de neodímio total por fluorescência de raios-X com os da espectrometria de massa utilizando o traçador  $^{140}Nd$ . Os valores foram concordantes.

#### III.2.4. Escolha da Linha Livre de Interferência Espectral

Os autores PLOWNAN (88) e MANERVAL e LOWELL (78) determinaram a quantidade total dos óxidos de terras raras em concentrados de terras raras. PLOWNAN (88) determinou os elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, escolhendo as linhas livres de interferência como  $LaLa$ ,  $CeLa$ ,  $PrL\beta_1$ ,  $NdL\beta_1$ ,  $SmL\beta_1$ ,  $EuL\beta_1$  e  $GdL\beta_1$  para a medida das intensidades. MANERVAL e LOWELL (78) analisaram os elementos La, Ce, Pr e Nd em amostras sintéticas de composição variada desses elementos (3 a 56%). A linha  $PrLa$  escolhida para a medida da intensidade tem interferência da linha  $CeL\beta_2$ . Num estudo em paralelo, o autor concluiu que para cada aumento de 10% no teor de  $CeO_2$ , ocorre um incremento de 0,1% no teor de  $Pr_6O_{11}$ . Esse fator foi aplicado para corrigir todos os teores determinados de  $Pr_6O_{11}$ . A análise dos demais elementos foi realizada com a escolha das linhas livres de

interferência espectral.

TERTIAN (105, 107) na determinação de Nd, Gd, Pr, La, Ce, Er, Yb e Y em amostras sintéticas e rochas, propõe o método de dupla-diluição para a eliminação dos efeitos de absorção e intensificação. A medida das intensidades foi realizada escolhendo-se as linhas livres de superposição.

A análise dos elementos de terras raras é realizada em diversos materiais como no produto de catálise por STONE e colaboradores (104) e KENNY e colaboradores (60), em ligas de plutônio por HAKKILA e colaboradores (45), em rochas por BELLARY e colaboradores (05) e MACHACEK e WEISS (77) e em ligas industriais por KOCH e BOSH (62). Geralmente, é analisado um número discreto dos elementos de terras raras (aproximadamente 6), com a escolha das linhas livres de superposição.

#### III.2.4.1. Determinação das impurezas de terras raras em terras raras

Os pesquisadores como LYTLE e HEADY (76), KRISHMAN e KARNIK (65), DIXIT (30, 31, 32, 33) e CHANDOLA (20, 21, 22, 23) determinaram as impurezas de terras raras em óxidos puros de terras raras.

LYTLE e HEADY (76) prepararam amostras sintéticas de óxidos de cério, praseodímio, neodímio, samário e ítrio adicionando impurezas de terras raras até 1%. Para cada óxido foram adicionados seis elementos de terras raras como impurezas, de modo a manter a interferência das linhas espectrais ao mínimo.

Nos trabalhos realizados por KRISHMAN e KARNIK (65) e DIXIT e DESHPANDE (30) foram determinados 4 a 6 elementos de terras raras em óxidos puros de neodímio, praseodímio, lantânio, samário, gadolínio e disprósio. Por exemplo, foram determinados os elementos Ce, Pr, Nd e Sm em  $\text{La}_2\text{O}_3$  e os elementos

La, Ce, Pr, Sm, Eu e Gd em  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Nos trabalhos, não é mencionado nada sobre a correção ou não das interferências espectrais.

DIXIT e DESHPANDE (31) determinaram impurezas como Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb e Y em óxido de gadolínio. Como a linha  $\text{HoL}\alpha$  tem interferência da  $\text{GdL}\beta_1$ , a linha  $\text{HoL}\beta_1$  foi escolhida para a medida da intensidade e a interferência da linha  $\text{YK}\alpha$  ( $n=2$ ) na linha  $\text{HoL}\beta_1$  foi eliminada por meio de analisador de altura de pulso. Na determinação de Yb, as linhas  $\text{DyL}\beta_3$  e  $\text{TbL}\beta_2$  foram resolvidas da linha  $\text{YbL}\alpha$  com o uso do cristal analisador de LiF (220). Os demais elementos foram determinados com a medida das linhas livres de superposição e com a utilização do cristal analisador de LiF (200).

DIXIT e DESHPANDE (32) determinaram as impurezas Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb em óxido de ítrio. Nesse sistema, a linha  $\text{YbL}\alpha$  tem interferência das linhas  $\text{HoL}\beta_1$ ,  $\text{EuLY}_1$  e  $\text{TbL}\beta_2$ . Na análise do Yb, os autores optaram pela medida da linha  $\text{YbL}\alpha$  ( $n=2$ ). Na determinação de Gd, Tb, Dy, Er, Tm e Yb em óxido de hólmio, DIXIT e KAPOOR (33), do mesmo modo que no trabalho anterior, o Yb foi determinado pela medida da linha  $\text{YbL}\alpha$  ( $n=2$ ). Na análise do Er, os autores mencionam somente que a interferência da linha  $\text{TbL}\beta_3$  na linha  $\text{EuL}\alpha$  foi corrigida.

CHANDOLA e colaboradores (23) analisaram os elementos Sm, Eu, Dy, Ho e Y em  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . A interferência da linha  $\text{EuL}\beta_1$  na linha  $\text{DyL}\alpha$  foi estudada em amostras sintéticas contendo diferentes teores de európio, e os autores concluem que a linha  $\text{EuL}\beta_1$  não influi na determinação de disprósio.

Nos trabalhos realizados por CHANDOLA e MOHILE (20) e CHANDOLA e colaboradores (22) foram determinados, respectivamente, os elementos Ce, Pr, Sm, Eu e Gd em óxido/oxalato de neodímio e os elementos La, Pr, Nd e Sm em óxido/oxalato de

cério. Todos os elementos foram analisados medindo as linhas livres de interferência espectral. Na análise dos elementos Tb, Dy, Ho, Tm, Yb e Y em  $Er_2O_3$ , CHANDOLA e colaboradores (21) determinaram o lutécio pela medida da linha  $LuL\alpha$  ( $n=2$ ), uma vez que a linha  $LuL\alpha$  ( $n=1$ ) tem interferência da linha  $DyL\beta_2$ .

RYABUKHIN e colaboradores (98) propõem um método de análise de todos os elementos de terras raras em matriz de oxalato de ítrio. Na determinação dos elementos ( $57 < Z < 71$ ) foram escolhidas cuidadosamente as linhas livres de superposição para a medida das intensidades. A análise dos elementos Dy, Gd, Er, Yb, Tu e Lu foi realizada com as suas respectivas linhas de emissão  $La$  e/ou  $L\beta_1$  de segunda ordem. Ainda, para cada linha selecionada foi verificada a reprodutibilidade das medidas empregando um colimador estreito ou largo. Na determinação dos elementos lantanídeos em rochas, os autores não asseguram a qualidade dos resultados, uma vez que a exatidão e precisão são seriamente afetadas pela complexidade do espectro de emissão. Ainda, os autores concluem que a presença de bário em rochas distorce fortemente os resultados analíticos.

A técnica mais empregada para a separação dos elementos individuais de terras raras é a de resina de troca-iônica (02, 64) pela sua comprovada eficiência e seletividade. No processo, os elementos de terras raras fixos na coluna, são eluídos sucessivamente iniciando com o elemento de número atômico maior para o número atômico menor ( $Lu \rightarrow La$ ). De modo que, um elemento de terras raras leve dificilmente contamina o mais pesado.

Portanto, a análise das impurezas de terras raras em terras raras individuais, por fluorescência de raios-X, é razoavelmente simplificada, uma vez que o espectro de emissão fluorescente dessas amostras é menos complexo, podendo - se

escolher as linhas livres de interferência espectral para a medida das intensidades fluorescentes.

### III.2.5. Método de Razão das Intensidades

ZEMANY (114) determinou os teores de V, Cr e Mn em ligas de aço. As linhas CrK $\alpha$  e MnK $\alpha$  têm interferências, respectivamente das linhas VK $\beta_{1,3}$  e CrK $\beta_{1,3}$ . Para a correção das linhas superpostas, as razões das intensidades das linhas VK $\beta_{1,3}$  / VK $\alpha$  e CrK $\beta_{1,3}$  / CrK $\alpha$  foram determinadas em amostras puras de vanádio e cromo. A intensidade total da linha CrK $\alpha$  (intensidade da linha CrK $\alpha$  mais a fração da intensidade da linha VK $\beta_{1,3}$  interferente) foi medida na amostra e o teor de cromo foi calculado pela seguinte relação:

$$\% \text{ Cr} = (\Sigma \text{Cr} - (\Sigma \text{V}) \cdot 0,278 - 740) / 6140 \quad (\text{III.1})$$

onde

- $\Sigma \text{Cr}$  ... contagem líquida da radiação CrK $\alpha$  obtida na amostra,
- $\Sigma \text{V}$  ... contagem líquida da radiação VK $\alpha$  obtida na amostra,
- 0,278 . razão das intensidades das linhas VK $\beta_{1,3}$  / VK $\alpha$ , determinada em óxido de vanádio puro,
- 740 ... contagem da radiação de fundo determinada na curva de calibração de cromo,
- 6140 .. contagem da radiação CrK $\alpha$ , referente a 1% de Cr, determinada na curva de calibração desse elemento.

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação do manganês.

BLANK e HELLER (11) determinaram os teores de Cu, Sn e U em bronze. Os elementos Zn e In foram adicionados como padrão interno, para compensar o efeito da variação das quantidades de urânio, bário, potássio e outras

impurezas que podem estar presentes na amostra. Mas, a linha  $InK\beta_{1,3}$  ( $n=2$ ) interfere na linha  $UL\alpha$ . Os autores determinaram o valor da razão das intensidade  $InK\beta_{1,3}$  ( $n=2$ ) /  $InK\alpha$  em amostra pura de índio. A intensidade líquida da linha  $UL\alpha$  foi determinada pela seguinte relação:

$$I_{líq.}(UL\alpha) = [I(UL\alpha) - I_{Bg}] - f [I(InK\alpha) - I_{Bg}] \quad (III.2)$$

$$f = [I(InK\beta_{1,3} (n=2)) - I_{Bg}] / [I(InK\alpha) - I_{Bg}] \quad (III.3)$$

onde

- $I_{líq.}(UL\alpha)$  ..... intensidade líquida da linha  $UL\alpha$ ,
- $I(UL\alpha)$  ..... intensidade total da linha  $UL\alpha$  medida na amostra,
- $I_{Bg}$  ..... intensidade da radiação do fundo,
- $f$  ..... razão das intensidades líquidas das linhas  $InK\beta_{1,3}$  e  $InK\alpha$ .

O urânio foi determinado com a utilização da relação das intensidades  $UL\alpha_{líq.} / InK\alpha$ , e os elementos Cu e Zn foram analisados com o uso, respectivamente, da relação  $CuK\alpha / ZnK\alpha$  e  $SnK\alpha / InK\alpha$ .

O método de correção para a superposição das linhas proposto pelos autores ZEMANY (114) e BLANK e HELLER (11) não é adequado, uma vez que a superposição das linhas  $CrK\alpha$  e  $VK\beta_{1,3}$  e  $UL\alpha$  e  $InK\beta_{1,3}$  ( $n=2$ ) não é total. Numa superposição parcial da linha interferente deve-se determinar a contribuição da intensidade da linha interferente na linha a ser medida.

HEIDEL e FASSEL (48) determinaram o teor de escândio em minérios e concentrados de terras raras. Nessas amostras, as linhas  $ErL\beta_2$  ( $n=2$ ) e  $TaL\alpha$  ( $n=2$ ) interferem na linha  $ScK\alpha$ . Os autores mediram as intensidades das linhas  $ErL\beta_2$  ( $n=2$ ) e

TaL $\alpha$  (n=2) na linha ScK $\alpha$  (na posição 2 $\theta$ ) da linha ScK $\alpha$  em amostras puras de érbio e tântalo e determinaram as razões das intensidades ErL $\beta_2$  (n=2) (ScK $\alpha$ ) / ErL $\alpha$  e TaL $\alpha$  (n=2) (ScK $\alpha$ )/TaL $\alpha$  (n=1). Durante a análise, nas amostras suspeitas de conter os elementos tântalo ou érbio, as intensidades das linhas ErL $\alpha$  e TaL $\alpha$  foram medidas. Essas intensidades foram multiplicadas pelo fator de correção da superposição e subtraída da intensidade total da linha ScK $\alpha$  medida na amostra.

Neste caso, a contribuição das intensidades interferentes das linhas ErL $\beta_2$  (n=2) e TaL $\alpha$  (n=2) na linha ScK $\alpha$  foi subtraída corretamente da intensidade total da linha ScK $\alpha$  medida na amostra.

Alguns pesquisadores a partir do trabalho de HEIDEL e FASSEL (48) têm-se utilizado do método de razão das intensidades para a correção da superposição das linhas.

Os elementos traços V, Cr, Ni, Zn, Gd, Sr e Rb foram determinados em rochas de referência G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1 e PCC-1 por FRANZINI e colaboradores (40). A interferência da linha TiK $\beta_{1,3}$  na linha VK $\alpha$  foi corrigida utilizando-se da razão das intensidades TiK $\beta_{1,3}$  (VK $\alpha$ ) / TiK $\alpha$ , determinada em óxido de titânio puro.

LEONI e SAITA (73) na determinação de ítrio e nióbio em rochas de referência, corrigiram a interferência da linha RbK $\beta_{1,3}$  na linha VK $\alpha$  utilizando a razão das intensidades RbK $\beta_{1,3}$  (VK $\alpha$ ) / RbK $\alpha$ . Na determinação de urânio em materiais geológicos, realizada por ROCA e BAYON (92) a interferência da linha SrK $\alpha$  na linha UL $\alpha$  foi eliminada com o uso da razão das intensidades SrK $\alpha$ (UL $\alpha$ ) / SrK $\alpha$ . DIÁS-GUERRA e BAYON (29) determinaram elementos traços em um material simulado de aerossóis (AIR-3). Na determinação de arsênio e cromo, a superposição das linhas PbL $\alpha$  e VK $\beta_{1,3}$  respectivamente nas linhas AsK $\alpha$  e CrK $\alpha$

foi corrigida com a utilização das razões das intensidades  $VK\beta_{1,3} (CrK\alpha)/VK\alpha$  e  $PbLa(AsK\alpha) / PbL\beta_1$ . Na determinação de zircônio em ligas metálicas, SOUZA (103) corrigiu a interferência da linha  $SrK\beta_{1,3}$  na linha  $ZrK\alpha$  com o uso da razão das intensidades  $SrK\beta_{1,3} (ZrK\alpha) / SrK\alpha$ . ROELANDTS (93) determinou os elementos de terras raras La, Ce, Pr e Nd em apatita. A linha  $PrLa$  que tem interferência da linha  $LaL\beta_1$  foi corrigida com a ajuda da razão das intensidades  $LaL\beta_1 (PrLa) / LaLa$ . O autor ainda comparou os limites de detecção desses elementos, quando eles são analisados com a medida da linha  $La$  e  $L\beta_1$ . O resultado mostrou que com a medida das linhas  $La$  o limite de detecção desses elementos é aproximadamente duas vezes inferior àquele determinado pela medida da linha  $L\beta_1$ , mesmo no caso do praseodímio aonde a linha  $PrLa$  é corrigida da interferência da linha  $LaL\beta_1$ .

### III.2.6. Correções Matemáticas

Existem várias formulações matemáticas que são utilizadas para a correção dos efeitos interelementares, principalmente para os efeitos de absorção e intensificação que afetam as medidas das intensidades.

Basicamente, a relação teórica entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento é expressa como :

$$R_A = f(C_A, C_j) \quad (III.4)$$

A intensidade do elemento A,  $R_A$ , é uma função da sua concentração  $C_A$  e da composição da matriz  $C_j$ . Para a determinação de uma concentração desconhecida do elemento A, é necessário o inverso da relação (III.4).

$$C_A = f'(R_A, C_j) \quad (III.5)$$

Baseando nessa relação, onde a concentração do elemento é uma função da sua intensidade e da composição da matriz, vários modelos matemáticos para a correção das intensidades fluorescentes são formulados por diversos autores, que seguem duas linhas principais:

### 1. Método Interativo

- Esse método ajusta as concentrações dos elementos interativamente até que as intensidades medidas experimentalmente e calculadas teoricamente, utilizando os parâmetros fundamentais, concordem dentro de um certo grau de precisão. Nesses métodos são incluídos as formulações matemáticas desenvolvidas por SHERMAN (100, 101) e CRISS e colaboradores (25).

### 2. Método de Coeficiente de Influência (influence coefficient method)

- Esse método consiste em utilizar um ou mais coeficientes para quantificar a influência do elemento  $j$  na linha analítica do elemento  $A$  a ser analisado. Esses coeficientes podem ser determinados com o uso de amostras binárias ou multielementares de composição conhecida utilizando sistema de regressão linear múltipla. Muitos autores como LACHANCE e TRAIL (69), NORRICH e HUTTON (85), LUCAS-TOOTH e PYNE (75), RASBERRY e HEINRICH (90), DE JONGH (28) e PLATBROODS e SIMON (87) propõem diversos algoritmos para determinar esses coeficientes de influência.

Ainda, autores como SHERMAN (100, 101), TERTIAN (108), ROUSSEAU (96, 97) e BROLL (17) propõem a determinação dos coeficientes de influência utilizando as intensidades teóricas calculadas com a ajuda dos parâmetros fundamentais.

Na correção dos efeitos de absorção e intensificação, uma avaliação desses algoritmos foi realizada recentemente

por VREBOS e HELSEN (112, 113) e TERTIAN (106). O resultado da avaliação indica que, entre os diversos algoritmos propostos quando a excitação é realizada por um feixe monocromático, o algoritmo de LACHANCE e TRAIL (69) oferece melhores correções para o efeito de absorção mas é limitado a intervalo de concentração pequeno. Quando a excitação é realizada por um feixe policromático e o efeito de intensificação é considerado, o algoritmo mais complexo como o de LACHANCE e CLAISSE (68) oferece melhores resultados para uma faixa ampla de concentração.

Entre os algoritmos propostos, o de LUCAS -TOOTH e PYNE (75) propõe correção para a superposição de linhas, cuja equação é:

$$C_i = B_i + K_i R_i + \sum_{j=1}^{j=n} K_{ij} R_i R_j + \sum_{g=1}^{g=m} K_{ig} R_g \quad (\text{III.6})$$

onde

- $C_i$  ..... concentração do elemento  $i$  a ser determinada,
- $B_i$  ,  $K_i$  .... coeficientes da curva de calibração do elemento  $i$ , calculados pela regressão linear,
- $R_i$  ..... intensidade da linha analítica do elemento  $i$ ,
- $j$  ..... elemento interferente, para efeitos de absorção e/ou intensificação,
- $n$  ..... número de elementos interferentes,
- $K_{ij}$  ..... constante que representa o efeito do elemento  $j$  no elemento  $i$ ,
- $R_j$  ..... intensidade do elemento interferente  $j$ ,
- $g$  ..... elemento interferente, para o efeito de superposição de linhas,
- $m$  ..... número de elementos, cuja linha superposiciona com a linha do elemento  $i$ ,
- $K_{ig}$  ..... coeficiente de superposição,

$R_g$  ..... intensidade da linha do elemento g, que super<sub>u</sub> posiciona a linha do elemento i.

PLATBROODS e SIMON (87) modifica levemente a formula<sub>u</sub> ção de LUCAS-TOOTH e PYNE (75) referente à correção de super<sub>u</sub> posição das linhas (Equação III.7):

$$C_i = B_i + K_i R_i + \sum_{g=1}^{g=m} K_{ig} C_g \quad (\text{III.7})$$

onde

$C_g$  ..... concentração do elemento g.

SMITH (102) na determinação de terras raras em mona<sub>u</sub> zita utilizou o sistema de regressão linear múltipla para a correção dos efeitos de absorção, intensificação e superposi<sub>u</sub> ção das linhas.

Os autores como LEE e McCONCHIE (71) e PURDUE e WILLIAMS, (89) têm aplicado o sistema de regressão linear m<sub>u</sub> ltipla na determinação dos elementos constituintes e traços em rochas, baseado na formulação de DE JONGH (28) para corrigir todos os efeitos inter-elementares.

O sistema de equação linear é utilizado frequente<sub>u</sub> me<sub>u</sub> te na técnica de fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDXRF) para a correção da interferência espectral, por essa técnica apresentar uma resolução mais baixa do que a técnica de fluorescência de raios-X com dispersão de compri<sub>u</sub> mento de onda (WDXRF).

DOLBY (34) propõe três métodos para solucionar a su<sub>u</sub> perposição das linhas na EDXRF: o método de sistema de equação linear, método de deslocamento do pico e o método de deconvolu<sub>u</sub> ção integral dos picos utilizando a análise de Fourier.

BIRKS e BATT (09) determinaram os teores de Fe, Cu e Zn em aços, com a técnica de EDXRF, utilizando o sistema de

linhas FeK $\alpha$  - CuK $\alpha$  - ZnK $\alpha$ .

Recentemente, KUEKUE e TROEMEL (67) determinaram os elementos de terras raras em amostras tipo filme fino. Todos os elementos lantanídeos foram analisados com a medida das linhas L $\alpha$  e L $\beta_1$ , e a superposição das linhas foi corrigida utilizando sistema de equação linear.

### III.3. EXAME DAS INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

A composição química de uma solução de rejeito radioativo de atividade alta, contendo os produtos de fissão, é relacionada na Tabela III.2. A composição dessa solução é similar a uma solução produzida durante o processamento químico de combustíveis irradiados de um reator de água leve (LWR) com a taxa de queima de 36.000 MWd/t e com um tempo de resfriamento de cerca de 6 anos.

Na determinação dos elementos de terras raras, a superposição das linhas ocorre com certa frequência, devido à relativa complexidade do espectro de emissão L.

Na Tabela III.3 são relacionadas as linhas mais significativas do espectro K e L com suas respectivas intensidades relativas teóricas, que podem interferir nas linhas a serem medidas.

O exame da Tabela III.3, mostra que somente as linhas PrL $\beta_1$ , NdL $\beta_1$ , SmL $\beta_1$ , EuL $\beta_1$  e GdL $\beta_1$  estão livres de interferências espectrais. As demais linhas encontram-se superpostas e a maior interferência ocorre nas linhas EuL $\alpha$  e GdL $\alpha$  que têm superposição, respectivamente das linhas PrL $\beta_2$ , NdL $\beta_3$  e LaLY $_1$  e das linhas NdL $\beta_2$ , CeLY $_1$  e LaLY $_2$ . As linhas L $\alpha$  dos elementos La, Ce, Pr, Nd e Sm encontram-se interferidas, respectivamente

Tabela III.2. Composição Química da Solução de Rejeito Radioativo de Atividade Alta Contendo os Produtos de Fissão

Tipo de Reator ..... LWR  
 Taxa de Queima ..... 36.000 MWd/t  
 Tempo de Resfriamento ..... 6 anos

| <u>Elemento</u> | <u>Concentração<br/>(g/l)</u> | <u>Elemento</u> | <u>Concentração<br/>(g/l)</u> |
|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Ge              | < 0,01                        | Sn              | 0,13                          |
| As              | < 0,01                        | Sb              | 0,032                         |
| Se              | 0,132                         | Te              | 0,132                         |
| Rb              | 0,86                          | Cs              | 6,18                          |
| Sr              | 2,12                          | Ba              | 4,19                          |
| Y               | 1,19                          | La              | 3,22                          |
| Zr              | 9,45                          | Ce              | 6,3                           |
| Nb              | < 0,01                        | Pr              | 3,03                          |
| Mo              | 8,81                          | Nd              | 10,5                          |
| Tc              | 2,13                          | Pm              | 0,08                          |
| Ru              | 5,48                          | Sm              | 2,23                          |
| Rh              | 0,96                          | Eu              | 0,45                          |
| Pd              | 3,6                           | Gd              | 0,34                          |
| Ag              | 0,15                          |                 |                               |
| Cd              | 0,22                          |                 |                               |
| In              | < 0,01                        |                 |                               |



com as linhas  $L\beta_1$  dos elementos Cs, Ba, La, Ce e Nd, uma vez que a superposição entre essas linhas ocorre devido à sua sucessão regular na tabela periódica.

A escolha de uma linha livre de interferência como a linha  $LaL\beta_2$  ou ainda a utilização das linhas  $L\alpha$  de reflexão de segunda ordem para a medida das intensidades, não se mostra favorável pela grande perda da intensidade.

A utilização do método gráfico não se mostra adequado, por exigir uma série de curvas de calibração do elemento puro. Mas, a maior inconveniência do método é a variação nas intensidades do pico e da radiação de fundo provocada pela mudança de composição entre uma solução pura (amostra de referência) e uma solução complexa (amostra).

O método de padrão interno é particularmente desejável quando é requerida a determinação de um ou poucos elementos numa mistura. A condição para a escolha de um elemento como padrão interno, é que esse elemento seja afetado similarmente pelos componentes associados como o é o elemento a ser analisado. Numa determinação multielementar, torna-se difícil, a escolha de um elemento que satisfaça essa condição para todos os elementos simultaneamente. A correção de superposição das linhas de magnitudes diferentes conduz a uma necessidade de adicionar vários elementos como padrões internos. Isso não é desejável, uma vez que a análise do espectro torna-se mais complexa.

Neste trabalho, foi escolhido o método de razão das intensidades para a correção da superposição das linhas. A vantagem consiste na medida das radiações  $L\alpha$  de intensidade maior, principalmente para aqueles elementos presentes em concentrações baixas. Na literatura esse método é aplicado para a correção da superposição de uma linha interferente.

Neste trabalho, uma correção envolvendo duas ou mais linhas superpostas torna-se necessária para a determinação dos produtos de fissão.

#### III.4. SELEÇÃO DAS LINHAS ANALÍTICAS

A resolução espectral é a medida do grau de separação de duas linhas adjacentes de comprimento de onda  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$ . Duas linhas são consideradas suficientemente resolvidas quando elas são separadas pela suas meias-larguras. Essa separação depende do poder de dispersão do cristal analisador utilizado, aonde o seu valor numérico é deduzido pela derivação da Lei de Bragg:

$$\Delta\lambda = 2d \cos \theta \Delta \theta \quad (\text{III.8})$$

onde

$\Delta\theta$  ..... define a abertura angular em cujos extremos a intensidade da linha decresce para a metade do seu valor máximo.

Esse critério foi adotado para eliminar algumas das possíveis linhas interferentes mostradas na Tabela III.3. Ainda, as linhas  $\text{CeL}\ell$  e  $\text{PrL}\ell$  que interferem respectivamente nas linhas  $\text{CsL}\alpha$  e  $\text{BaL}\alpha$  foram desprezadas devido às intensidades relativas teóricas baixas.

Na Tabela III.4 são relacionadas as linhas selecionadas para a medida das intensidades fluorescentes, juntamente com as linhas interferentes e seus respectivos comprimentos de onda.

#### III.5. CORREÇÃO DA INTERFERÊNCIA ESPECTRAL. MÉTODO DE RAZÃO DAS INTENSIDADES - SEQUENCIAL

A medida das intensidades das linhas  $\text{K}\alpha$  e  $\text{L}\alpha$  foi

Tabela III.4. Linhas Analíticas Seleccionadas para a Medida das Intensidades Fluorescentes e Linhas Interferentes

| <u>Elemento</u> | Linha analítica          |        |                          |        |
|-----------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|
|                 | <u>a ser medida (nm)</u> |        | <u>interferente (nm)</u> |        |
| Y               | YK $\alpha$              | 0,0829 | RbK $\beta_{1,3}$        | 0,0829 |
| Zr              | ZrK $\alpha$             | 0,0786 | SrK $\beta_{1,3}$        | 0,0783 |
| Mo              | MoK $\alpha$             | 0,0709 | ZrK $\beta_{1,3}$        | 0,0702 |
| La              | LaL $\alpha$             | 0,2666 | CsL $\beta_1$            | 0,2683 |
| Ce'             | CeL $\alpha$             | 0,2561 | BaL $\beta_1$            | 0,2568 |
| Pr              | PrL $\alpha$             | 0,2463 | LaL $\beta_1$            | 0,2459 |
| Nd              | NdL $\alpha$             | 0,2370 | CeL $\beta_1$            | 0,2356 |
| Sm              | SmL $\alpha$             | 0,2199 | CeL $\beta_2$            | 0,2209 |
|                 |                          |        | NdL $\beta_1$            | 0,2167 |
| Eu              | EuL $\alpha$             | 0,2121 | NdL $\beta_3$            | 0,2126 |
|                 |                          |        | PrL $\beta_2$            | 0,2119 |
| Gd              | GdL $\alpha$             | 0,2047 | NdL $\beta_2$            | 0,2035 |
|                 |                          |        | LaLY $_2$                | 0,2046 |
|                 |                          |        | CeLY $_1$                | 0,2048 |

escolhida para a determinação dos produtos de fissão; e o método de razão das intensidades foi adotado para a correção da superposição das linhas.

A interferência espectral dos elementos de terras raras ocorre devido a sua sucessão regular na tabela periódica. Portanto, para obter uma intensidade desejada é necessário introduzir uma correção sequencial das intensidades. Por exemplo, na determinação de samário, a linha  $\text{SmLa}$  tem interferência das linhas  $\text{NdL}\beta_1$  e  $\text{CeL}\beta_2$ . Como pode ser visto na Figura III.1, a intensidade da linha  $\text{BaLa}$  medida na amostra é utilizada para corrigir a interferência da linha  $\text{BaL}\beta_1$  na linha  $\text{CeLa}$ . Com o uso da intensidade corrigida da linha  $\text{CeLa}$ , a superposição da linha  $\text{CeL}\beta_1$  na linha  $\text{NdLa}$  é corrigida. Finalmente, a intensidade corrigida da linha  $\text{SmLa}$  é obtida com a ajuda das intensidades corrigidas das linhas  $\text{NdLa}$  e  $\text{CeLa}$ .

Figura III.1. Correção Sequencial das Intensidades para a Obtenção da Intensidade Corrigida da Linha  $\text{SmLa}$

$$\begin{array}{r}
 I_{\text{CeLa corr.}} \\
 \downarrow \\
 I_{\text{SmLa corr.}} + \text{SmLa} + \text{NdL}\beta_1 + \text{CeL}\beta_2 \\
 \uparrow \\
 I_{\text{NdLa corr.}} \\
 \uparrow \\
 \text{NdLa} + \text{CeL}\beta_1 \\
 \uparrow \\
 I_{\text{CeLa corr.}} \\
 \uparrow \\
 \text{CeLa} + \text{BaL}\beta_1 \\
 \uparrow \\
 I_{\text{BaLa medida}}
 \end{array}$$

A equação (III.9) mostra detalhadamente a obtenção da intensidade corrigida da linha  $YK\alpha$  que tem interferência espectral da linha  $RbK\beta_{1,3}$ .

Ítrio

$$I_{YK\alpha \text{ corr.}} = \frac{I_{(YK\alpha + RbK\beta_{1,3})} - RI [RbK\beta_{1,3} (YK\alpha) / RbK\alpha]}{I_{RbK\alpha}} \quad (III.9)$$

onde

- $I_{YK\alpha \text{ corr.}}$  ..... intensidade corrigida da linha  $YK\alpha$ ,
- $I_{(YK\alpha + RbK\beta_{1,3})}$  ..... intensidade total (intensidade da linha  $YK\alpha$  mais a fração interferente da intensidade da linha  $RbK\beta_{1,3}$  na linha  $YK\alpha$ ) medida na amostra,
- $RI [RbK\beta_{1,3} (YK\alpha) / RbK\alpha]$ . razão das intensidades da linha  $RbK\beta_{1,3}$  (na linha  $YK\alpha$ ) e da  $RbK\alpha$  determinada numa solução pura de rubídio,
- $I_{RbK\alpha}$  ..... intensidade da linha  $RbK\alpha$  medida na amostra.

A seguir, são relacionadas as equações utilizadas para a correção da superposição das linhas para os elementos Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd.

Zircônio

$$I_{ZrK\alpha \text{ corr.}} = \frac{I_{(ZrK\alpha + SrK\beta_{1,3})} - RI [SrK\beta_{1,3} (ZrK\alpha) / SrK\alpha]}{I_{SrK\alpha}} \quad (III.10)$$

Molibdênio

$$I_{MoK\alpha \text{ corr.}} = \frac{I_{(MoK\alpha + ZrK\beta_{1,3})} - RI [ZrK\beta_{1,3} (MoK\alpha) / ZrK\alpha]}{I_{ZrK\alpha \text{ corr.}}} \quad (III.11)$$

### Lantânio

$$I_{\text{LaLa corr.}} = \frac{I_{(\text{LaLa} + \text{CsL}\beta_1)}}{I_{\text{CsLa}}} - \text{RI} [\text{CsL}\beta_1 (\text{LaLa}) / \text{CsLa}] . \quad (\text{III.12})$$

### Cério

$$I_{\text{CeLa corr.}} = \frac{I_{(\text{CeLa} + \text{BaL}\beta_1)}}{I_{\text{BaLa}}} - \text{RI} [\text{BaL}\beta_1 (\text{CeLa}) / \text{BaLa}] . \quad (\text{III.13})$$

### Praseodímio

$$I_{\text{PrLa corr.}} = \frac{I_{(\text{PrLa} + \text{LaL}\beta_1)}}{I_{\text{LaLa corr.}}} - \text{RI} [\text{LaL}\beta_1 (\text{PrLa}) / \text{LaLa}] . \quad (\text{III.14})$$

### Neodímio

$$I_{\text{NdLa corr.}} = \frac{I_{(\text{NdLa} + \text{CeL}\beta_1)}}{I_{\text{CeLa corr.}}} - \text{RI} [\text{CeL}\beta_1 (\text{NdLa}) / \text{CeLa}] . \quad (\text{III.15})$$

### Samário

$$I_{\text{SmLa corr.}} = \frac{I_{(\text{SmLa} + \text{NdL}\beta_1 + \text{CeL}\beta_2)}}{I_{\text{NdLa corr.}}} - \text{RI} [\text{NdL}\beta_1 (\text{SmLa}) / \text{NdLa}] \\ - \text{RI} [\text{CeL}\beta_2 (\text{SmLa}) / \text{CeLa}] \cdot I_{\text{CeLa corr.}} . \quad (\text{III.16})$$

### Európio

$$I_{\text{EuLa corr.}} = \frac{I_{(\text{EuLa} + \text{PrL}\beta_2 + \text{NdL}\beta_3)}}{I_{\text{PrLa corr.}}} - \text{RI} [\text{PrL}\beta_2 (\text{EuLa}) / \text{PrLa}] \\ - \text{RI} [\text{NdL}\beta_3 (\text{EuLa}) / \text{NdLa}] \cdot I_{\text{NdLa corr.}} . \quad (\text{III.17})$$

## Gadolinio

$$\begin{aligned} I_{\text{GdLa corr.}} = & I_{(\text{GdLa} + \text{NdL}\beta_2 + \text{LaLY}_2 + \text{CeLY}_1)} - RI [\text{NdL}\beta_2 \quad ( \\ & (\text{GdLa}) / \text{NdLa}] \cdot I_{\text{NdLa corr.}} - RI [\text{LaLY}_2 (\text{GdLa}) / \\ & \text{LaLa}] \cdot I_{\text{LaLa corr.}} - RI [\text{CeLY}_1 (\text{GdLa}) / \text{CeLa}] \cdot \\ & I_{\text{CeLa corr.}} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1. GERAL

#### IV.1.1. Equipamento

Foram utilizados os espectrômetros de raios-X sequencial automático da Siemens modelo SRS-1 e o espectrômetro sequencial semi-automático com gerador Geigerflex da Rigaku Denki Co.

#### IV.1.2. Reagentes

As soluções simuladas inativas de rejeito radioativo de atividade alta, contendo os produtos de fissão, e as soluções de referência foram preparadas utilizando os compostos na forma de nitratos ou óxidos extra-puro da Merck. Outros reagentes como ácidos ou sais utilizados foram também da Merck de grau analítico.

#### IV.1.3. Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas em camada fina utilizando-se do filtro millipore, tipo SSWP 04700 (filtro de membrana de cloreto de polivinil de 0,06  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro com 47 mm de diâmetro) como material de suporte.

No caso das amostras líquidas depositadas em papel de filtro ou filtro de membrana a distribuição dos elementos em direções axiais ou radiais (efeito cromatográfico) pode afetar a exatidão dos resultados. O emprego de filtro millipore assegura uma distribuição radial mais homogênea dos elementos na superfície do que o papel de filtro tipo Whatman. Ainda, esse filtro não apresenta uma distribuição axial significativa.

Na determinação do volume a ser depositado no filtro millipore, foram utilizadas alíquotas de 10, 20, 50, 100 e 200  $\mu\text{l}$  de uma solução pura de bário (1g/l) que foram depositadas no centro do filtro. E, as intensidades das linhas  $\text{BaL}\alpha$  e  $\text{BaL}\beta_1$  foram medidas.

Na Figura IV.1 pode-se verificar o efeito do volume depositado nos filtros analisando as intensidades líquidas das linhas  $\text{BaL}\alpha$  e  $\text{BaL}\beta_1$ . As intensidades aumentam com o aumento do volume depositado até o volume de 50  $\mu\text{l}$ , e a partir desse volume as intensidades permanecem constantes dentro das flutuações das contagens estatísticas. Isto significa que a partir do volume de 50  $\mu\text{l}$  ocorre uma distribuição homogênea do líquido depositado na área total do filtro. Portanto, a concentração do elemento por unidade de área ( $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ) permanece constante para os volumes depositados maiores que 50  $\mu\text{l}$ . A utilização de um volume de 10 ou 20  $\mu\text{l}$  não é desejável pela perda de intensidade, e o uso de volumes maiores que 50  $\mu\text{l}$  não é vantajoso uma vez que não se verifica nenhum ganho na intensidade com o aumento do volume depositado. Portanto, o volume ideal a ser depositado no filtro para a preparação das amostras em camada fina é da ordem de 50  $\mu\text{l}$ .

Ainda, para assegurar que a distribuição radial dos elementos não afete as medidas das intensidades, o volume de 50  $\mu\text{l}$  foi depositado no filtro millipore de 20 mm de diâmetro, cuja área é igual à área de irradiação do feixe primário de raios-X.

Na preparação das amostras, o seguinte procedimento foi desenvolvido. Sobre um filme de mylar de 5  $\mu\text{m}$  espessura e 75 mm de largura estendido sobre um suporte adequado, é colocada uma fita adesiva de duas faces de 20 mm de largura e 20 mm de comprimento a cada 75 mm. Sobre essa fita adesiva é

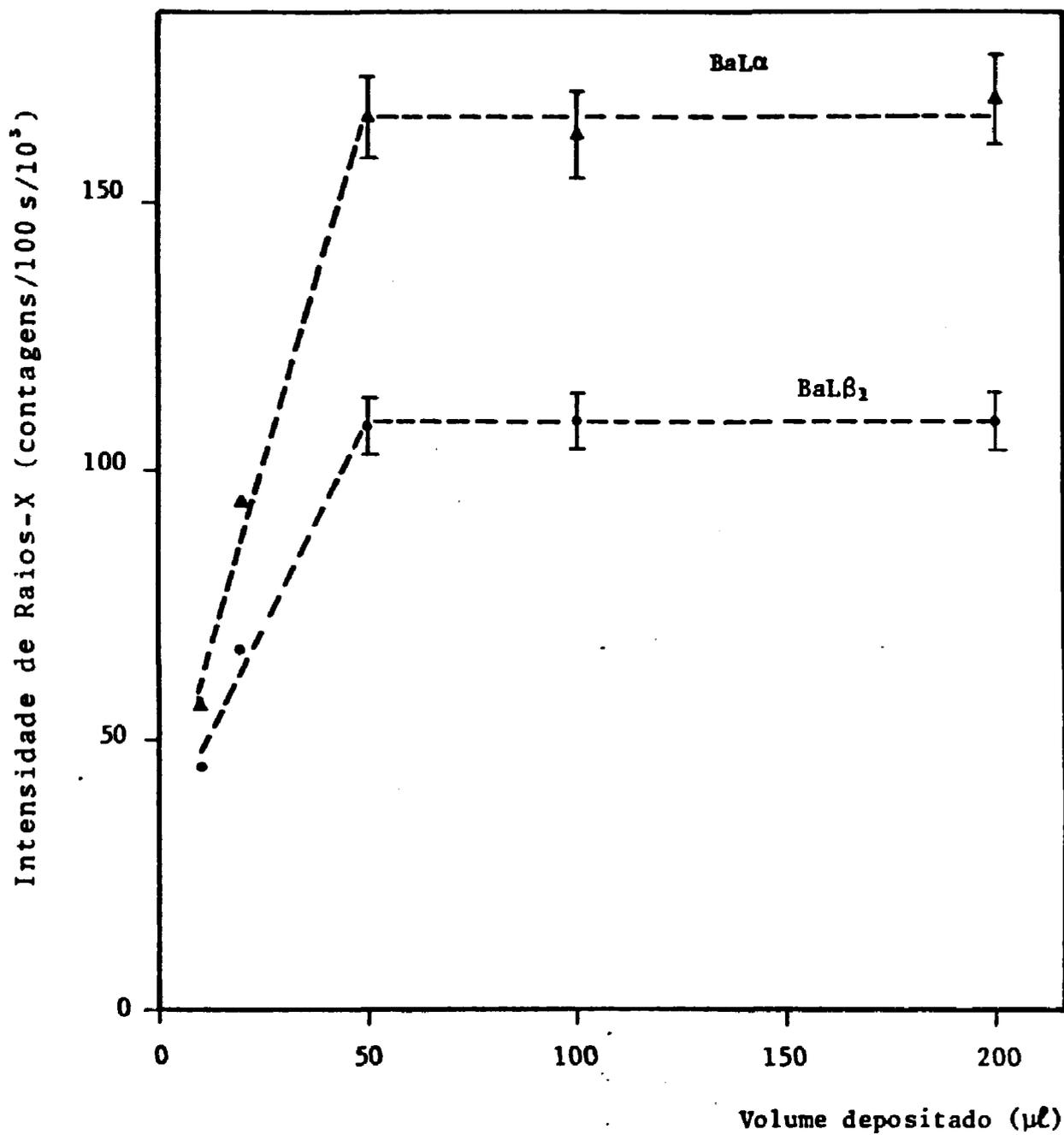


Figura IV.1. Efeito do volume depositado no filtro millipore na intensidade fluorescente

colocado o filtro millipore (20 mm de diâmetro), aonde é depositada a solução. As amostras preparadas dessa forma, são levadas para uma câmpnula de lucite com circulação de ar à temperatura ambiente ou para uma estufa a baixa temperatura ( $\sim 30^{\circ}\text{C}$ ) para a secagem da solução. Uma secagem da solução a uma temperatura superior a  $50^{\circ}\text{C}$ , danifica o filtro, tornando-o com superfície rugosa. Uma vez seca a solução, as amostras são cobertas com outro filme de mylar (Figura IV.2). Então, as amostras são cortadas numa dimensão de 75 mm de comprimento e 75 mm de largura e devidamente identificadas com uma etiqueta de papel. As amostras assim preparadas são levadas diretamente ao espectrômetro de raios-X para a medida das intensidades.

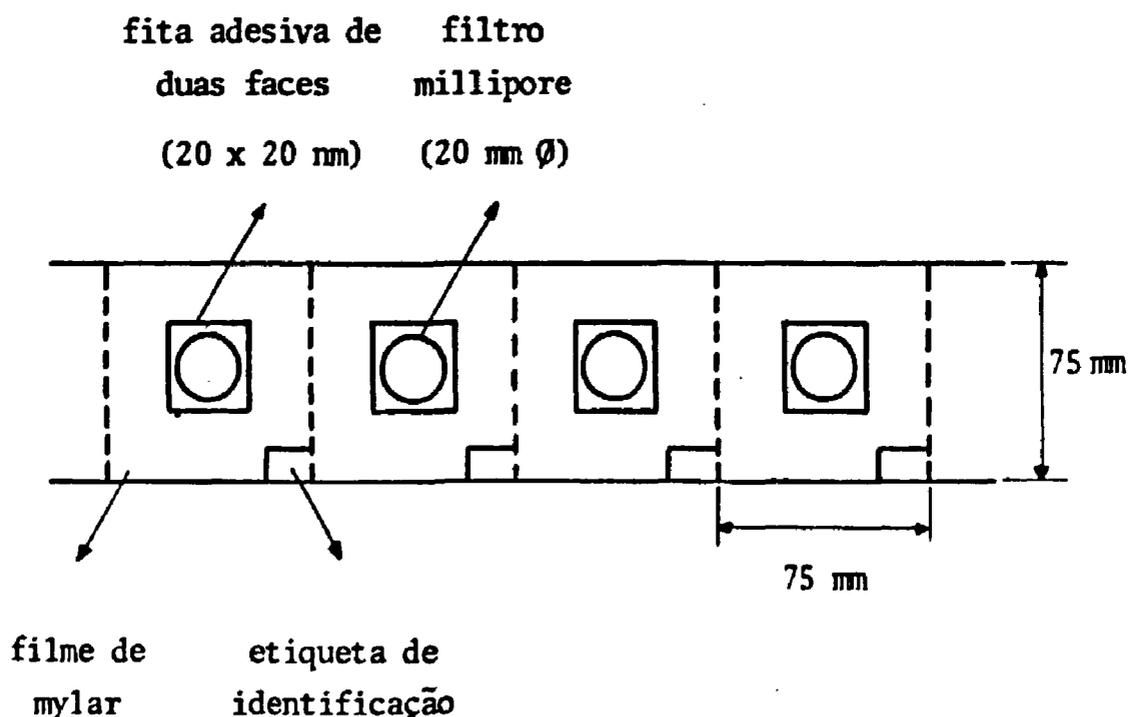


Figura IV.2. Preparação das amostras em camada fina

## IV.2. DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM SOLUÇÃO SIMULADA INATIVA DE REJEITO RADIOATIVO DE ATIVIDADE ALTA

### IV.2.1. Preparação das Amostras Simuladas Inativas de Rejeito Radioativo de Atividade Alta

Uma solução simulada inativa de rejeito radioativo de atividade alta, contendo os produtos de fissão, denominada SLWR, foi preparada pelo pessoal do laboratório de ICT / KFA (Institut fuer Chemische und Technologie-Kernforschungsanlage Juelich, RFA). Essa solução foi preparada com a adição dos elementos na forma de nitratos ou óxidos em ácido nítrico 5N, exceto para o molibdênio, que foi adicionado o molibdato de amônio. A composição química dessa solução é relacionada na Tabela IV.1. Os elementos Ge, As, Nb e In não foram adicionados por possuírem um rendimento de fissão baixo ( $< 0,01$  g/ℓ). Os elementos Tc e Pm não foram adicionados por serem radioativos. O manganês foi colocado no lugar de tecnécio, para simular o comportamento desse elemento na solução inativa.

Uma solução denominada SETR foi preparada contendo os elementos césio, bário e os elementos de terras raras em ácido nítrico 3 N, cuja composição também é relacionada na Tabela IV.1.

#### IV.2.1.1. Análise Qualitativa da Solução Simulada

Após um período de repouso ( $\sim 6$  meses), a solução SLWR apresentava uma pequena quantidade de precipitado. Uma análise qualitativa foi realizada no precipitado e na solução por fluorescência de raios-X, aonde o resultado da análise é relacionado na Tabela IV.2.

Os elementos Se, Sr, Zr, Mo, Te, Cs e Ba encontram-se distribuídos nas duas fases (solução e precipitado). Os

Tabela IV.1. Composição Química das Soluções Simuladas Inativas de Rejeito Radioativo de Atividade Alta

| Composto adicionado<br>( $\text{Me}_x(\text{NO}_3)_n \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ou<br>$\text{Me}_x\text{O}_y \cdot b\text{H}_2\text{O}$ ) | Concentração dos elementos<br>(g/L) |                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                                                                           | SLWR<br>( $\text{HNO}_3$ , 5 N)     | SETR<br>( $\text{HNO}_3$ , 3 N) |
| $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                                                                       | 1,18                                |                                 |
| $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                                                        | 0,134                               |                                 |
| $\text{RbNO}_3$                                                                                                                           | 0,87                                |                                 |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$                                                                                                                | 2,12                                |                                 |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                                       | 1,19                                |                                 |
| $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 9,33                                |                                 |
| $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                                      | 8,81                                |                                 |
| $\text{RuO}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2$                                                                                                  | 5,49                                |                                 |
| $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$                                                                                                                | 0,96                                |                                 |
| $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$                                                                                                                | 3,6                                 |                                 |
| $\text{AgNO}_3$                                                                                                                           | 0,15                                |                                 |
| $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 0,22                                |                                 |
| $\text{SnO}$                                                                                                                              | 0,13                                |                                 |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$                                                                                                                   | 0,032                               |                                 |
| $\text{R}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                                                        | 1,42                                |                                 |
| $\text{CsNO}_3$                                                                                                                           | 6,18                                | 6,188                           |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$                                                                                                                | 4,19                                | 1,978                           |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 3,22                                | 2,900                           |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 6,3                                 | 5,610                           |
| $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 3,03                                | 3,040                           |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 10,5                                | 9,947                           |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 2,23                                | 2,646                           |
| $\text{Eu}_2\text{O}_3$                                                                                                                   | 0,45                                | 0,394                           |
| $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                      | 0,34                                | 0,400                           |

**Tabela IV.2. Análise Qualitativa da Amostra SLNR por Fluorescência de Raios-X**

| <u>Elemento</u> | <u>Precipitado</u> | <u>Solução</u> |
|-----------------|--------------------|----------------|
| Mn              | nd                 | M              |
| Se              | m                  | M              |
| Rb              | nd                 | M              |
| Sr              | m                  | M              |
| Y               | nd                 | M              |
| Zr              | m                  | M              |
| Mo              | m                  | M              |
| Ru              | nd                 | M              |
| Rh              | nd                 | M              |
| Pd              | nd                 | M              |
| Ag              | M                  | nd             |
| Cd              | nd                 | M              |
| Sn              | M                  | nd             |
| Sb              | M                  | nd             |
| Te              | m                  | M              |
| Cs              | m                  | M              |
| Ba              | M                  | m              |
| La              | nd                 | M              |
| Ce              | nd                 | M              |
| Pr              | nd                 | M              |
| Nd              | nd                 | M              |
| Sm              | nd                 | M              |
| Eu              | nd                 | M              |
| Gd              | nd                 | M              |

nd - não detetado

m - presente em menor quantidade

M - presente em maior quantidade

elementos Se, Sr, Zr, Mo, Te e Cs estão presentes no precipitado em pequenas quantidades, ao passo que o Ba encontra-se presente em maior quantidade no precipitado do que na solução. Os elementos Ag, Sn e Sb encontram-se totalmente presentes no precipitado e os demais elementos encontram-se presentes na solução.

A presença dos elementos Se, Zr, Mo, Sn, Sb, Te e Ba no precipitado pode ser explicada pela solubilidade baixa dos compostos utilizados ( $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $SnO$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$  e  $Ba(NO_3)_2$  em meio ácido, na preparação da amostra. A presença dos elementos Sr e Cs no precipitado, não pode ser explicado pelo produto de solubilidade dos compostos  $Sr(NO_3)_2$  e  $CsNO_3$ . O  $AgNO_3$  apresenta uma solubilidade alta no meio aquoso, mas o íon  $Ag^+$  é facilmente reduzido pelo espectro visível, de forma que, a sua presença é observada totalmente no precipitado.

#### IV.2.2. Preparação das Amostras de Referência

Os compostos na forma de nitratos ou óxidos extra-puro da Merck, foram secos em dessecador contendo pentóxido de fósforo ( $P_4O_{10}$ ) por 48 horas.

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos compostos acima citados.

Na determinação dos produtos de fissão, foram preparadas duas séries de amostras de referência; uma contendo os elementos Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd e Te (série A) e outra contendo os elementos Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd (série B). Para cada série da amostra foram preparadas cinco amostras de referência com diferentes concentrações de cada elemento. Essas amostras foram preparadas em ácido

nítrico 3 N, para assegurar a manutenção, principalmente dos elementos como Ba e Mo, em solução. Na Tabela IV.3 são relacionadas as concentrações dos elementos na preparação das amostras de referência.

#### IV.2.3. Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

A medida das linhas características do espectro K dos elementos foi realizada com o detetor de cintilação e as amostras foram mantidas em vácuo ( $\sim 0,15$  atmosfera). As linhas de emissão do espectro L foram medidas com o detetor proporcional com fluxo de gás (Ar - CH<sub>4</sub>) e as amostras mantidas sob a atmosfera de hélio ou em vácuo.

A intensidade líquida da linha característica foi obtida pela dedução da intensidade da radiação de fundo da intensidade total medida na posição do pico. Geralmente, determina-se duas posições ( $2\theta$ ), uma à direita e outra à esquerda do pico, para a medida da radiação de fundo, e a intensidade na posição do pico é determinada por meio de uma interpolação linear.

Na determinação dos produtos de fissão nas amostras simuladas de rejeito radioativo, as posições para a medida da radiação de fundo foram escolhidas, nas regiões livres de interferências espectrais. A intensidade da radiação de fundo na linha característica foi determinada, por meio de uma interpolação linear, sempre entre as duas posições mais próximas da radiação de fundo em relação à linha característica.

Nas tabelas IV.4 e IV.5 constam as condições experimentais estabelecidas nos espectrômetros de raios-X, bem como as posições de ângulo de Bragg, determinadas experimentalmente,

Tabela IV.3. Composição das Amostras de Referência

| <u>Elemento</u> | <u>Concentração (g/l)</u> |            |            |            |            |
|-----------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                 | <u>P-1</u>                | <u>P-2</u> | <u>P-3</u> | <u>P-4</u> | <u>P-5</u> |
| <b>Série A</b>  |                           |            |            |            |            |
| Se              | 0,060                     | 0,120      | 0,360      | 0,240      | 0,600      |
| Rb              | 0,960                     | 1,200      | 0,240      | 0,480      | 0,720      |
| Sr              | 1,800                     | 2,400      | 3,000      | 0,600      | 1,200      |
| Y               | 0,720                     | 1,080      | 1,440      | 1,800      | 0,360      |
| Zr              | 12,002                    | 6,002      | 4,800      | 3,600      | 2,400      |
| Mo              | 13,621                    | 2,725      | 5,450      | 8,174      | 10,900     |
| Ru              | 5,496                     | 8,026      | 6,002      | 4,041      | 2,054      |
| Rh              | 2,198                     | 2,747      | 0,549      | 1,099      | 1,648      |
| Pd              | 0,751                     | 1,505      | 2,257      | 3,009      | 3,761      |
| Te              | 0,400                     | 0,800      | 1,200      | 1,600      | 2,000      |
| <b>Série B</b>  |                           |            |            |            |            |
| Cd              | 0,350                     | 0,280      | 0,210      | 0,140      | 0,070      |
| Cs              | 10,000                    | 8,000      | 6,000      | 4,000      | 2,000      |
| Ba              | 0,128                     | 0,253      | 0,498      | 0,993      | 1,981      |
| La              | 1,000                     | 2,000      | 3,000      | 4,000      | 5,000      |
| Ce              | 2,000                     | 4,000      | 6,000      | 8,000      | 10,000     |
| Pr              | 5,000                     | 4,000      | 3,000      | 2,000      | 1,000      |
| Nd              | 3,000                     | 6,000      | 9,000      | 12,000     | 15,000     |
| Sm              | 4,000                     | 3,200      | 2,400      | 1,600      | 0,800      |
| Eu              | 0,150                     | 0,750      | 0,600      | 0,300      | 0,450      |
| Gd              | 0,100                     | 0,200      | 0,300      | 0,400      | 0,500      |

Tabela IV.4. Condições Experimentais Estabelecidas para a Medida das Radiações Características e Radiação de Fundo

Espectrômetro de Raios-X: Siemens, Modelo SRS-1  
 Tubo de Raios-X : Cr (50mA, 50 kV)  
 Colimador : 150  $\mu$ m  
 Tempo de Contagem : 400 s

| Elemento | Radiação          |        | Cristal analisador | Ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) ( $^{\circ}$ ) |                   |        |
|----------|-------------------|--------|--------------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|
|          | caract.           | (nm)   |                    | pico                                         | radiação de fundo |        |
| Se       | SeK $\alpha$      | 0,1105 | LiF(220)           | 45,786                                       | 31,000            | 47,500 |
| Rb       | RbK $\alpha$      | 0,0925 | LiF(220)           | 38,066                                       | 31,000            | 47,500 |
|          | RbK $\beta_{1,3}$ | 0,0829 | LiF(220)           | 33,946                                       | 31,000            | 47,500 |
| Sr       | SrK $\alpha$      | 0,0875 | LiF(220)           | 35,928                                       | 31,000            | 47,500 |
|          | SrK $\beta_{1,3}$ | 0,0783 | LiF(220)           | 32,030                                       | 31,000            | 47,500 |
| Y        | YK $\alpha$       | 0,0829 | LiF(220)           | 33,960                                       | 31,000            | 47,500 |
| Zr       | ZrK $\alpha$      | 0,0786 | LiF(220)           | 32,160                                       | 31,000            | 47,500 |
|          | ZrK $\beta_{1,3}$ | 0,0702 | LiF(220)           | 28,648                                       | 24,500            | 31,000 |
| Mo       | MoK $\alpha$      | 0,0709 | LiF(220)           | 28,972                                       | 24,500            | 31,000 |
| Ru       | RuK $\alpha$      | 0,0643 | LiF(220)           | 26,246                                       | 24,500            | 31,000 |
| Rh       | RhK $\alpha$      | 0,0613 | LiF(220)           | 25,016                                       | 24,500            | 31,000 |
| Pd       | PdK $\alpha$      | 0,0583 | LiF(220)           | 23,868                                       | 17,500            | 24,500 |
| Te       | TeK $\alpha$      | 0,0451 | LiF(220)           | 18,378                                       | 17,500            | 24,500 |
| Cd       | CdL $\alpha$      | 0,3956 | PET(002)           | 53,731                                       | -                 | 54,500 |
| Cs       | CsL $\alpha$      | 0,2892 | PET(002)           | 38,537                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | CsL $\beta_1$     | 0,2683 | PET(002)           | 35,644                                       | 29,500            | 39,300 |
| Ba       | BaL $\alpha$      | 0,2776 | PET(002)           | 36,925                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | BaL $\beta_1$     | 0,2568 | PET(002)           | 34,054                                       | 29,500            | 39,300 |
| La       | LaL $\alpha$      | 0,2666 | PET(002)           | 35,393                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | LaL $\beta_1$     | 0,2459 | PET(002)           | 32,555                                       | 29,500            | 39,300 |
| Ce       | CeL $\alpha$      | 0,2561 | PET(002)           | 33,968                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | CeL $\beta_1$     | 0,2356 | PET(002)           | 31,132                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | CeL $\beta_2$     | 0,2209 | PET(002)           | 29,156                                       | 26,600            | 29,500 |
| Pr       | PrL $\alpha$      | 0,2463 | PET(002)           | 32,624                                       | 29,500            | 39,300 |
| Nd       | NdL $\alpha$      | 0,2370 | PET(002)           | 31,362                                       | 29,500            | 39,300 |
|          | NdL $\beta_1$     | 0,2167 | PET(002)           | 28,599                                       | 26,600            | 29,500 |
| Sm       | SmL $\alpha$      | 0,2199 | PET(002)           | 29,041                                       | 26,600            | 29,500 |
| Eu       | EuL $\beta_1$     | 0,2121 | PET(002)           | 25,290                                       | 24,000            | 26,600 |
| Gd       | GdL $\alpha$      | 0,2047 | PET(002)           | 26,875                                       | 26,600            | 29,500 |

Tabela IV.5. Condições Experimentais Estabelecidas para a Medida das Radiações Características e Radiação de Fundo

Espectrômetro de Raios-X: Rigaku Denki Co.  
 Tubo de Raios-X : Rh (50 mA, 50 kV)  
 Colimador : 150  $\mu$ m  
 Cristal Analisador : Ge (111)

| Elemento | Rad. caract.   | Tempo de cont. (s) | Ângulo de Bragg (2 $\theta$ ) ( $^{\circ}$ ) |                   |       |
|----------|----------------|--------------------|----------------------------------------------|-------------------|-------|
|          |                |                    | Pico                                         | Radiação de fundo |       |
| Cs       | CsL $\alpha$   | 40                 | 52,33                                        | 51,20             | 58,00 |
|          | CsL $\beta_1$  | 40                 | 48,27                                        | 43,50             | 49,40 |
|          | CsL $\beta_3$  | 40                 | 47,22                                        | 43,50             | 49,40 |
| Ba       | BaL $\alpha$   | 40                 | 50,05                                        | 49,40             | 51,20 |
|          | BaL $\beta_1$  | 40                 | 46,05                                        | 43,50             | 49,40 |
| La       | LaL $\alpha$   | 40                 | 47,93                                        | 43,50             | 49,40 |
|          | LaL $\beta_1$  | 40                 | 43,98                                        | 43,50             | 49,40 |
|          | LaL $\gamma_2$ | 80                 | 36,23                                        | 35,10             | 36,90 |
| Ce       | CeL $\alpha$   | 40                 | 45,94                                        | 43,50             | 49,50 |
|          | CeL $\beta_1$  | 40                 | 42,04                                        | 40,75             | 43,50 |
|          | CeL $\beta_2$  | 40                 | 39,27                                        | 38,90             | 40,75 |
|          | CeL $\gamma_1$ | 80                 | 36,31                                        | 35,10             | 36,90 |
| Pr       | PrL $\alpha$   | 40                 | 44,07                                        | 43,50             | 49,40 |
|          | PrL $\beta_1$  | 40                 | 40,22                                        | 38,90             | 40,75 |
|          | PrL $\beta_2$  | 80                 | 37,61                                        | 36,90             | 38,90 |
| Nd       | NdL $\alpha$   | 40                 | 42,35                                        | 40,75             | 43,50 |
|          | NdL $\beta_1$  | 40                 | 38,51                                        | 38,20             | 38,90 |
|          | NdL $\beta_3$  | 80                 | 37,77                                        | 36,90             | 38,20 |
|          | NdL $\beta_2$  | 80                 | 36,07                                        | 35,10             | 36,90 |
| Sm       | SmL $\alpha$   | 40                 | 39,12                                        | 38,90             | 40,75 |
|          | SmL $\beta_1$  | 40                 | 35,38                                        | 35,10             | 36,90 |
| Eu       | EuL $\alpha$   | 80                 | 37,66                                        | 36,90             | 38,20 |
|          | EuL $\beta_1$  | 80                 | 33,96                                        | 31,40             | 35,10 |
| Gd       | GdL $\alpha$   | 80                 | 36,28                                        | 35,10             | 36,90 |
|          | GdL $\beta_1$  | 80                 | 32,60                                        | 31,40             | 35,10 |

para a medida das intensidades das radiações características e radiações de fundo.

#### IV.2.4. Estudo das Interferências Espectrais

##### IV.2.4.1. Influência da Variação da Concentração do Elemento Interferente na Determinação do Valor da Razão das Intensidades

Os pesquisadores GALSON e colaboradores (41), MANERVAL e LOWELL (78), CHANDOLA (23) e KUADA (66) têm estudado o efeito da concentração do elemento interferente na medida da intensidade da linha analítica do elemento de interesse. Esses pesquisadores, em sistemas isolados, determinaram uma concentração limite do elemento interferente, para uma concentração fixa do elemento de interesse. Por exemplo, GALSON e colaboradores determinaram que para a medida da linha  $UL\alpha$  em rochas, um teor de até 1000 ppm de Sr e algumas centenas de ppm de Rb não interferem na medida da linha  $UL\alpha$ . KUADA em amostras sintéticas, determinou a concentração limite do elemento interferente para os elementos de terras raras. Por exemplo, o autor determinou que a medida da linha  $NdL\alpha$  não é afetada pela linha  $CeL\beta_1$  até uma concentração de cério de 9,98 g/l, utilizando-se de um cristal analisador  $LiF(200)$ .

O pico difratado de uma linha de emissão de fluorescência de raios-X sofre um alargamento na base do pico ( $2\theta$ ) com o aumento da concentração. Na Figura IV.3, têm-se os espectros correspondentes à linha  $CsL\beta_1$ , onde a concentração de césio foi de 3,0; 6,0 e 12,0 g/l e a concentração de lantânio, cujo espectro corresponde a linha  $LaL\alpha$  é de 3,0 g/l. Pode-se verificar que a resolução da linha  $CsL\beta_1$  não varia como aumento da concentração (Resolução da linha = altura do pico / meia

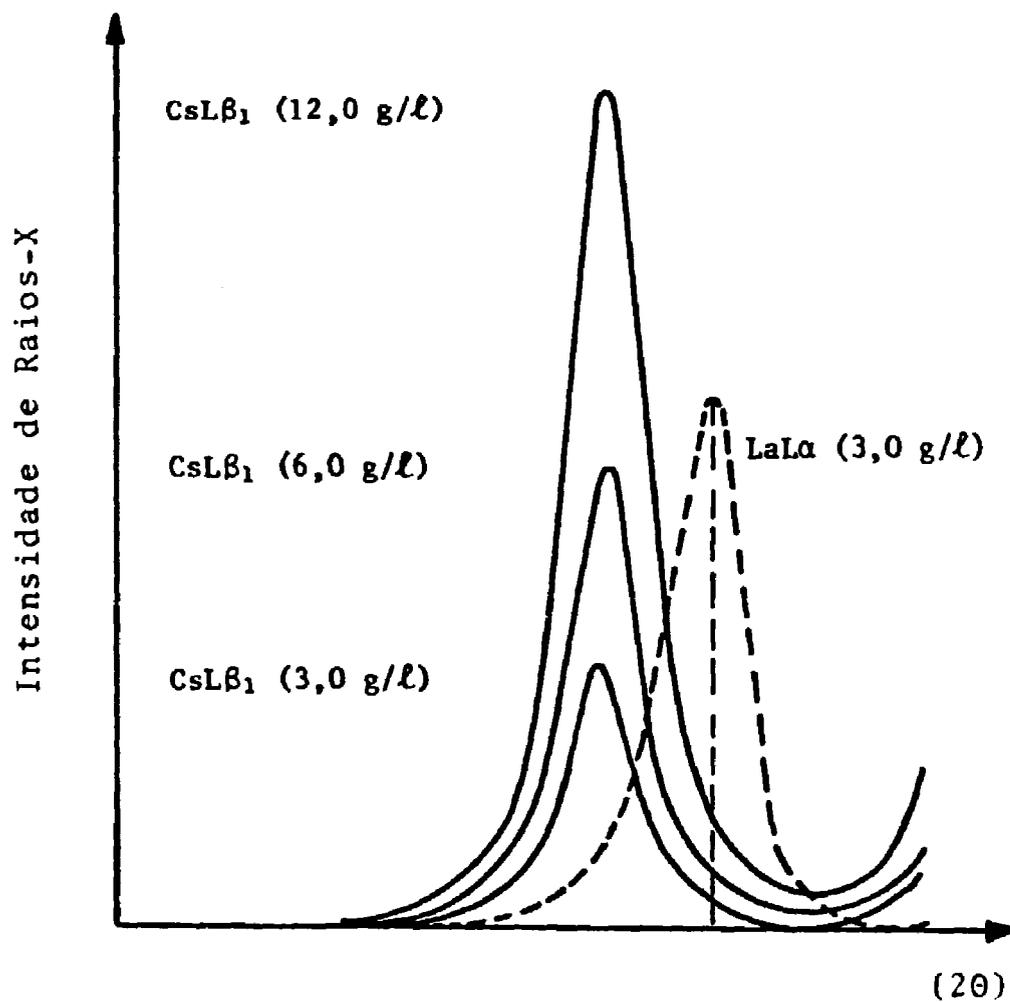


Figura IV.3. Influência da concentração do elemento interferen  
 te na superposição das linhas  
 Superposição das linhas: LaLa e CsL $\beta_1$   
 Elemento interferente: Cs

largura do pico). Mas, a mudança da concentração do césio, mo  
difica o grau de superposição da linha  $CsL\beta_1$  com a linha  $LaL\alpha$ .  
Baseando-se nessa variação de grau de superposição das linhas,  
os autores mencionados, determinaram uma concentração limite  
do elemento interferente para a medida de uma dada linha de  
emissão fluorescente.

Da mesma forma que a linha  $CsL\beta_1$ , o aumento da concen-  
tração de lantânio produz um alargamento na base da linha  
 $LaL\alpha$ , modificando o grau de superposição com a linha  $CsL\beta_1$ .

Os autores que utilizaram o método de razão das in  
tensidades na correção da superposição das linhas, não mencio-  
nam a concentração do elemento interferente em que foi deter-  
minado o valor da razão das intensidades.

Para determinar a magnitude da diferença da concen-  
tração no valor da razão das intensidades, foram preparadas  
soluções contendo césio de 1 a 16 g/l e foram determinadas a  
razão das intensidades das linhas  $CsL\beta_1/CsL\alpha$ ,  $CsL\beta_1(LaL\alpha) /$   
 $CsL\beta_1$  e  $CsL\beta_1(LaL\alpha)/CsL\alpha$ . Na Figura IV.4, os valores encontra-  
dos da razão das intensidades são representados em função da  
concentração de césio. Na Tabela IV.6, são relacionados o va-  
lor médio das 8 determinações ( $\bar{x} \pm s_x$ ) e o desvio padrão re-  
lativo em termos de coeficiente de variação percentual (V%).  
O desvio calculado, presente também na Tabela IV.6, consiste do  
valor máximo em relação ao valor mínimo encontrado para a  
razão das intensidades ( $D(\%) = (x_{m\acute{a}x.} - x_{m\grave{i}n.} / x_{m\acute{a}x.}) \cdot 100$ ). A  
razão das intensidades  $CsL\beta_1/CsL\alpha$  apresenta um desvio de 2,6%,  
significativamente menor do que os valores determinados para  
as razões das intensidades  $CsL\beta_1(LaL\alpha)/CsL\beta_1$  (6,2%) e  $CsL\beta_1$   
 $(LaL\alpha)/CsL\alpha$  (8,3%). Este resultado, é coerente, uma vez que a  
medida das linhas  $CsL\beta_1$  e  $CsL\alpha$  é realizada na posição do  
pico, aonde a variação da concentração do elemento não deve

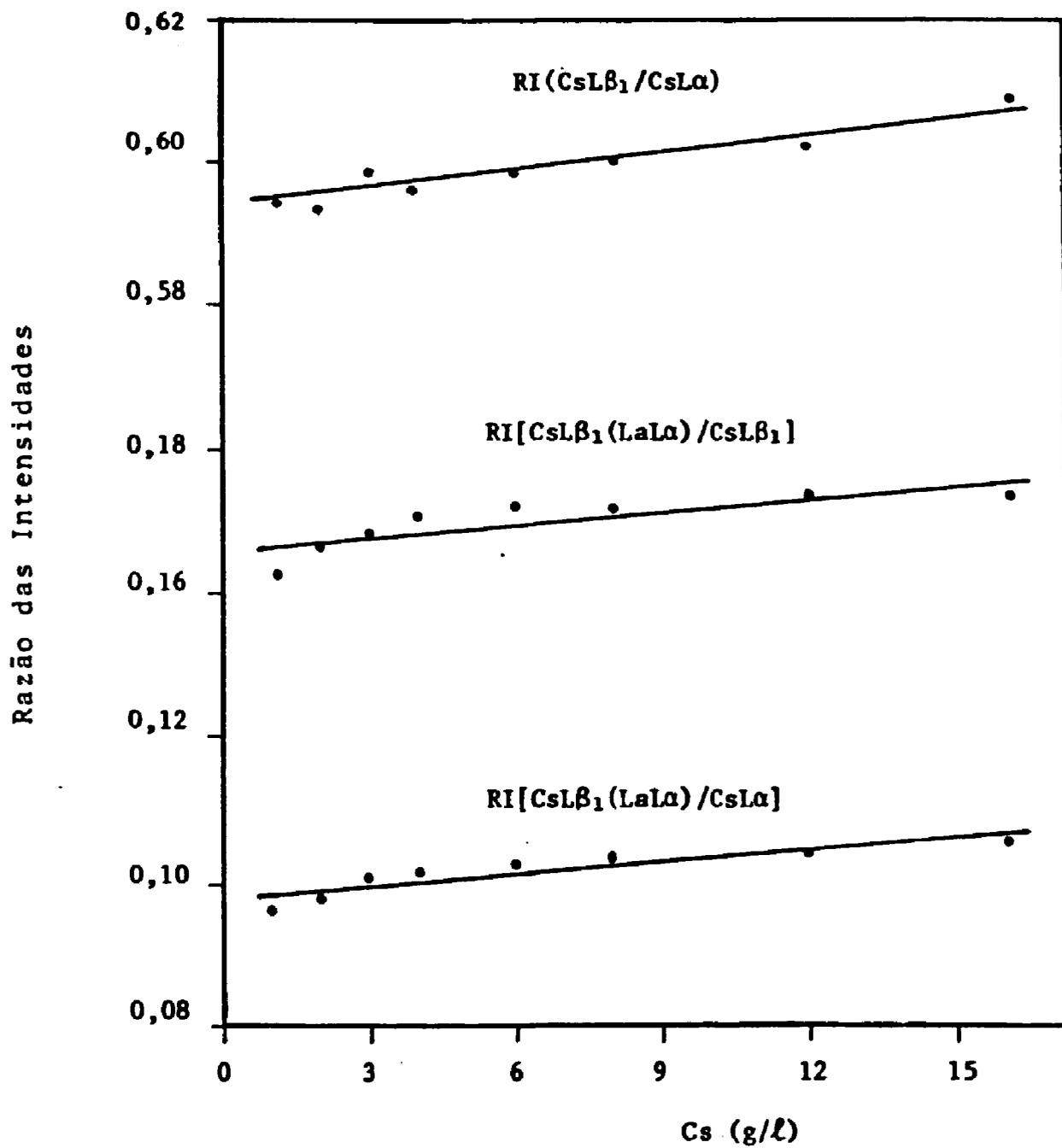


Figura IV.4. Influência da concentração do elemento interferente na determinação do valor da razão das intensidades

afetar o valor da razão das intensidades. Ao passo que a medida da linha  $CsL\beta_1$  na posição da linha  $LaL\alpha$  sofre maior influência com a variação da concentração.

Portanto, o valor da razão das intensidades deve ser determinado numa amostra pura, cuja concentração do elemento interferente seja semelhante a da amostra. A utilização desse valor é válida para certos intervalos de concentração do elemento interferente.

Tabela IV.6. Influência da Variação da Concentração do Elemento Interferente na Determinação do Valor da Razão das Intensidades  
(concentração de  $Cs$ : 1 a 16 g/l)

| <u>Razão das intensidades</u>         | <u>Valor médio (<math>\bar{x} \pm s_x</math>)</u> | <u>V(%)</u> | <u>D(%)</u> |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|-------------|
| $CsL\beta_1 / CsL\alpha$              | 0,599 $\pm$ 0,005                                 | 0,8         | 2,6         |
| $CsL\beta_1 (LaL\alpha) / CsL\beta_1$ | 0,170 $\pm$ 0,004                                 | 2,4         | 6,2         |
| $CsL\beta_1 (LaL\alpha) / CsL\beta_1$ | 0,102 $\pm$ 0,003                                 | 2,9         | 8,3         |

#### IV.2.4.2. Verificação da Eficiência do Método de Razão das Intensidades na Correção da Superposição das Linhas

Na literatura, o método de razão das intensidades é empregado isoladamente para a correção de uma interferência espectral. Neste trabalho, há uma necessidade de empregar uma correção sequencial para a obtenção das intensidades desejadas.

Na literatura, nenhum estudo é realizado sobre a eficiência do método de razão das intensidades. Um estudo mais criterioso torna-se necessário, para verificar não só a eficiência do método, mas também para averiguar a existência de

erros sistemáticos que possam afetar a determinação das intensidades desejadas.

Para este estudo, foram preparados pares interferentes. No primeiro estudo, variou-se a concentração do elemento interferente e manteve-se constante a concentração do elemento a ser determinado. No segundo estudo manteve-se constante a concentração do elemento interferente e variou-se a concentração do elemento a ser analisado.

Um exemplo explicativo é dado para o sistema Y - Rb. Na determinação de ítrio, a linha analítica a ser medida  $YK\alpha$ , tem uma superposição total da linha  $RbK\beta_{1,3}$  ( $RbK\beta_{1,3}(YK\alpha) / RbK\beta_{1,3} = 0,99 \pm 0,001$ ) e a razão das intensidades  $RbK\beta_{1,3}(YK\alpha) / RbK\alpha$  é igual a  $0,26 \pm 0,01$  (valores determinados no espectrômetro de raios-X da Rigaku Denki Co. com cristal analisador de  $LiF(220)$ ).

Para o primeiro estudo, manteve-se a concentração de ítrio constante em 1,2 g/l e adicionou-se o rubídio, cuja concentração variou-se de 1 a 5 g/l. Ainda, uma amostra contendo somente o ítrio (1,2 g/l) foi preparada. As amostras em camada fina foram preparadas em triplicatas. As intensidades das linhas  $RbK\alpha$  e  $YK\alpha$  total (intensidade da linha  $YK\alpha$  mais a intensidade interferente da linha  $RbK\beta_{1,3}$ ) foram medidas. Com o uso da equação (III.9) foi calculada a intensidade interferente da linha  $RbK\beta_{1,3}$ , e essa fração subtraída da intensidade total  $YK\alpha$ , obtendo-se as intensidades corrigidas da linha  $YK\alpha$ .

Na Tabela IV.7 e na Figura IV.5 constam todos os dados referentes a esse estudo. A média das intensidades corrigidas da linha  $YK\alpha$  é igual à  $\overline{I_{YK\alpha}} \text{ corr.} = 82.612 \pm 952 \text{ ppm}$ , e a média das intensidades medidas da linha  $YK\alpha$  na amostra contendo somente o ítrio é  $\overline{I_{YK\alpha}} \text{ medida} = 83.718 \pm 868 \text{ cpm}$ . A extrapolação da reta, em que a intensidade total  $I(YK\alpha + RbK\beta_{1,3})$  foi

Tabela IV.7. Verificação da Eficiência do Método da Razão das Intensidades na Correção da Superposição das Linhas. Sistema Y - Rb (Superposição das Linhas  $YK\alpha$  e  $RbK\beta_{1,3}$ )

| <u>Amostra</u>                        | <u>[Y]</u><br><u>(g/l)</u> | <u>[Rb]</u><br><u>(g/l)</u> | <u>I(YK<math>\alpha</math> <math>\pm</math> RbK<math>\beta_{1,3}</math>)</u><br><u>medida (cpm)</u> | <u>I(RbK<math>\alpha</math>)</u><br><u>medida (cpm)</u> | <u>I(RbK<math>\beta_{1,3}</math>) (YK<math>\alpha</math>)</u><br><u>calculada (cpm)</u> | <u>I(YK<math>\alpha</math>)</u><br><u>corrigida (cpm)</u> |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Y-1                                   | 1,20                       | 1,0                         | 87.456 $\pm$ 887                                                                                    | 15.606 $\pm$ 375                                        | 4.214 $\pm$ 195                                                                         | 83.242 $\pm$ 865                                          |
| Y-2                                   | 1,20                       | 2,0                         | 92.416 $\pm$ 912                                                                                    | 33.571 $\pm$ 550                                        | 9.064 $\pm$ 286                                                                         | 83.352 $\pm$ 866                                          |
| Y-3                                   | 1,20                       | 3,0                         | 95.527 $\pm$ 927                                                                                    | 52.795 $\pm$ 689                                        | 14.255 $\pm$ 358                                                                        | 81.272 $\pm$ 855                                          |
| Y-4                                   | 1,20                       | 4,0                         | 102.552 $\pm$ 961                                                                                   | 71.440 $\pm$ 802                                        | 19.289 $\pm$ 417                                                                        | 83.263 $\pm$ 866                                          |
| Y-5                                   | 1,20                       | 5,0                         | 106.250 $\pm$ 978                                                                                   | 90.069 $\pm$ 900                                        | 24.319 $\pm$ 468                                                                        | 81.931 $\pm$ 858                                          |
| P-Y                                   | 1,20                       | 0,0                         | 83.718 $\pm$ 868                                                                                    |                                                         |                                                                                         |                                                           |
| Equação da reta (y = a + bx) ..       |                            |                             | y=(82.523 $\pm$ 1.008)<br>+ ( 4.772 $\pm$ 304)x                                                     | y=(-3.342 $\pm$ 323)<br>+ (18.680 $\pm$ 97)x            | y = (-902 $\pm$ 87)<br>+ (5.044 $\pm$ 26)x                                              |                                                           |
| Coefficiente de correlação da reta .. |                            |                             | 0,9940                                                                                              | 0,9999                                                  | 0,9999                                                                                  |                                                           |
| Média das intensidades .....          |                            |                             |                                                                                                     |                                                         |                                                                                         | 82.612 $\pm$ 952                                          |

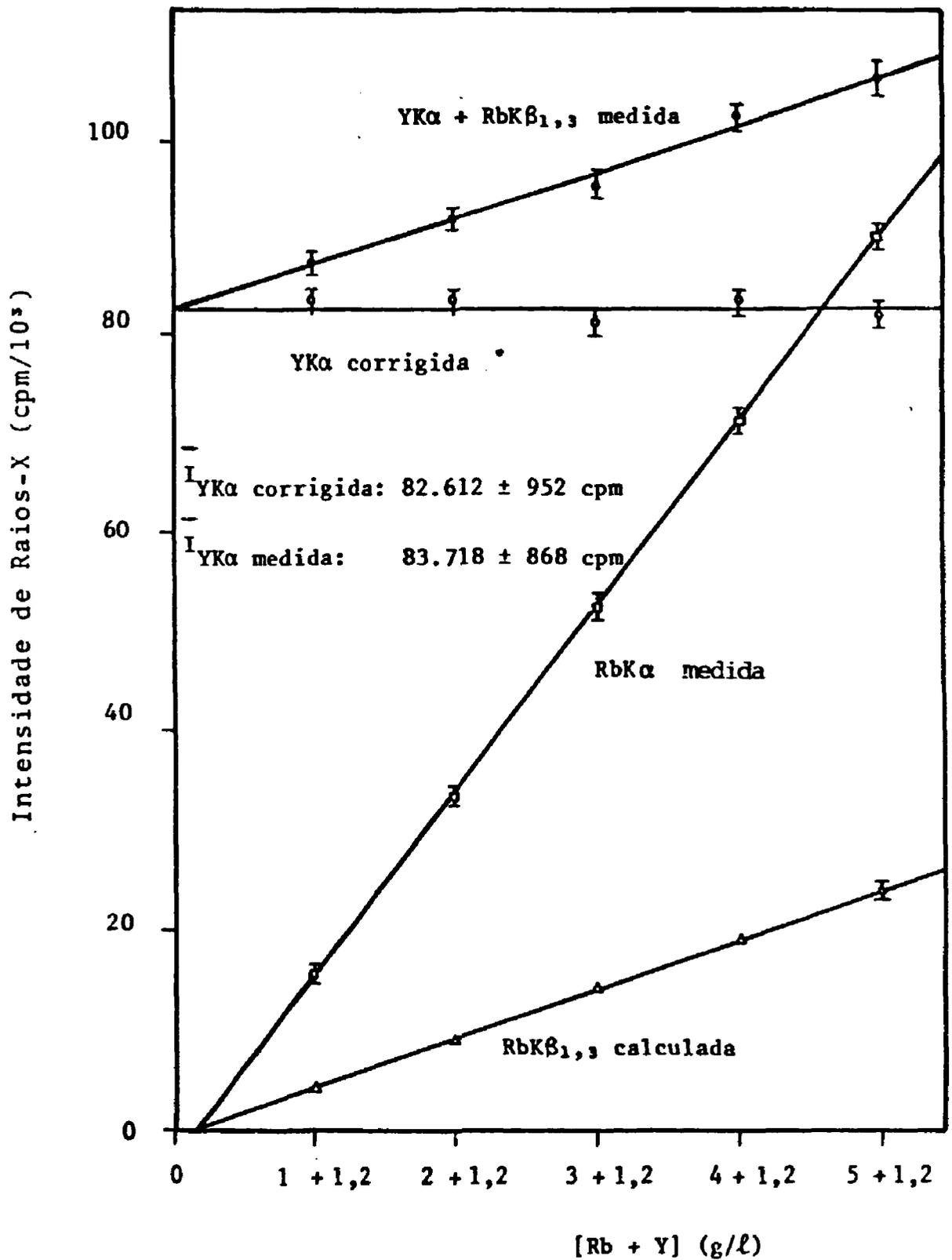


Figura IV.5. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas  
 Sistema: Y-Rb: superposição das linhas YKα e RbKβ<sub>1,3</sub>

relacionada em função da concentração do rubídio, para uma concentração do rubídio igual à zero é  $85.523 \pm 1.008$  cpm. Esses resultados demonstram que a superposição da linha  $RbK\beta_{1,3}$  na linha  $YK\alpha$  foi efetivamente corrigido e que nenhum erro residual ou sistemático afeta a determinação das intensidades corrigidas da linha  $YK\alpha$ .

No segundo estudo, manteve-se constante a concentração de rubídio (0,72 g/l) e variou-se a concentração de ítrio de 1 a 5 g/l. Da mesma forma anterior, uma solução contendo somente o rubídio (0,72 g/l) foi preparada. O mesmo procedimento anterior foi realizado para a obtenção da intensidade corrigida da linha  $YK\alpha$ . Comparando a média das intensidades calculadas da linha  $RbK\beta_{1,3}$  com a determinada na solução pura de rubídio (Figura IV.6) observa-se que elas se mostram concordes dentro das flutuações estatísticas de contagens.

Estendeu-se o estudo para a correção das linhas superpostas do espectro de emissão L. De maneira análoga aos sistemas Y-Rb e Rb-Y foram preparados os sistemas Nd-Ce e Ce-Nd, apresentados, respectivamente, nas Figuras IV.7 e IV.8. O resultado mostra a mesma eficiência na correção da superposição das linhas do espectro de emissão K.

Ainda, foi realizado uma extensão do estudo para os sistemas Zr-Sr e Pr-La, apresentados, respectivamente nas Figuras IV.9 e IV.10.

Os estudos realizados nesses seis sistemas são suficientes para concluir, que não existe a necessidade de estender esse tipo de estudo para os demais pares interferentes. Dentro de um certo intervalo de concentração, o método de razão das intensidades corrige efetivamente as interferências espectrais. Ainda, durante a correção não é observado nenhum erro sistemático ou residual que possa afetar a determinação

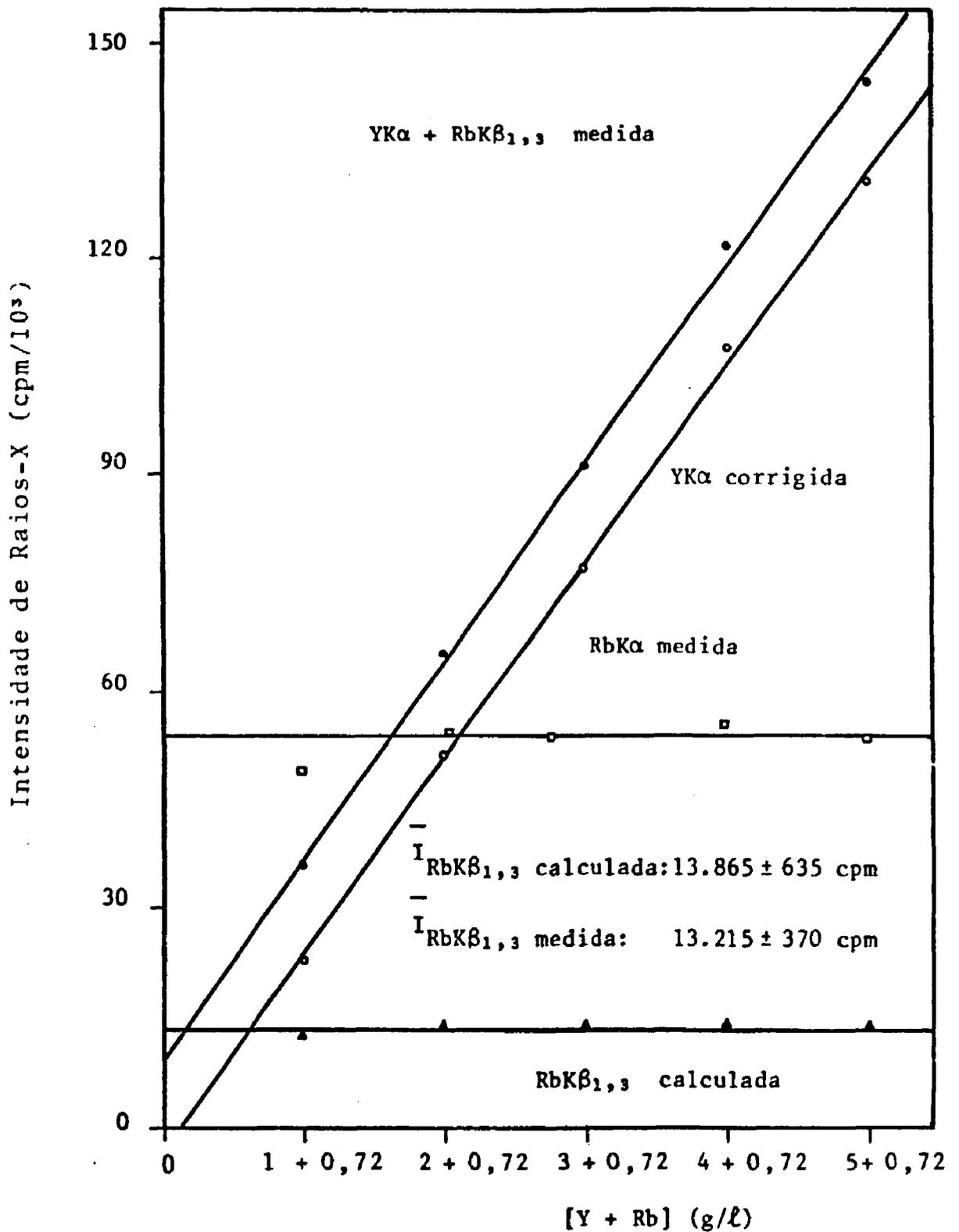


Figura IV.6. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas  
 Sistema: Rb-Y: superposição das linhas Rbβ<sub>1,3</sub> e YKα

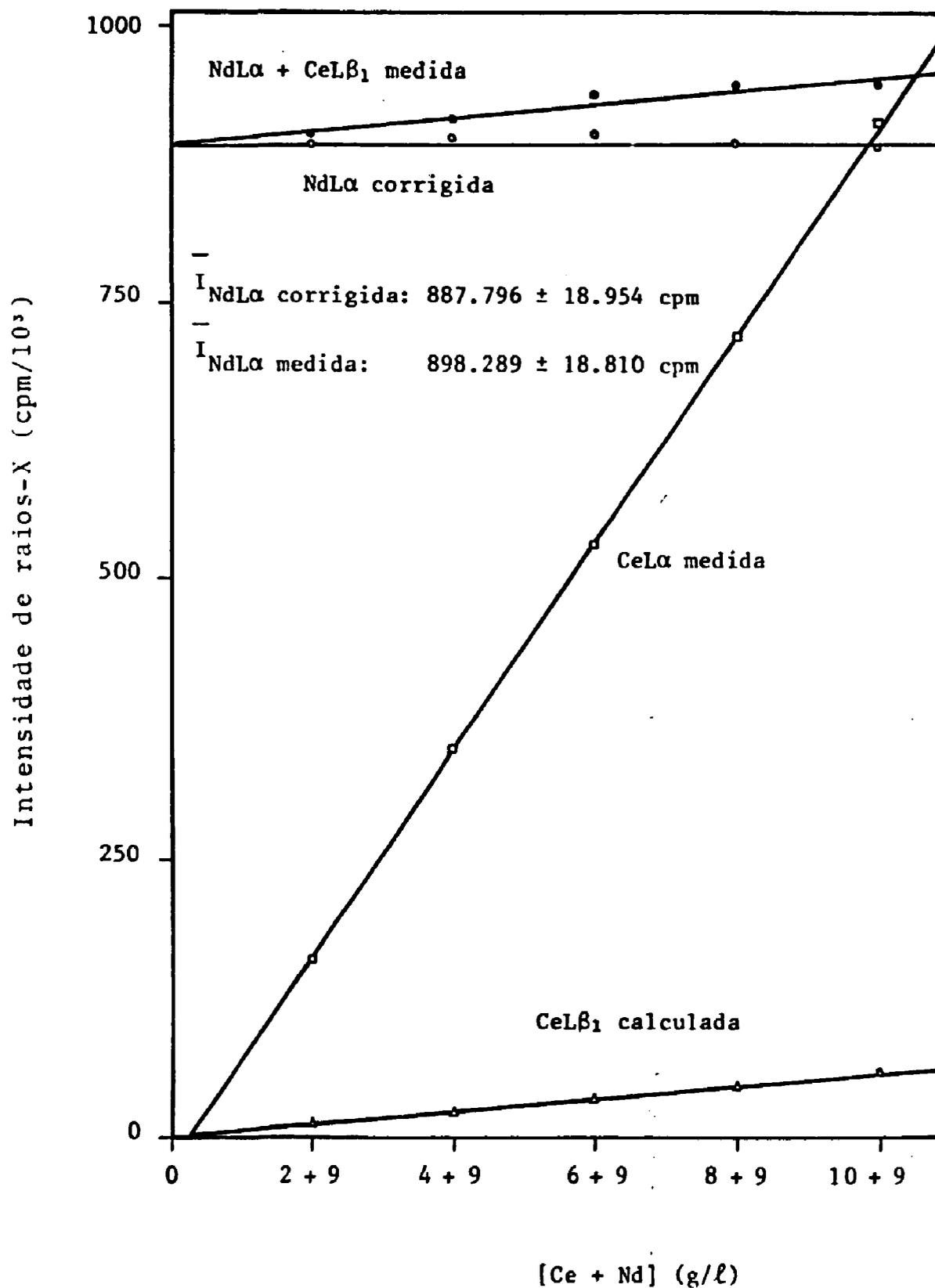


Figura IV.7. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas.  
Sistema: Nd-Ce: superposição das linhas NdL $\alpha$  e CeL $\beta_1$

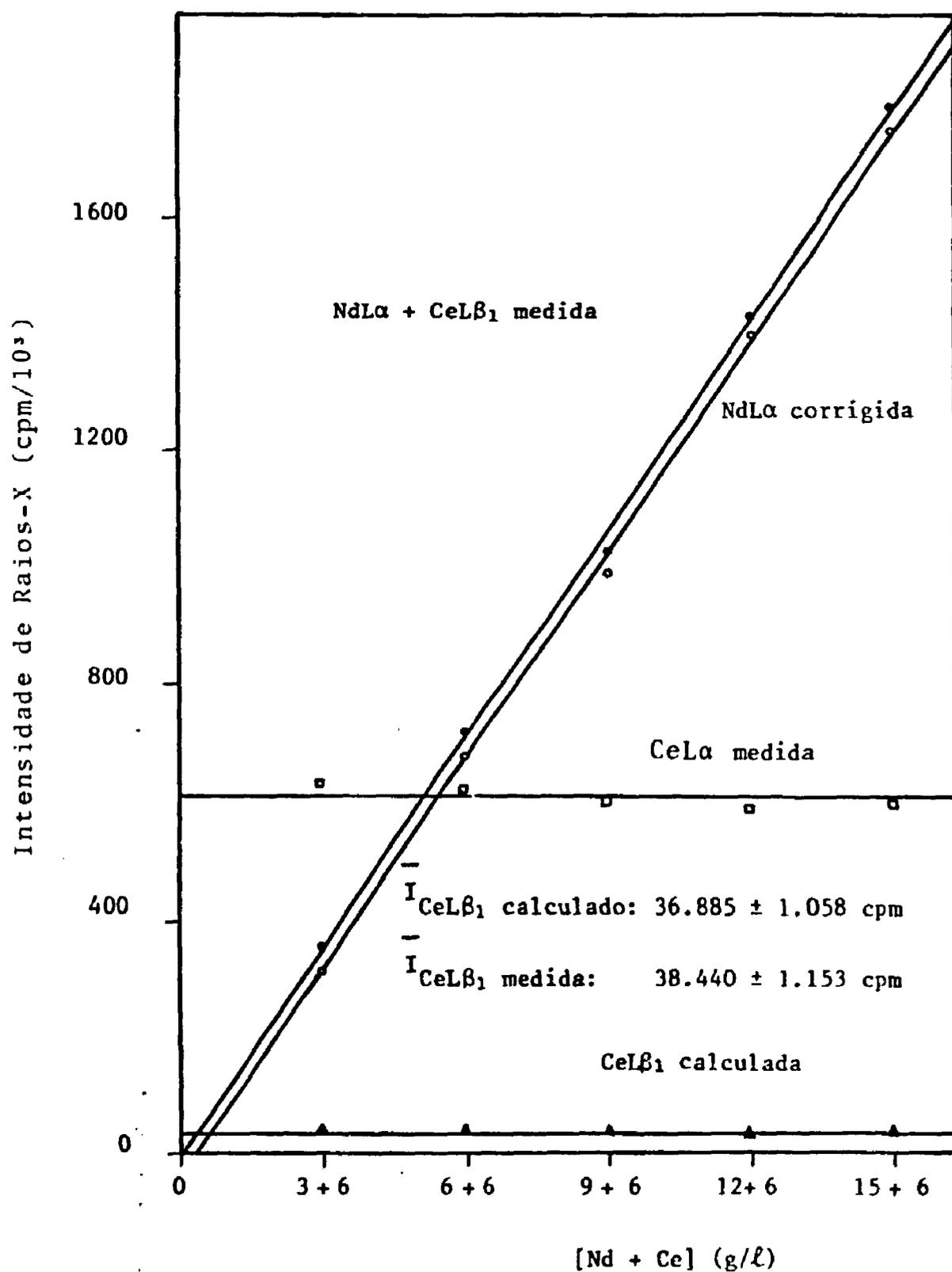


Figura IV.8. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas  
 Sistema: Ce-Nd: superposição das linhas CeLβ<sub>1</sub> e NdLa

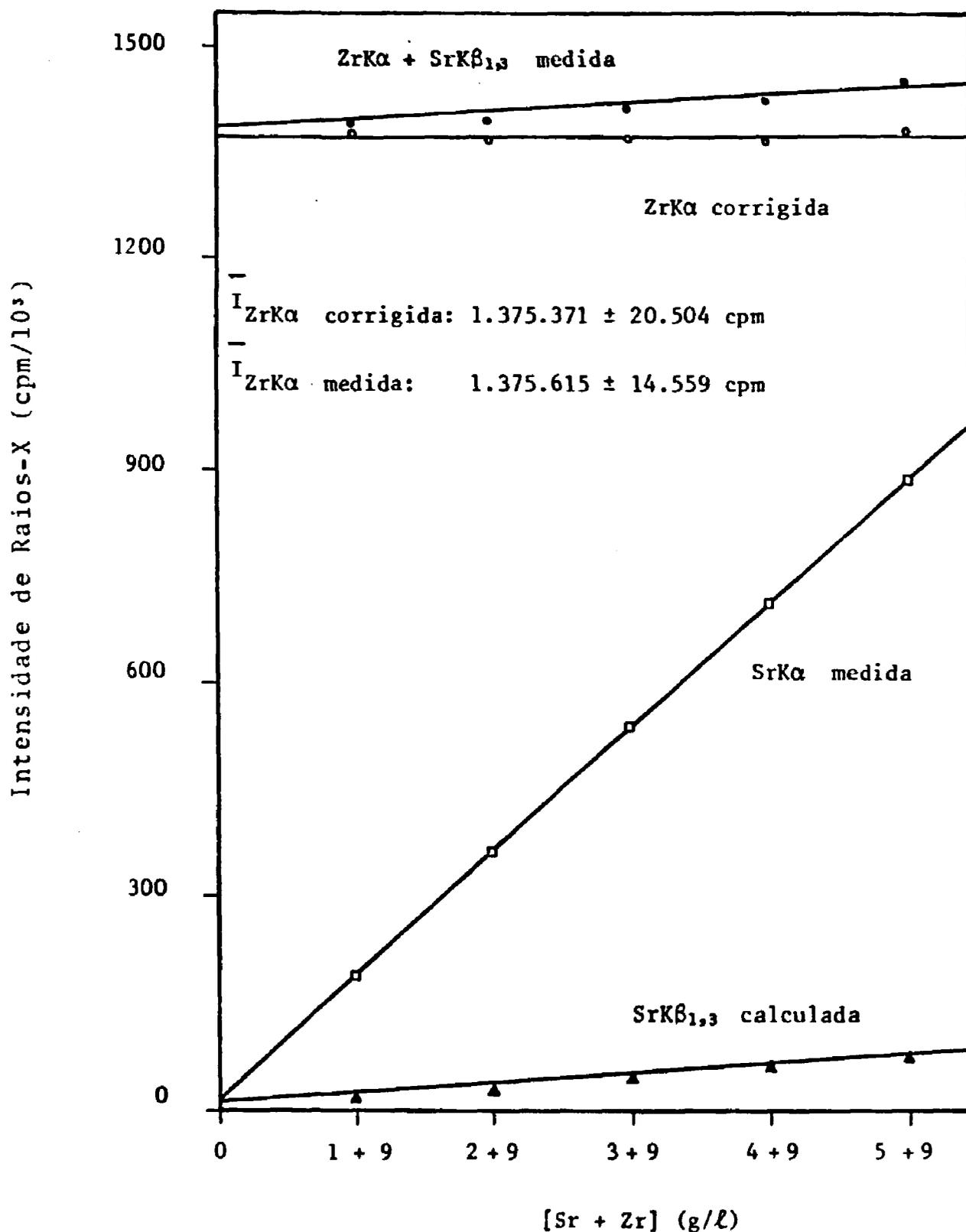


Figura IV.9. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas  
 Sistema: Zr-Sr: superposição das linhas ZrKα e SrKβ<sub>1,3</sub>

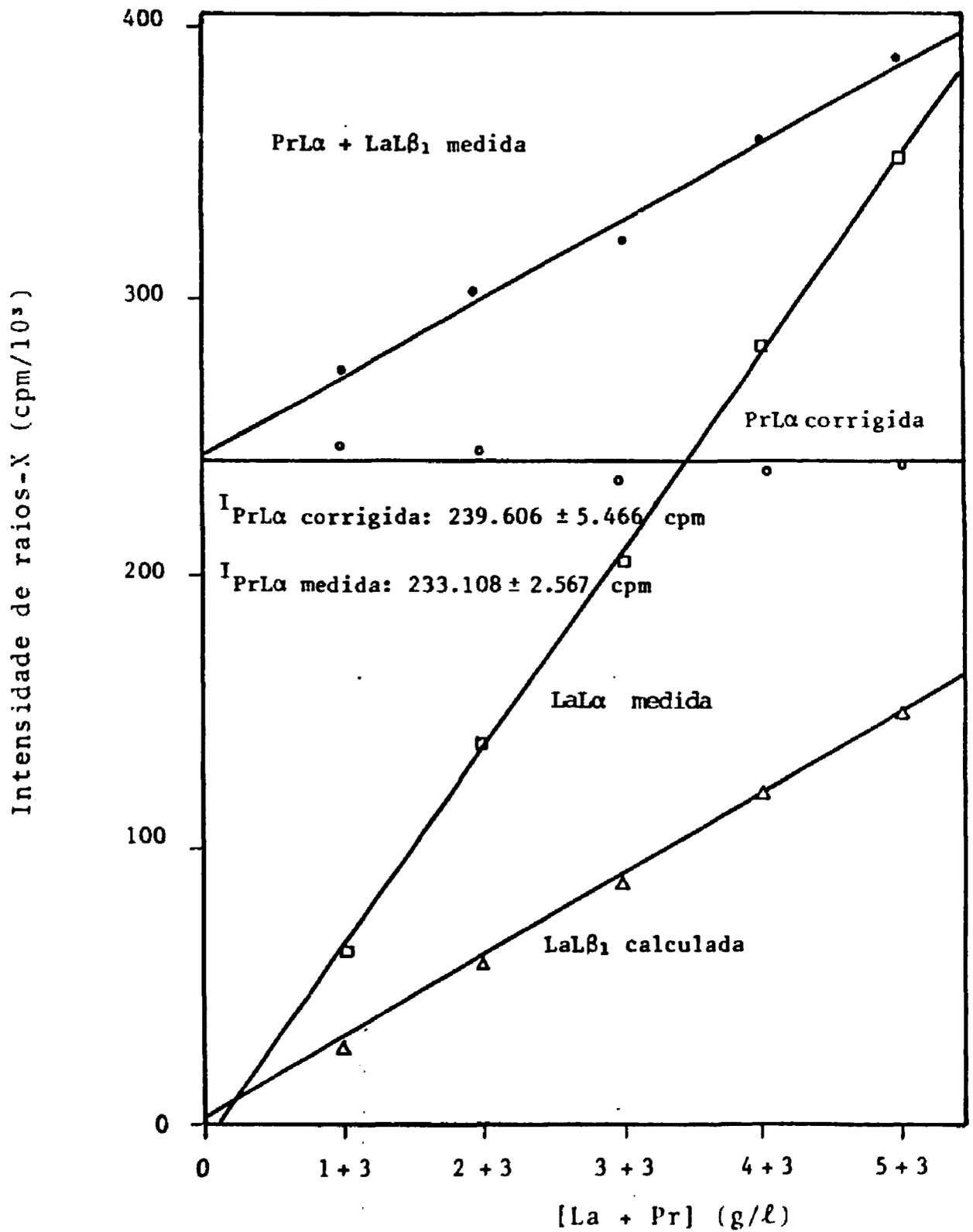


Figura IV.10. Eficiência do método de razão das intensidades na correção da superposição das linhas  
 Sistema: Pr-La: superposição das linhas PrL $\alpha$  e LaL $\beta_1$

das intensidades desejadas.

#### IV.2.5. Determinação do Valor da Razão das Intensidades

A partir das soluções puras dos elementos Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, com concentrações semelhantes a da amostra, foram determinados todos os valores das razões das intensidades necessários para a determinação dos produtos de fissão presentes no rejeito simulado inativo de atividade alta.

As amostras foram preparadas em triplicatas e o desvio padrão relativo determinado nas medidas das três amostras.

Na Tabela IV.8, constam os valores da razão das intensidades determinados para os elementos Rb, Sr e Zr, utilizando-se do cristal analisador de LiF(220) e os valores determinados para os elementos Cs, Ba, La, Ce e Nd com o uso do cristal analisador de PET(002).

Na Tabela IV.9, são relacionados os valores da razão das intensidades determinados para os elementos Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd utilizando-se do cristal analisador de Ge(111). Com esse cristal foram determinadas as razões das intensidades necessárias para a determinação dos elementos Eu e Gd e dos elementos Cs a Sm pelo sistema de equação linear.

#### IV.2.6. Efeito da Matriz nas Amostras em Camada Fina

Na utilização da técnica de preparação das amostras em camada fina, o efeito de absorção e/ou intensificação provocados pelos elementos constituintes da matriz tornam-se desprezíveis, na primeira aproximação da fórmula da intensidade fluorescente (Ítem II.4).

A amostra SLWR apresenta-se como um sistema

Tabela IV.8. Valores da Razão das Intensidade Determinados para os Elementos Rb, Sr, Zr (LiF(220)) e para os Elementos Cs, Ba, La, Ce e Nd (PET(002))

| <u>Elemento</u> | <u>Razão das intensidades</u>                  |                   |
|-----------------|------------------------------------------------|-------------------|
| Rb<br>(1,0 g/ℓ) | RbKβ <sub>1,3</sub> /RbKα                      | 0,2264 ± 0,0007   |
|                 | RbKβ <sub>1,3</sub> (YKα)/RbKα                 | 0,2281 ± 0,0005   |
|                 | RbKβ <sub>1,3</sub> (YKα)/RbKβ <sub>1,3</sub>  | 1,007 ± 0,004     |
| Sr<br>(2,0 g/ℓ) | SrKβ <sub>1,3</sub> /SrKα                      | 0,232 ± 0,001     |
|                 | SrKβ <sub>1,3</sub> (ZrKα)/SrKα                | 0,0823 ± 0,0007   |
|                 | SrKβ <sub>1,3</sub> (ZrKα)/SrKβ <sub>1,3</sub> | 0,354 ± 0,004     |
| Zr<br>(9,0 g/ℓ) | ZrKβ <sub>1,3</sub> /ZrKα                      | 0,238 ± 0,001     |
|                 | ZrKβ <sub>1,3</sub> (MoKα)/ZrKα                | 0,00451 ± 0,00006 |
|                 | ZrKβ <sub>1,3</sub> (MoKα)/ZrKβ <sub>1,3</sub> | 0,0189 ± 0,0003   |
| Cs<br>(6,0 g/ℓ) | CsLβ <sub>1</sub> /CsLα                        | 0,599 ± 0,001     |
|                 | CsLβ <sub>1</sub> (LaLα)/CsLα                  | 0,0353 ± 0,0003   |
|                 | CsLβ <sub>1</sub> (LaLα)/CsLβ <sub>1</sub>     | 0,0589 ± 0,0005   |
| Ba<br>(4,0 g/ℓ) | BaLβ <sub>1</sub> /BaLα                        | 0,119 ± 0,002     |
|                 | BaLβ <sub>1</sub> (CeLα)/BaLα                  | 0,079 ± 0,001     |
|                 | BaLβ <sub>1</sub> (CeLα)/BaLβ <sub>1</sub>     | 0,66 ± 0,01       |
| La<br>(3,0 g/ℓ) | LaLβ <sub>1</sub> /LaLα                        | 0,576 ± 0,006     |
|                 | LaLβ <sub>1</sub> (PrLα)/LaLα                  | 0,479 ± 0,002     |
|                 | LaLβ <sub>1</sub> (PrLα)/LaLβ <sub>1</sub>     | 0,831 ± 0,004     |
| Ce<br>(6,0 g/ℓ) | CeLβ <sub>1</sub> /CeLα                        | 0,586 ± 0,004     |
|                 | CeLβ <sub>1</sub> (NdLα)/CeLα                  | 0,052 ± 0,002     |
|                 | CeLβ <sub>1</sub> (NdLα)/CeLβ <sub>1</sub>     | 0,182 ± 0,003     |
|                 | CeLβ <sub>2</sub> /CeLα                        | 0,222 ± 0,003     |
|                 | CeLβ <sub>2</sub> (SmLα)/CeLα                  | 0,091 ± 0,001     |
| Nd<br>(9,0 g/ℓ) | CeLβ <sub>2</sub> (SmLα)/CeLβ <sub>2</sub>     | 0,411 ± 0,001     |
|                 | NdLβ <sub>1</sub> /NdLα                        | 0,642 ± 0,005     |
|                 | NdLβ <sub>1</sub> (SmLα)/NdLα                  | 0,0047 ± 0,0002   |
|                 | NdLβ <sub>1</sub> (SmLα)/NdLβ <sub>1</sub>     | 0,0073 ± 0,0002   |

Tabela IV.9. Valores da Razão das Intensidades Determinados para os Elementos Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd (Ge(111))

| <u>Elemento</u> | <u>Razão das intensidades</u>                |                 |
|-----------------|----------------------------------------------|-----------------|
| Cs (6,0 g/ℓ)    | CsLβ <sub>1</sub> (LaLα) / CsLβ <sub>1</sub> | 0,155 ± 0,009   |
| Ba (1,0 g/ℓ)    | BaLβ <sub>1</sub> (CeLα) / BaLβ <sub>1</sub> | 0,54 ± 0,01     |
| La (3,0 g/ℓ)    | LaLα (CsLβ <sub>1</sub> ) / LaLα             | 0,100 ± 0,005   |
|                 | LaLβ <sub>1</sub> (PrLα) / LaLβ <sub>1</sub> | 0,720 ± 0,004   |
|                 | LaLY <sub>2</sub> (GdLα) / LaLY <sub>2</sub> | 0,0176 ± 0,0007 |
| Ce (6,0 g/ℓ)    | CeLα (BaLβ <sub>1</sub> ) / CeLα             | 0,617 ± 0,003   |
|                 | CeLβ <sub>1</sub> (NdLα) / CeLβ <sub>1</sub> | 0,139 ± 0,003   |
|                 | CeLβ <sub>2</sub> (SmLα) / CeLβ <sub>2</sub> | 0,357 ± 0,004   |
|                 | CeLY <sub>1</sub> (GdLα) / CeLY <sub>1</sub> | 0,0770 ± 0,0006 |
| Pr (3,0 g/ℓ)    | PrLα (LaLβ <sub>1</sub> ) / PrLα             | 0,710 ± 0,006   |
|                 | PrLβ <sub>2</sub> (EuLα) / PrLβ <sub>2</sub> | 0,1410 ± 0,0006 |
| Nd (9,0 g/ℓ)    | NdLα (CeLβ <sub>1</sub> ) / NdLα             | 0,083 ± 0,002   |
|                 | NdLβ <sub>3</sub> (EuLα) / NdLα              | 0,0419 ± 0,0006 |
|                 | NdLβ <sub>2</sub> (GdLα) / NdLβ <sub>2</sub> | 0,037 ± 0,001   |
| Sm (2,4 g/ℓ)    | SmLα (CeLβ <sub>2</sub> ) / SmLα             | 0,466 ± 0,002   |

multielementar, cuja concentração é elevada em elementos. Além disso, durante a sua preparação, foi adicionado cerca de 183 g de composto por litro de solução. Por isso, é de se supor que os efeitos da matriz não sejam tão desprezíveis.

Comparando o espectro da amostra de referência P-3 da série B (Figura IV.11.a), cuja composição em elementos lantanídeos é semelhante a da amostra SLWR, com o espectro dessa amostra (Figura IV.11.b), pode-se constatar a existência do efeito de absorção na amostra SLWR, uma vez que todas as linhas características dos elementos lantanídeos apresentam-se com intensidade menor do que as da amostra de referência P-3.

Da mesma forma, comparando-se os espectros da amostra de referência da série A, que contém os elementos de Se a Te, com o espectro da amostra SLWR, não foi observado nenhum efeito de absorção ou intensificação significativo nas intensidades das radiações características desses elementos.

As radiações características do espectro K dos elementos são mais energéticas do que as radiações do espectro L, portanto essas radiações L são mais sensíveis à mudança da composição da matriz.

Os pesquisadores EDDY e BALAES (37) determinaram os elementos Mo e W em solução, aonde as amostras foram preparadas em papel de filtro. Os autores constataram o efeito de absorção na medida da intensidade da linha  $W\text{L}\alpha$  com o aumento da quantidade da amostra depositada. Ao passo que, na medida da radiação  $\text{MoK}\alpha$  não foi observada nenhuma variação significativa na intensidade. Na determinação de tungstênio, os autores adicionaram o Zn como padrão interno para corrigir o efeito de absorção.

Os autores como SHREINER e JENKINS (99) e PLATBROODS e SIMON (87) utilizam-se das relações propostas por autores

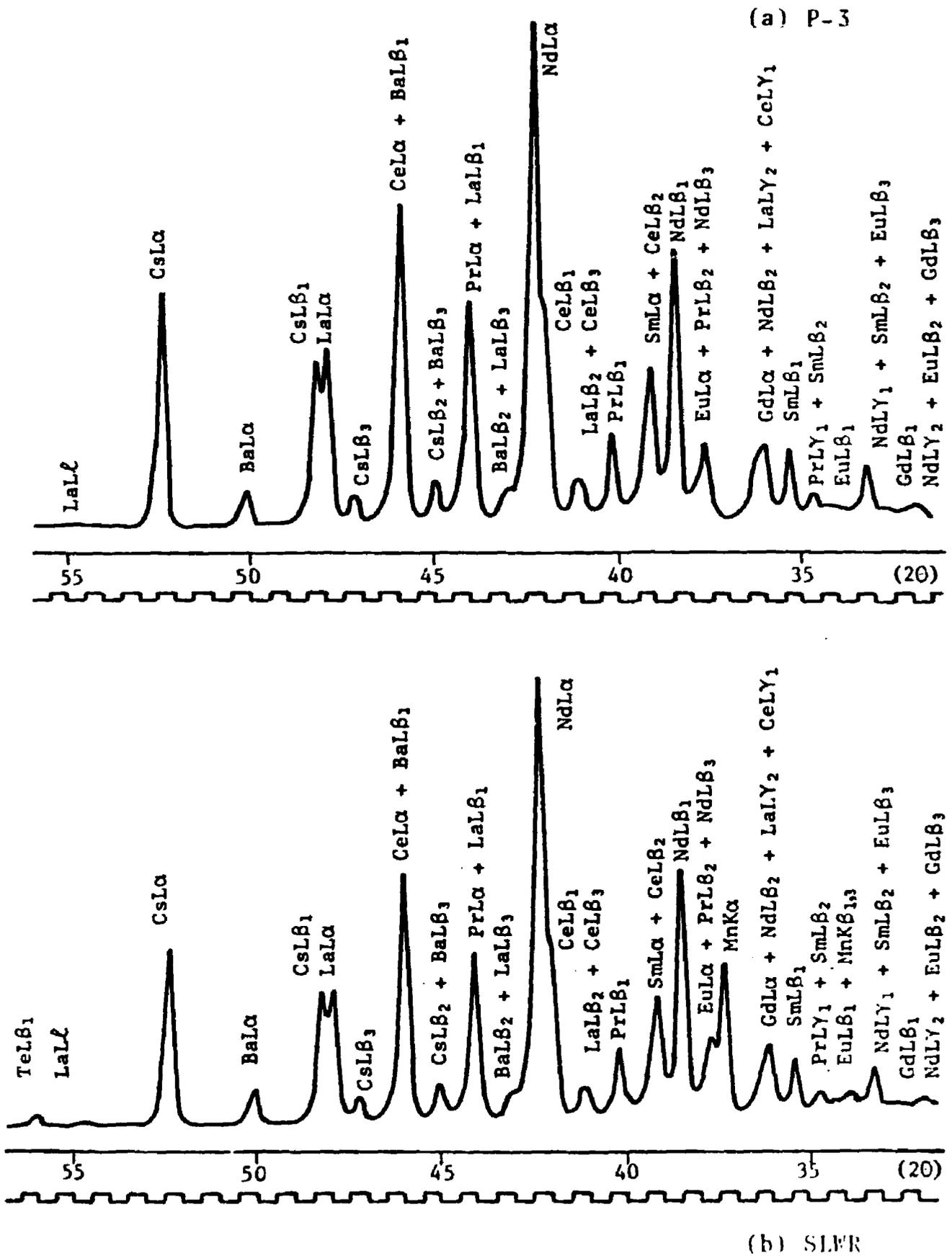


Figura IV.11. Espectro das amostras P-3 (série B) e SLWR  
 Tubo de raios-X: W (50 mA, 50 kV)  
 Cristal analisador: Ge (111)

Rasberry e Heinrich, Lucas Tooth e Pyne e Lachance e Trail, para averiguar a existência do efeito da matriz nas amostras metálicas. O efeito da matriz é interpretado graficamente, com as seguintes relações:

- intensidade  $I_i$  do elemento  $i$  em relação a concentração do elemento interferente  $C_j$  - Método linear;
- razão  $C_i/I_i$  do elemento  $i$  em relação a  $I_j$  do elemento interferente - Método de Lucas Tooth e Pyne;
- razão  $C_i/I_i$  do elemento  $i$  em relação a  $C_j$  do elemento interferente - Método de Lachance e Trail;
- razão  $C_i/I_i$  do elemento  $i$  em relação a  $C_j/(1 + C_i)$  Método de Rasberry e Heinrich.

Essas relações oferecem resultados eficientes na indicação do efeito da matriz. Esses autores, uma vez constatada a existência de efeito da matriz, utilizam-se das correções matemáticas para a eliminação desse efeito.

Na literatura, correções matriciais não são empregadas nas amostras em camada fina, uma vez que com o emprego dessa técnica na preparação das amostras, supõe-se que os efeitos de absorção e/ou intensificação sejam praticamente eliminados.

Os métodos de verificação do efeito da matriz empregados por autores acima mencionados foram aplicados para este trabalho. Foram preparados três sistemas binários Sr-Cs, Cs-Sr e Ce-Sr, aonde o primeiro elemento é o elemento interferido e o segundo, o elemento interferente. A concentração do elemento interferido ( $i$ ) permaneceu constante e variou-se a concentração do elemento interferente ( $j$ ). Na Tabela IV.10, são relacionadas as concentrações dos elementos utilizadas para esse estudo.

Tabela IV.10. Concentrações dos Elementos Sr, Cs e Ce Utilizadas na Verificação do Efeito da Matriz para as Amostras em Camada Fina

| <u>Sistema</u> | <u>Elemento interferido</u> - (g/l) | <u>Elemento interferente</u> - (g/l) |
|----------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Sr-Cs          | Sr                                  | Cs 1,0                               |
|                |                                     | 5,0                                  |
|                |                                     | 10,0                                 |
|                |                                     | 15,0                                 |
|                |                                     | 20,0                                 |
| Cs-Sr          | Cs                                  | Sr 1,0                               |
|                |                                     | 5,0                                  |
|                |                                     | 10,0                                 |
|                |                                     | 15,0                                 |
|                |                                     | 20,0                                 |
| Ce-Sr          | Ce                                  | Sr 1,0                               |
|                |                                     | 5,0                                  |
|                |                                     | 10,0                                 |
|                |                                     | 15,0                                 |
|                |                                     | 20,0                                 |

Foram preparadas para cada sistema cinco amostras em paralelo e foram medidas as intensidades das linhas SrK $\alpha$ , CsL $\alpha$  e CeL $\alpha$ . As relações determinadas podem ser observadas para os sistemas Sr-Cs, Cs-Sr e Ce-Sr, respectivamente, nas Figuras IV.12, IV.13 e IV.14.

No sistema Sr-Cs, pode-se verificar que nenhuma das relações determinadas mostram uma tendência de efeito de absorção ou intensificação da radiação SrK $\alpha$  com o aumento da concentração de césio. Ainda, na Figura IV.12.a, pode-se observar que a intensidade da linha SrK $\alpha$  permanece dentro das flutuações das contagens estatísticas com o aumento da concentração de césio.

Para os sistemas Cs-Sr e Ce-Sr, as relações determinadas mostram o efeito de absorção que o elemento estrôncio exerce nas intensidades fluorescentes das linhas CsL $\alpha$  e CeL $\alpha$ .

A intensidade fluorescente de um elemento A, presente em baixa concentração numa matriz, é dada pela seguinte equação:

$$I_A = \frac{C_A \bar{\mu}_A(\alpha)}{\bar{\mu}_M(\alpha)} \cdot I_{A100} \quad (IV.1)$$

onde

$\bar{\mu}_M(\alpha)$  ..... coeficiente de absorção de massa da matriz

Esta fórmula da intensidade fluorescente pode ser utilizada no caso de amostras em camada fina, uma vez que a concentração do elemento no substrato (filtro millipore) é da ordem de  $10^{-6}$  g/g.

Se uma mesma concentração do elemento A é adicionada em duas matrizes diferentes  $M_1$  e  $M_2$ , a intensidade fluorescente  $I_A$  para cada uma das matrizes é dada pelas seguintes

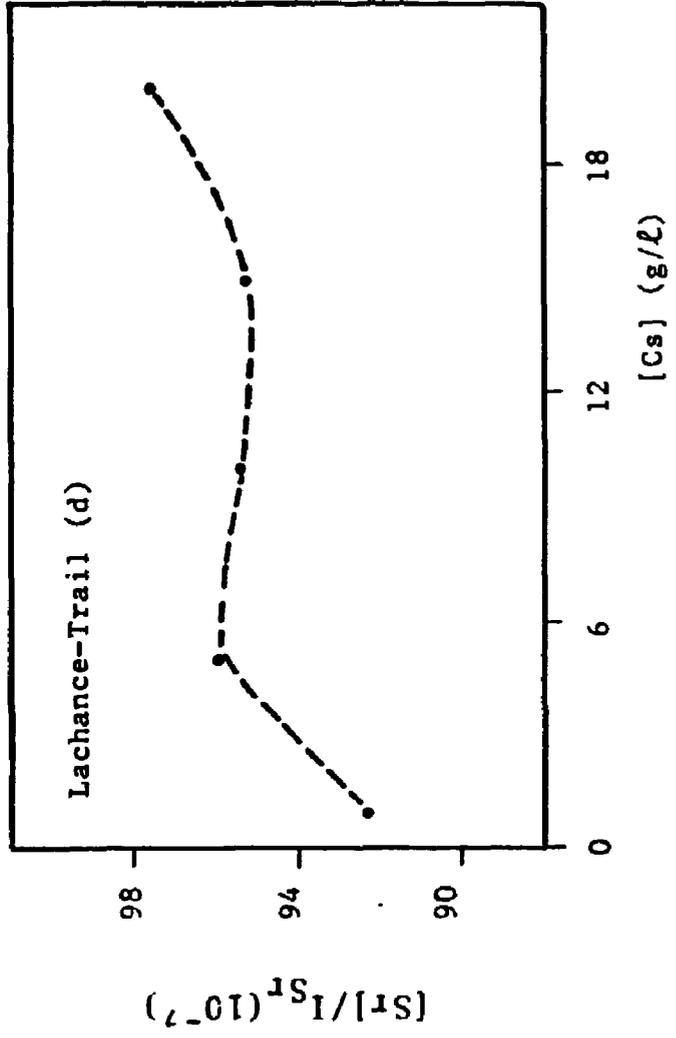
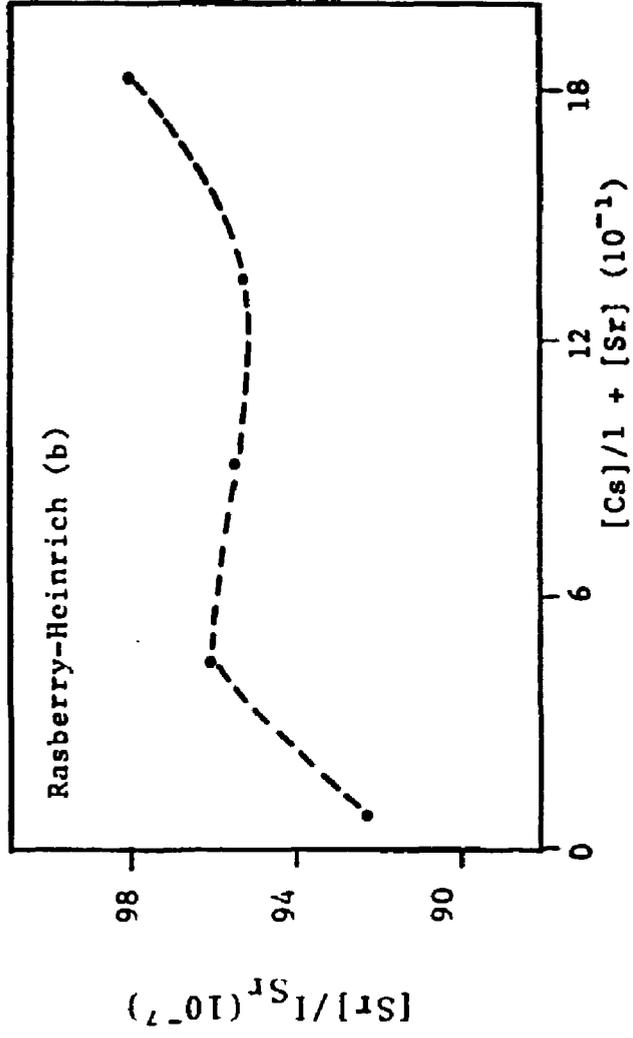
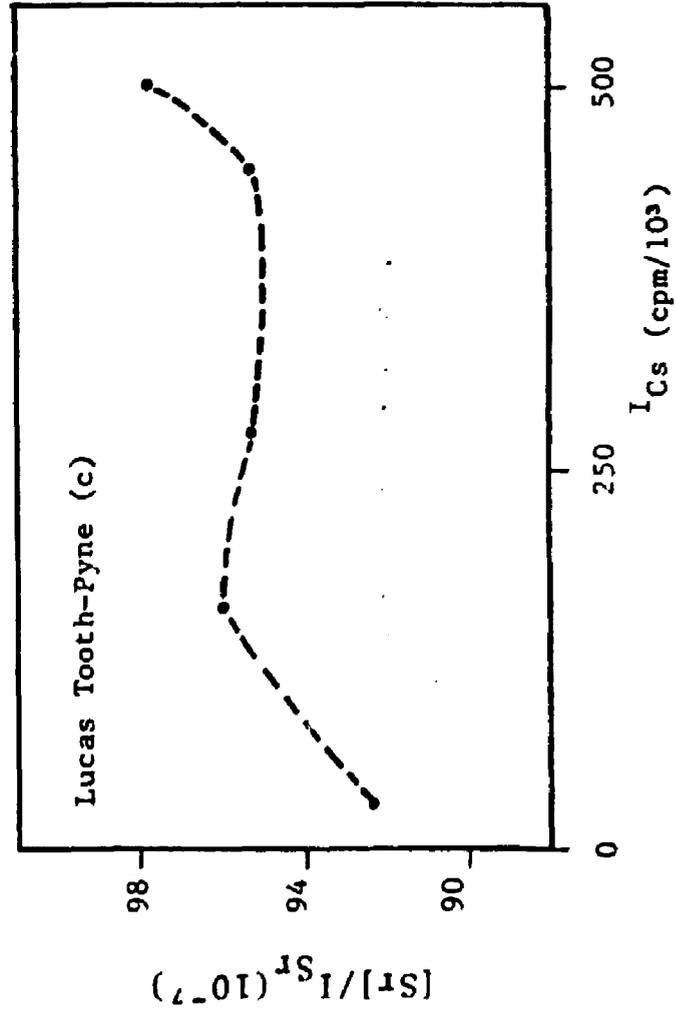
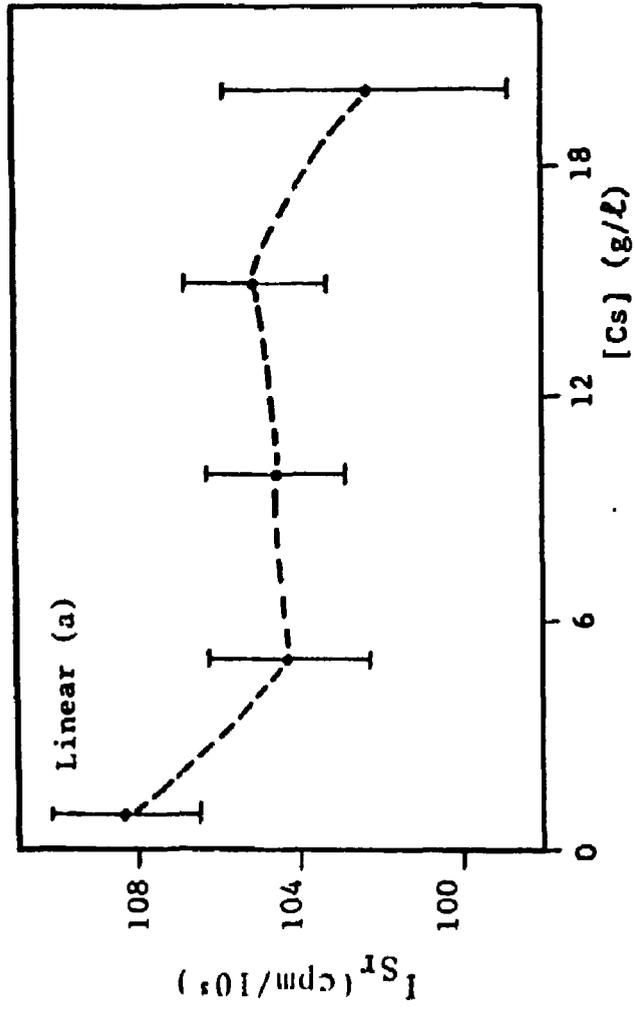


Figura IV.12. Verificação do efeito matricial para o sistema Sr-Cs

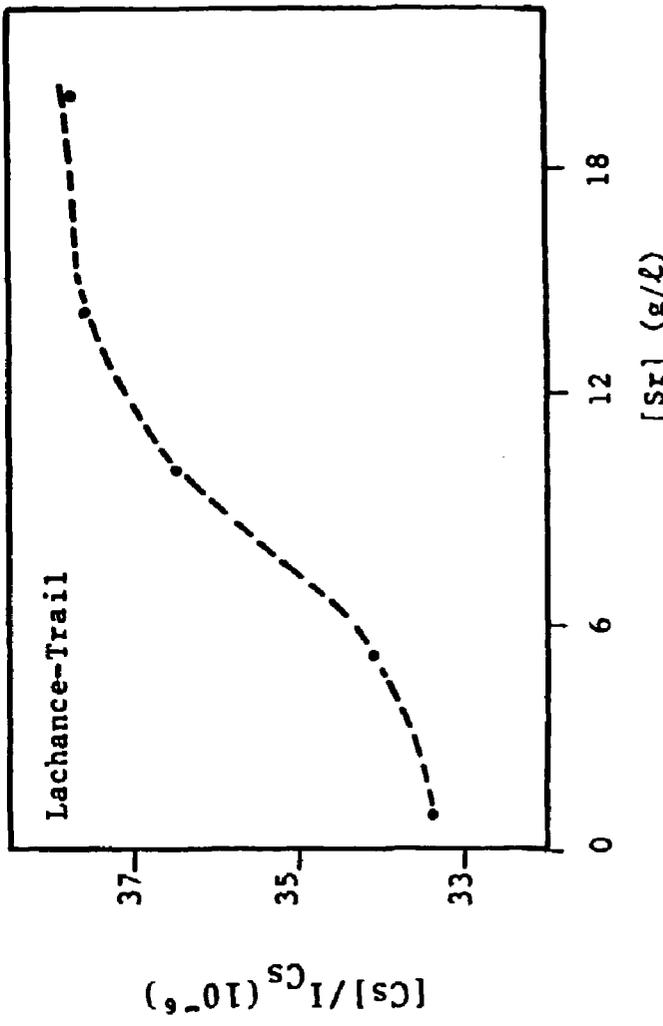
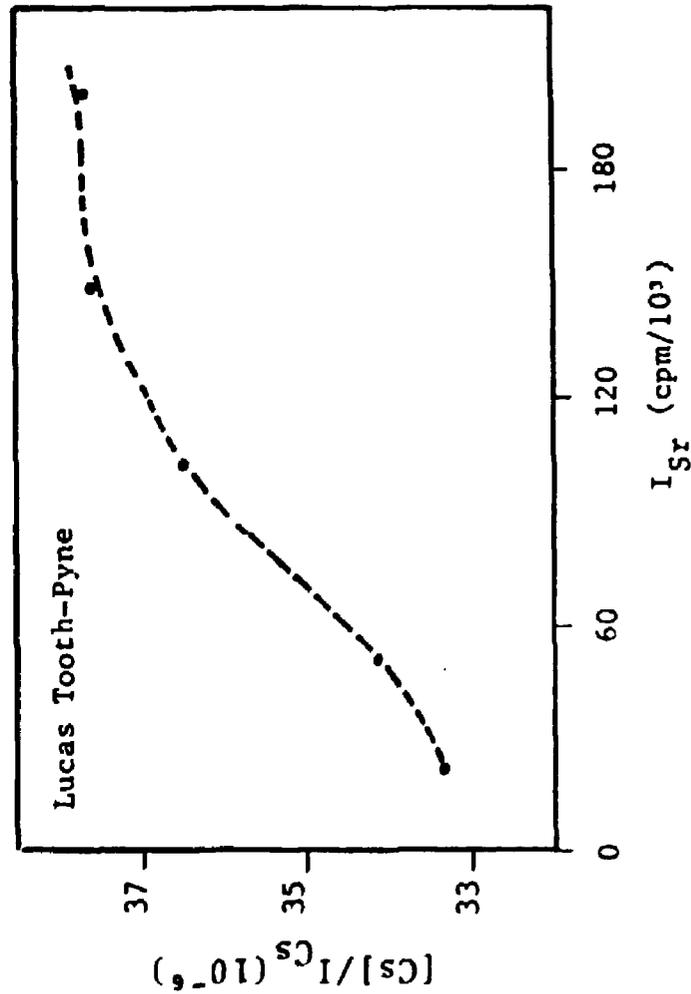
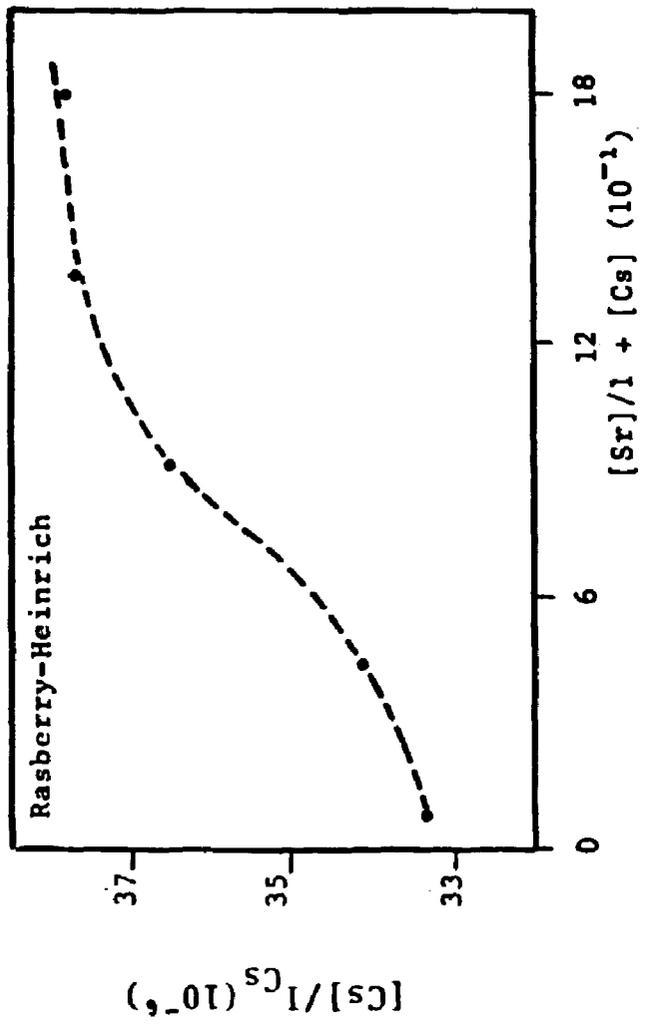
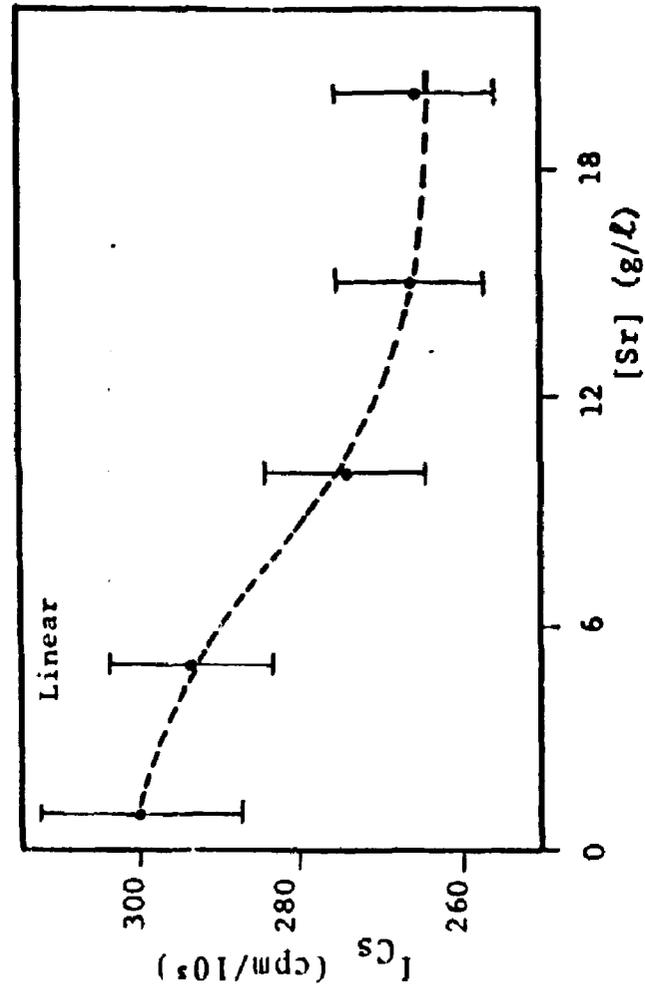


Figura IV.13. Verificação do efeito matricial para o sistema Cs-Sr

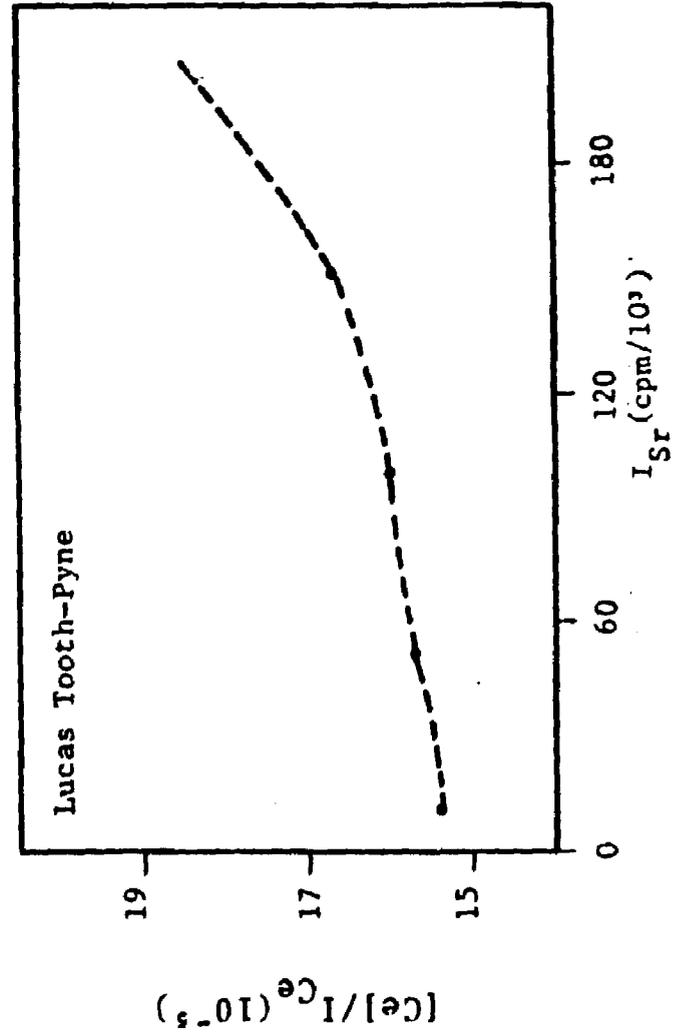
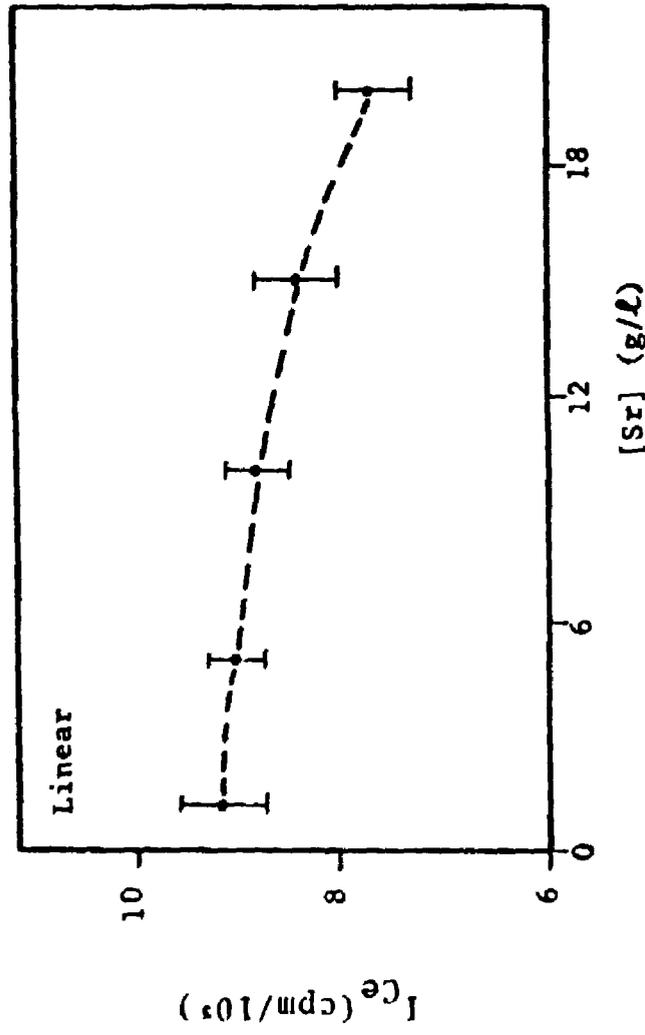
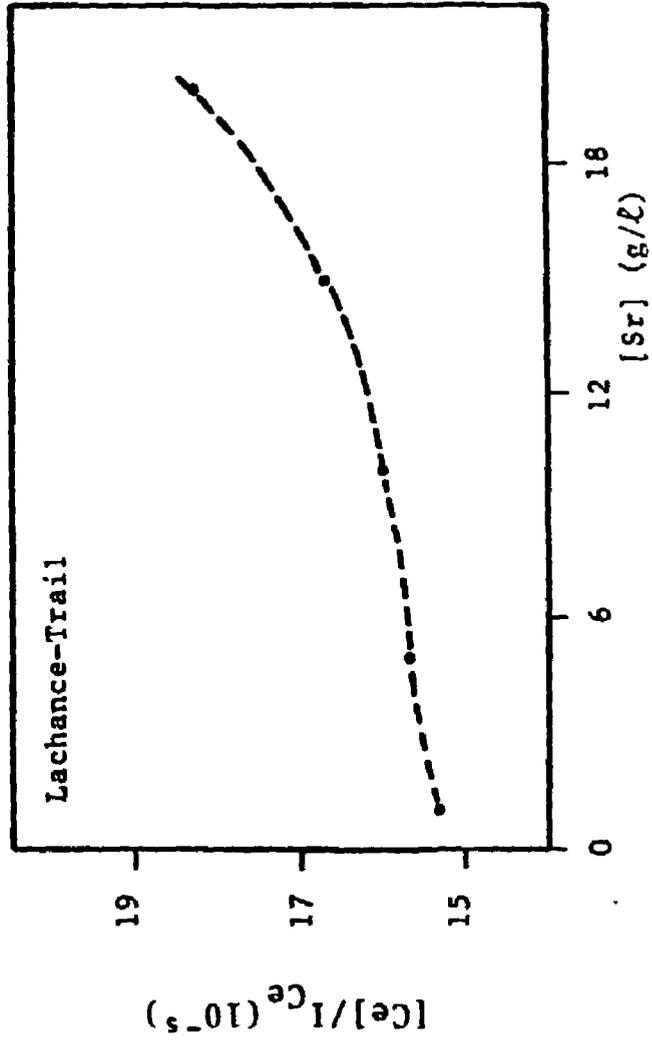
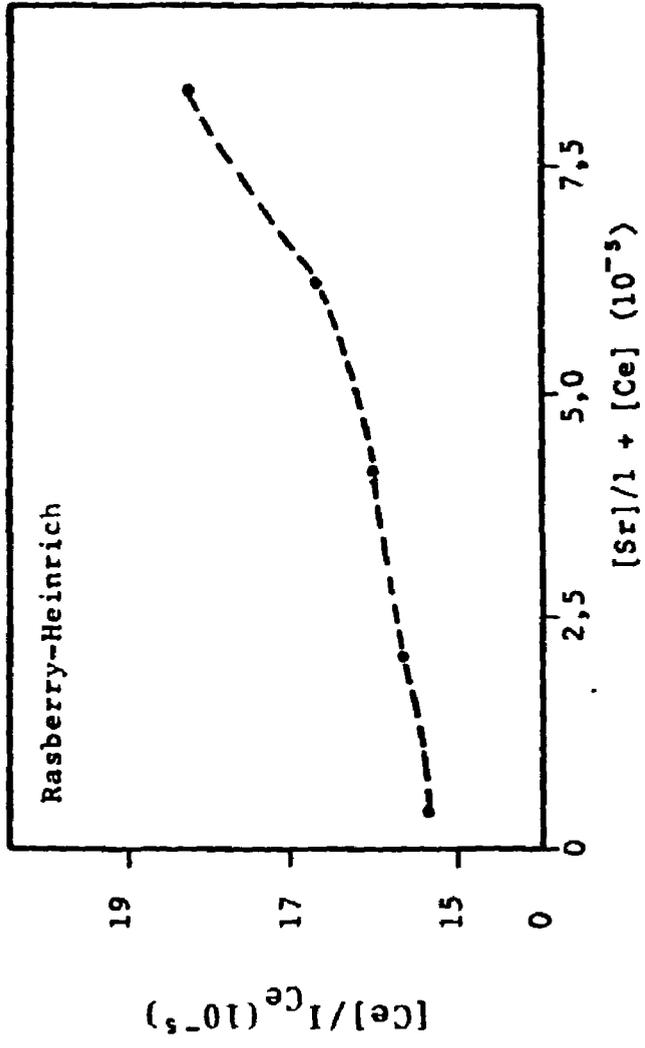


Figura IV.14. Verificação do efeito matricial para o sistema Ce-Sr

equações:

$$I_{A_1} = \frac{C_A \bar{\mu}_A (\alpha)}{\bar{\mu}_{M_1} (\alpha)} \cdot I_{A100} \quad (IV.2)$$

$$I_{A_2} = \frac{C_A \bar{\mu}_A (\alpha)}{\bar{\mu}_{M_2} (\alpha)} \cdot I_{A100} \quad (IV.3)$$

Relacionando-se as equações (IV.2) e (IV.3), tem-se:

$$\frac{I_{A_1}}{I_{A_2}} = \frac{\bar{\mu}_{M_2} (\alpha)}{\bar{\mu}_{M_1} (\alpha)} = f \quad (IV.4)$$

onde

f ..... é uma constante que pode ser determinada ex  
perimentalmente.

Na determinação da constante f, quantidades exatamen  
te iguais dos elementos Cs, La, Ce e Pr foram adicionados nas  
amostras SLWR e P-3, obtendo-se as amostras SLWR(1) e P-3 (1).  
Para cada solução foram preparadas três amostras em paralelo  
e as intensidades das radiações CsLa, LaLa, CeLa e PrLa foram  
medidas. A constante f foi determinada relacionando-se as in  
tensidades corrigidas entre essas amostras utilizando - se da  
equação (IV.4). As intensidades corrigidas e os valores da  
constante f determinados, encontram-se relacionados na Tabela  
IV.11.

O valor médio da constante f ( $\bar{f} = 1,26 \pm 0,02$ ) foi  
utilizado para a correção do efeito de absorção da amostra  
SLWR, na determinação dos elementos Cd a Gd.

#### IV.2.7. Construção das Curvas de Calibração

As intensidades líquidas para cada elemento foram ob  
tidas deduzindo-se a intensidade da radiação de fundo

Tabela IV.11. Intensidades das Radiações CsLa, LaLa, CeLa e PrLa na Determinação da Constante  $f$

| <u>Amostra</u> | <u>CsLa</u><br>(cpm) | <u>LaLa</u><br>(cpm) | <u>CeLa</u><br>(cpm) | <u>PrLa</u><br>(cpm) |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| SLWR(1)        | 240 502              | 29 117               | 59 925               | 12 207               |
|                | 232 707              | 28 287               | 58 454               | 11 654               |
|                | 239 177              | 28 838               | 60 080               | 11 821               |
| P-3(1)         | 303 033              | 36 953               | 74 499               | 15 160               |
|                | 296 818              | 36 606               | 73 757               | 14 749               |
|                | 304 472              | 36 278               | 74 199               | 14 753               |
| $\bar{f}$      | 1,27 ±<br>0,02       | 1,27 ±<br>0,02       | 1,25 ±<br>0,02       | 1,25 ±<br>0,03       |

O valor médio da constante  $\bar{f}$  é:  $1,26 \pm 0,02$ .

determinada na posição angular da sua linha característica.

As flutuações das contagens foram corrigidas, quando necessário, por meio de uma amostra "branco", constituída somente de filme de mylar, fita adesiva e filtro millipore. Uma amostra "branco" foi sempre preparada para cada série de amostras a ser introduzida no compartimento de porta - amostra do espectrômetro de raios-X para as medidas.

Para cada amostra de referência, foi preparada três amostras em paralelo e efetuou-se uma medida por amostra. O desvio padrão relativo das contagens das intensidades líquidas ou corrigidas foi obtido pela variância das contagens nas três amostras em paralelo.

A variância interna das contagens não foi considerada pelos seguintes motivos:

- pela própria fragilidade das amostras em camada fina à irradiação de raios-X,
- as medida das intensidades é afetada pela instabilidade dos nitratos, que sob uma irradiação intensa de raios-X, são parcialmente convertidos em óxidos. Essa mudança de composição da matriz produz um aumento gradativo nas intensidades, provocando uma inclinação incorreta nas curvas de calibração,
- ainda, o desvio padrão relativo calculado dessa forma é mais significativo, uma vez que considera os erros produzidos durante a preparação das amostras, principalmente, os erros provocados pelas pequenas diferenças de alíquotas durante a preparação das amostras. Ao passo que a variância das contagens é provocada somente pelas flutuações das contagens estatísticas.

As linhas características que têm interferência

espectral como  $YK\alpha$ ,  $ZrK\alpha$ ,  $MoK\alpha$ ,  $LaL\alpha$ ,  $CeL\alpha$ ,  $PrL\alpha$ ,  $NdL\alpha$ ,  $SmL\alpha$ ,  $EuL\alpha$  e  $GdL\alpha$  foram corrigidas utilizando-se das equações respectivamente, de (III.9) a (III.18).

Como um exemplo da correção da interferência espectral do método de razão das intensidades, os valores obtidos para as intensidades medidas, calculadas e corrigidas na construção das curvas de calibração para os elementos zircônio e lantânio são relacionados, respectivamente, nas Tabelas IV.12 e IV.13.

As linhas livres de interferência espectral como  $CsL\beta_1$ ,  $PrL\beta_1$ ,  $NdL\beta_1$ ,  $SmL\beta_1$ ,  $EuL\beta_1$  e  $GdL\beta_1$  também foram medidas. Os resultados obtidos com a medida dessas radiações oferecem uma informação adicional na comparação dos resultados obtidos pelo método de razão das intensidades.

Utilizando-se do programa SAS (Statistical Analysis System) implantado na Divisão de Apoio à Engenharia e Pesquisa do Centro de Informações do IPEN/CNEN/SP, todas as curvas de calibração foram ajustadas pelo método de mínimo quadrados.

As curvas de calibração obtidas para os elementos Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd são apresentadas nas Figuras IV.15 a IV.27, aonde as intensidades medidas e/ou corrigidas são representadas em função da concentração do elemento em questão. Nessas figuras, a média das intensidades nas três amostras em paralelo com seu respectivo desvio padrão relativo é relacionada com a concentração, para visualizar melhor o nível da correção da interferência espectral introduzido. O mesmo critério foi adotado na não colocação do desvio padrão relativo nas curvas de calibração dos elementos zircônio, molibdênio, samário e európio.

Os elementos Cs, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd apresentam duas curvas de calibração, uma vez que esses elementos foram

Tabela IV.12. Valores Obtidos para as Intensidades das Radiações Características ZrK $\alpha$  e SrK $\alpha$  Medidas na Amostra, SrK $\beta_{1,2}$ , Calculada e ZrK $\alpha$  Corrigida para as Amostras de Referência

| <u>Amostra de referência</u> | <u>[Zr]<br/>(g/l)</u> | <u>I<sub>ZrK<math>\alpha</math></sub><br/>medida (cps)</u> | <u>I<sub>SrK<math>\alpha</math></sub><br/>medida (cps)</u> | <u>I<sub>SrK<math>\beta_{1,2}</math></sub><br/>calculada (cps)</u> | <u>I<sub>ZrK<math>\alpha</math></sub><br/>corrigida (cps)</u> |
|------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1                            | 12,002                | 1.792                                                      | 349                                                        | 29                                                                 | 1.763                                                         |
|                              |                       | 1.817                                                      | 351                                                        | 30                                                                 | 1.787                                                         |
|                              |                       | 1.829                                                      | 356                                                        | 29                                                                 | 1.800                                                         |
| 2                            | 6,002                 | 911                                                        | 457                                                        | 38                                                                 | 873                                                           |
|                              |                       | 955                                                        | 474                                                        | 39                                                                 | 916                                                           |
|                              |                       | 955                                                        | 474                                                        | 39                                                                 | 916                                                           |
| 3                            | 4,800                 | 744                                                        | 560                                                        | 46                                                                 | 698                                                           |
|                              |                       | 781                                                        | 581                                                        | 48                                                                 | 733                                                           |
|                              |                       | 778                                                        | 596                                                        | 49                                                                 | 729                                                           |
| 4                            | 3,600                 | 552                                                        | 120                                                        | 10                                                                 | 542                                                           |
|                              |                       | 566                                                        | 120                                                        | 10                                                                 | 556                                                           |
|                              |                       | 549                                                        | 118                                                        | 10                                                                 | 539                                                           |
| 5                            | 2,400                 | 379                                                        | 232                                                        | 19                                                                 | 360                                                           |
|                              |                       | 399                                                        | 238                                                        | 20                                                                 | 379                                                           |
|                              |                       | 394                                                        | 237                                                        | 19                                                                 | 375                                                           |

Tabela 13. Valores Obtidos para as Intensidades das Radiações Características LaLa e CsLa Medidas na Amostra, CsLβ<sub>1</sub> Calculada e LaLa Corrigida para as Amostras de Referência

| <u>Amostra de referência</u> | <u>[La] (g/l)</u> | <u>I<sub>LaLa</sub> medida (cps)</u> | <u>I<sub>CsLa</sub> medida (cps)</u> | <u>I<sub>CsLβ<sub>1</sub></sub> calculada (cps)</u> | <u>I<sub>LaLa</sub> corrigida (cps)</u> |
|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1                            | 1,0               | 369                                  | 6.573                                | 232                                                 | 137                                     |
|                              |                   | 405                                  | 7.143                                | 252                                                 | 153                                     |
|                              |                   | 373                                  | 6.563                                | 232                                                 | 141                                     |
| 2                            | 2,0               | 486                                  | 5.269                                | 186                                                 | 300                                     |
|                              |                   | 504                                  | 5.398                                | 191                                                 | 313                                     |
|                              |                   | 486                                  | 5.214                                | 184                                                 | 302                                     |
| 3                            | 3,0               | 622                                  | 4.008                                | 141                                                 | 481                                     |
|                              |                   | 618                                  | 3.998                                | 141                                                 | 477                                     |
|                              |                   | 617                                  | 4.046                                | 143                                                 | 474                                     |
| 4                            | 4,0               | 721                                  | 2.590                                | 91                                                  | 630                                     |
|                              |                   | 717                                  | 2.596                                | 92                                                  | 626                                     |
|                              |                   | 709                                  | 2.547                                | 90                                                  | 619                                     |
| 5                            | 5,0               | 810                                  | 1.294                                | 46                                                  | 764                                     |
|                              |                   | 829                                  | 1.331                                | 47                                                  | 782                                     |
|                              |                   | 853                                  | 1.379                                | 49                                                  | 804                                     |

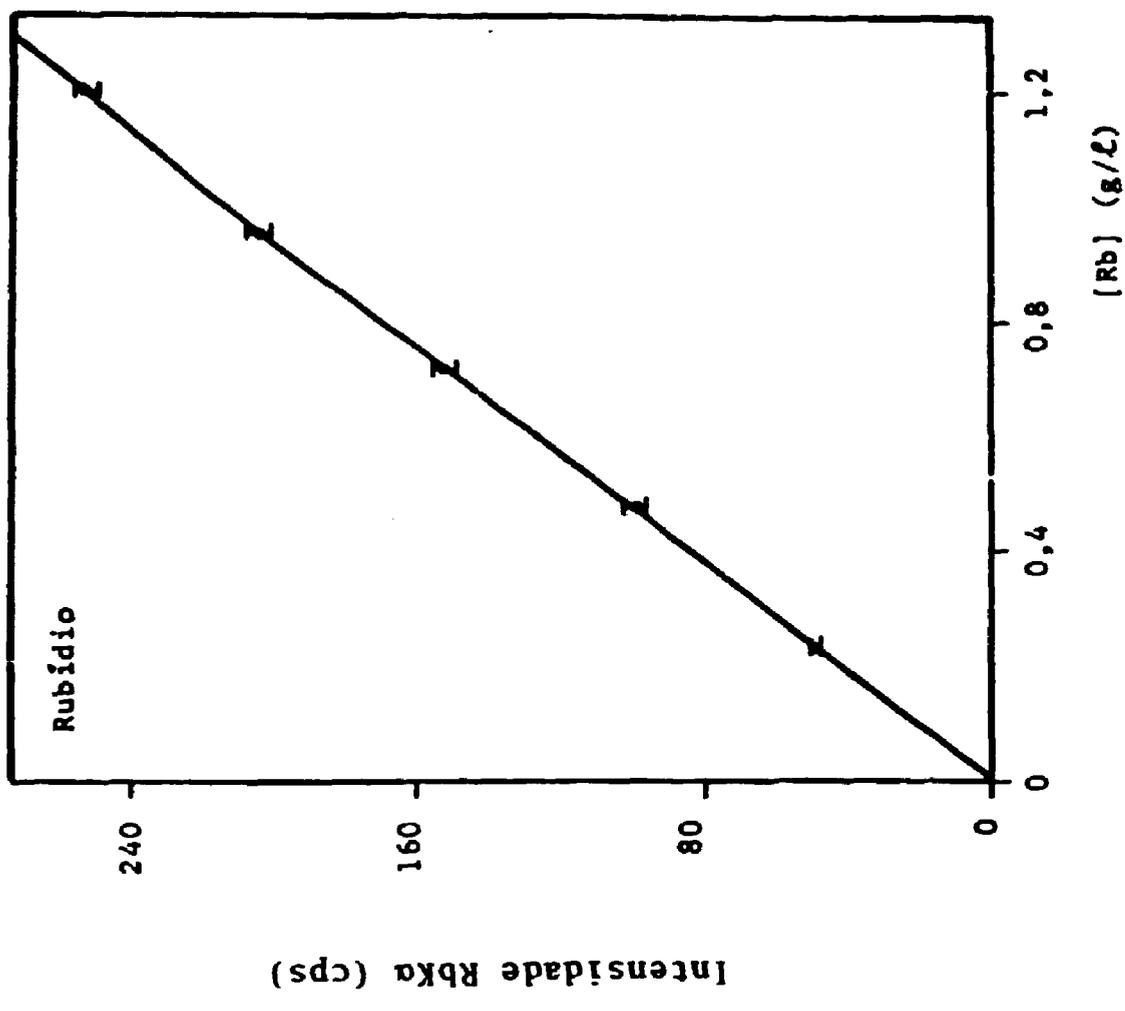
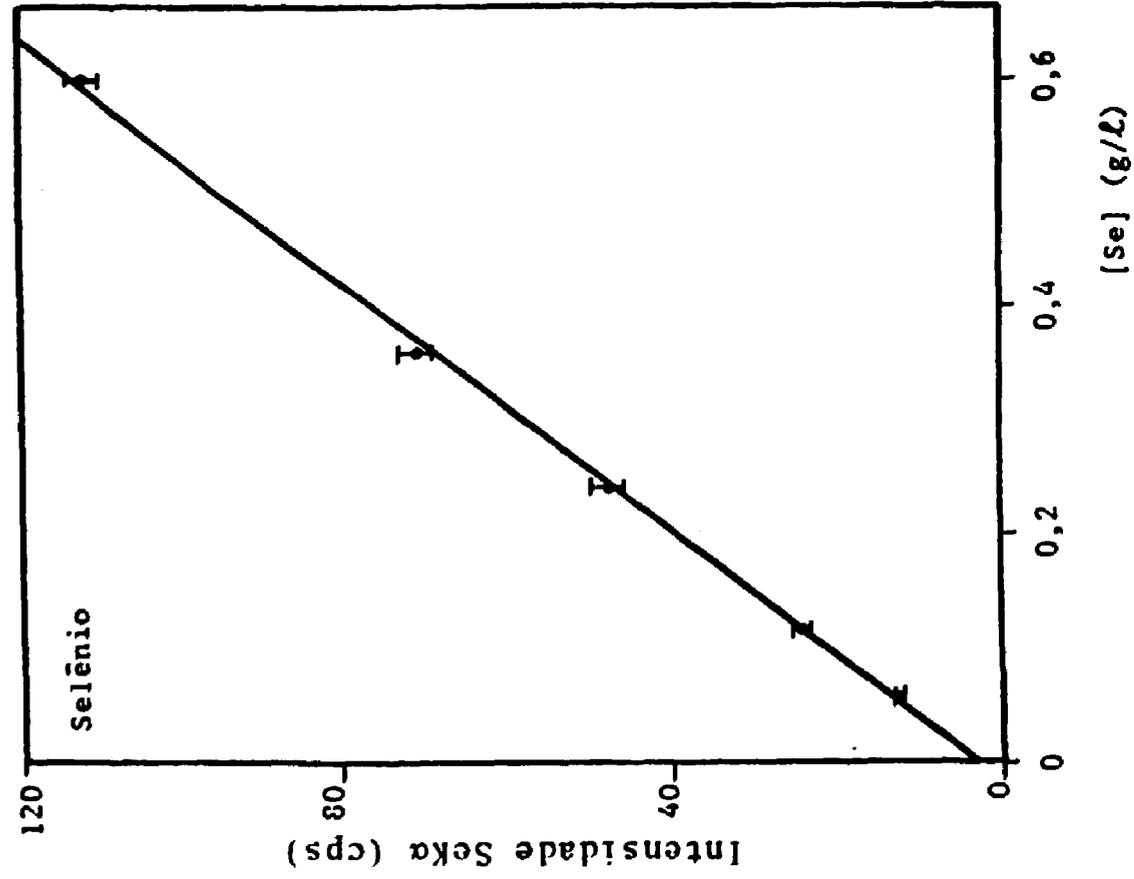


Figura IV.15. Curvas de calibração para o selênio e rubídio - Intensidade fluorescente em função da concentração

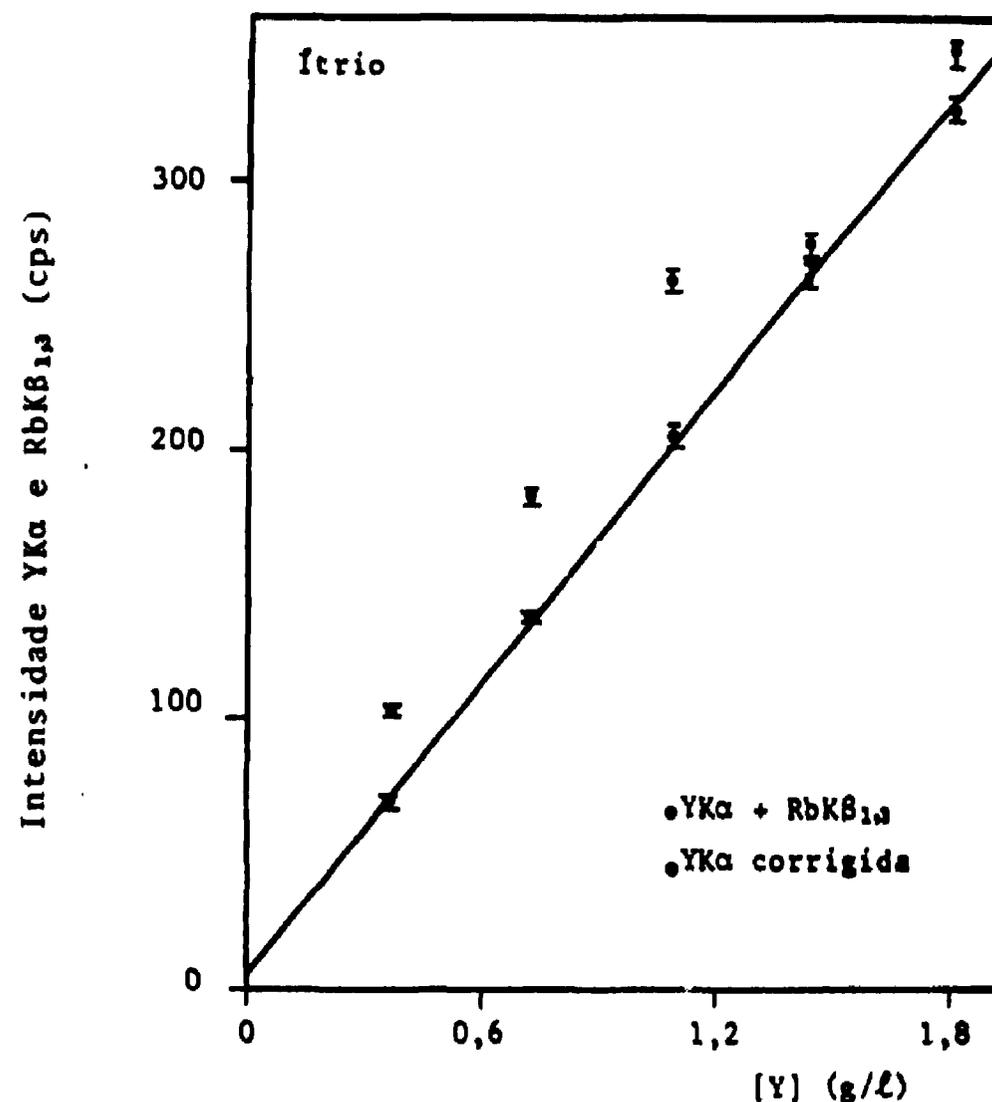
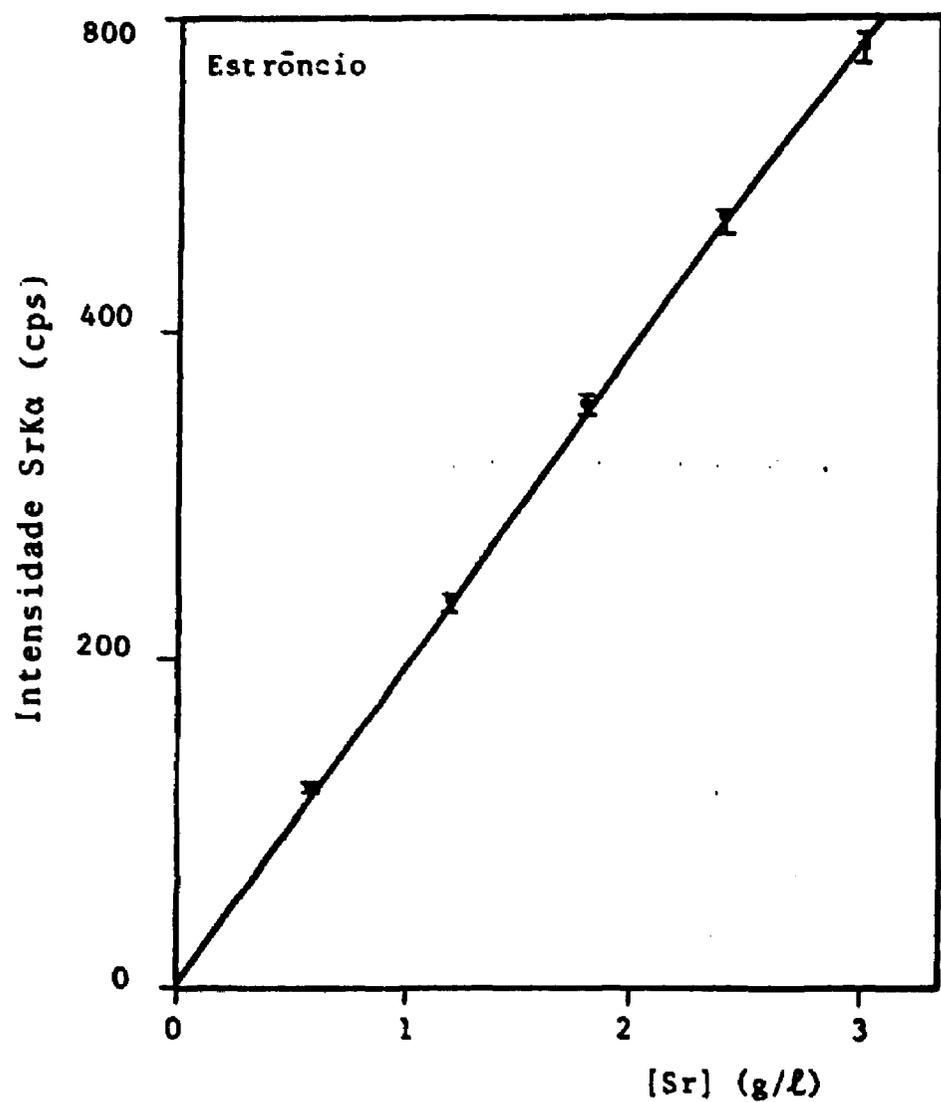


Figura IV.16. Curvas de calibração para o estrôncio e ítrio - Intensidade fluorescente em função da concentração

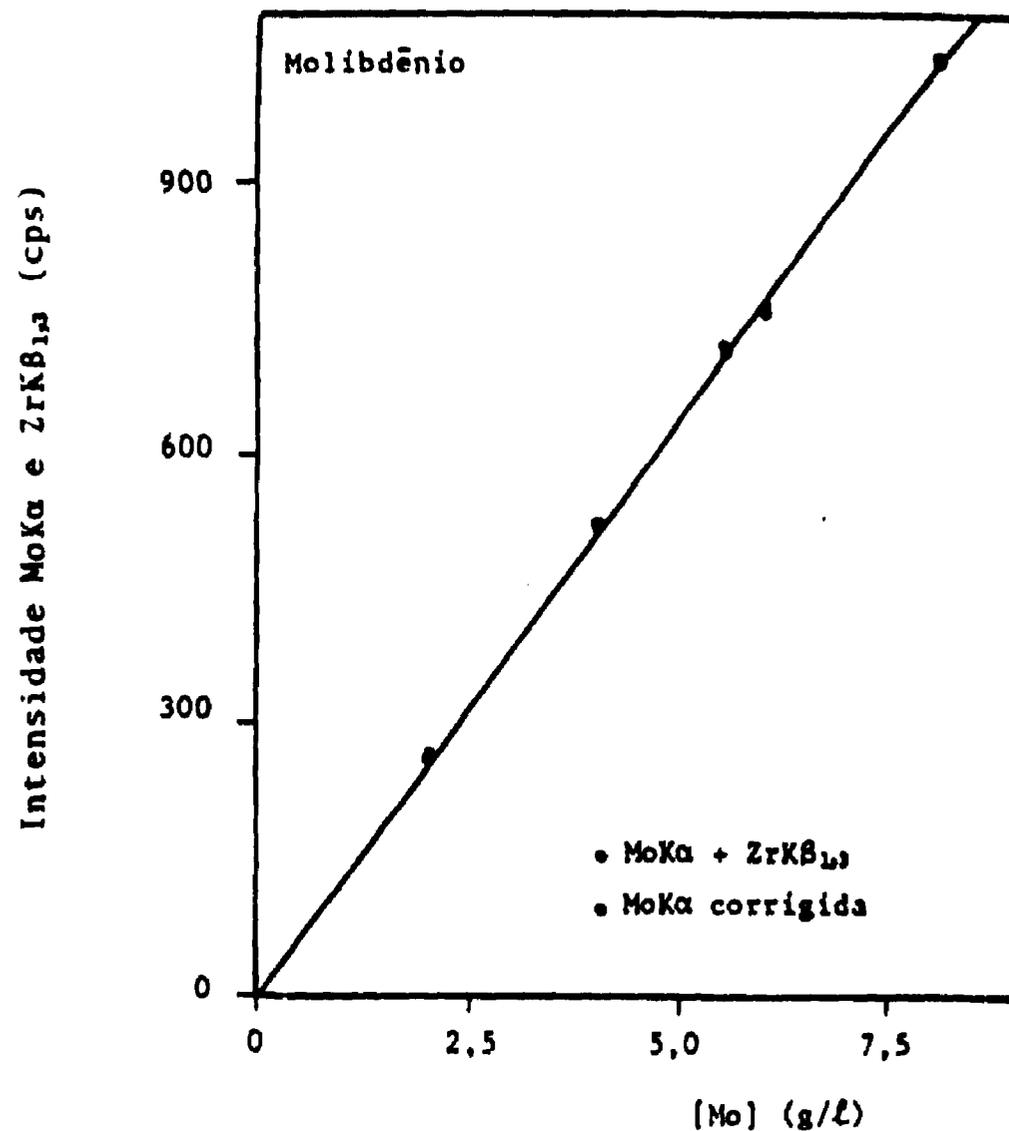
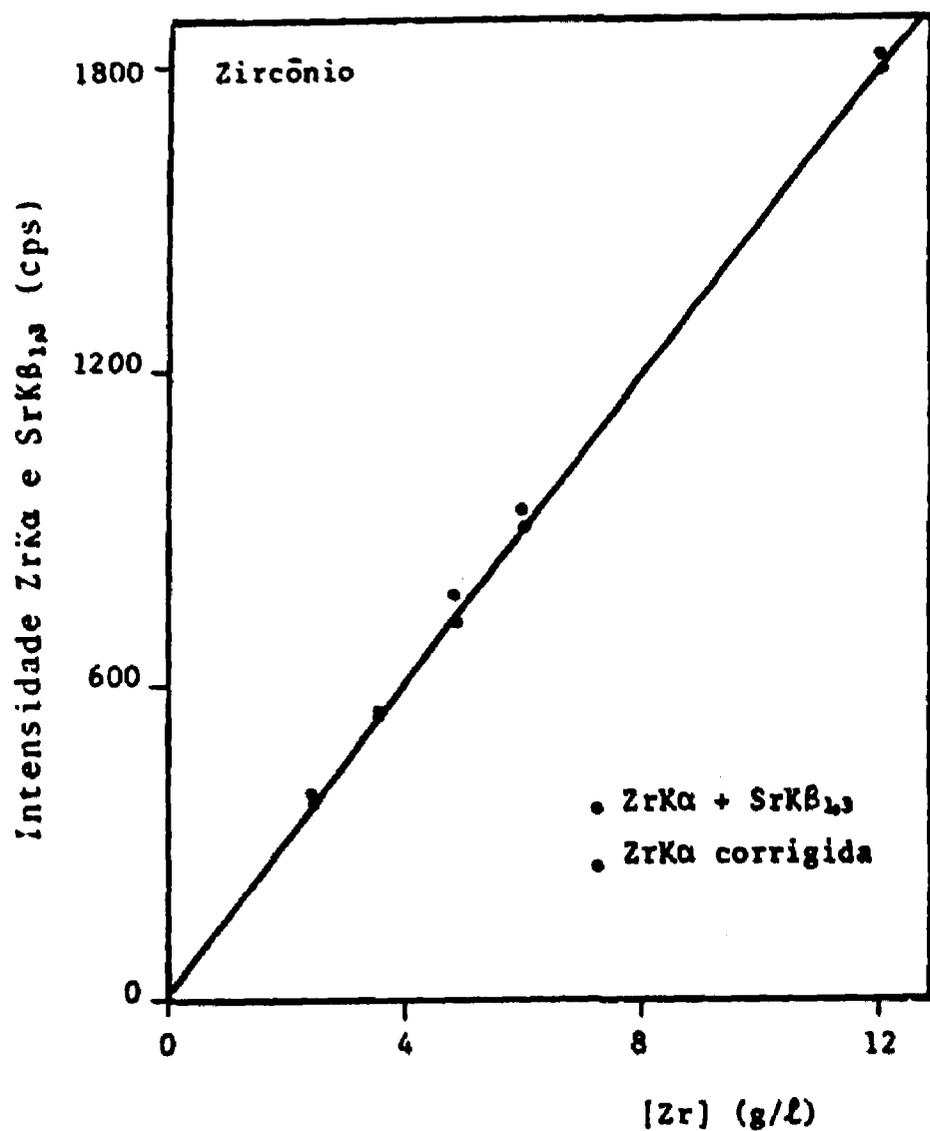


Figura IV.17. Curvas de calibração para o zircônio e molibdênio - Intensidade fluorescente em função da concentração

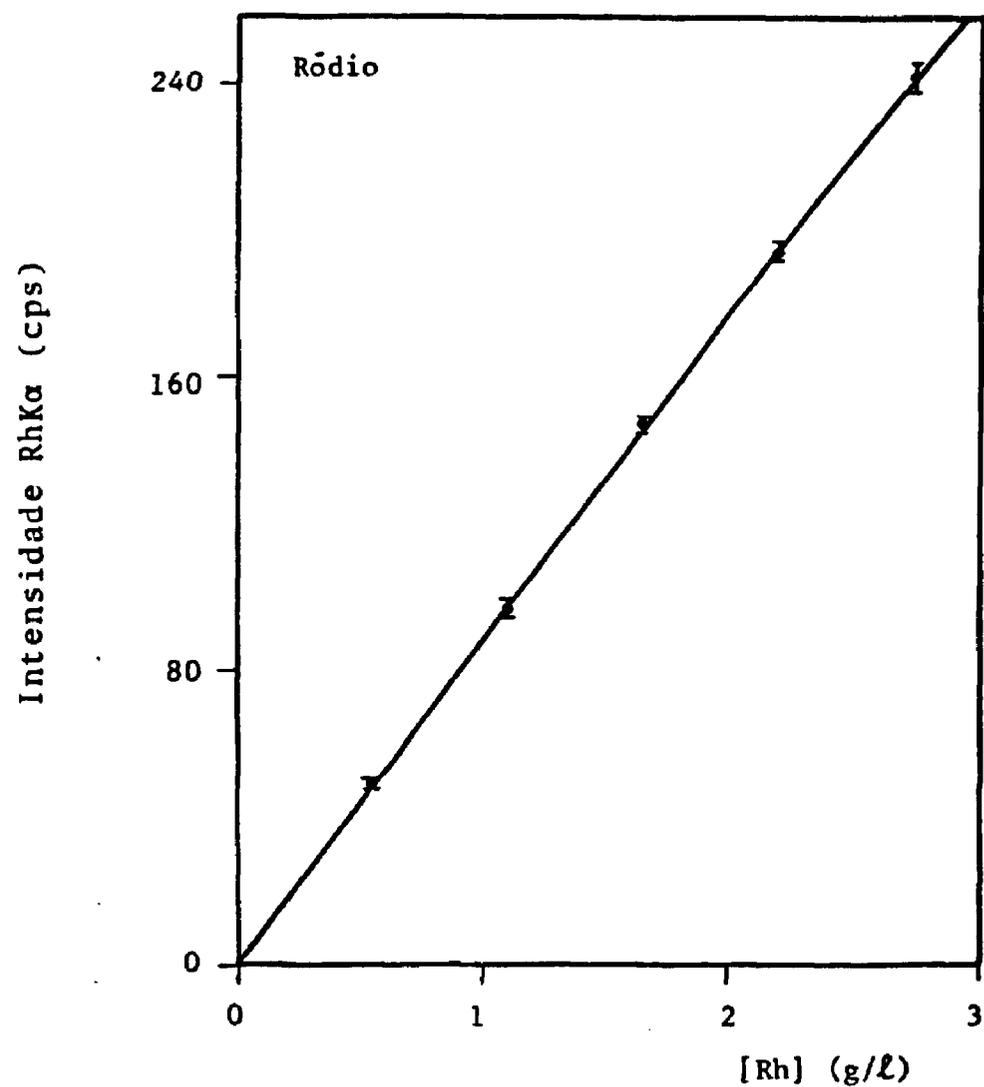
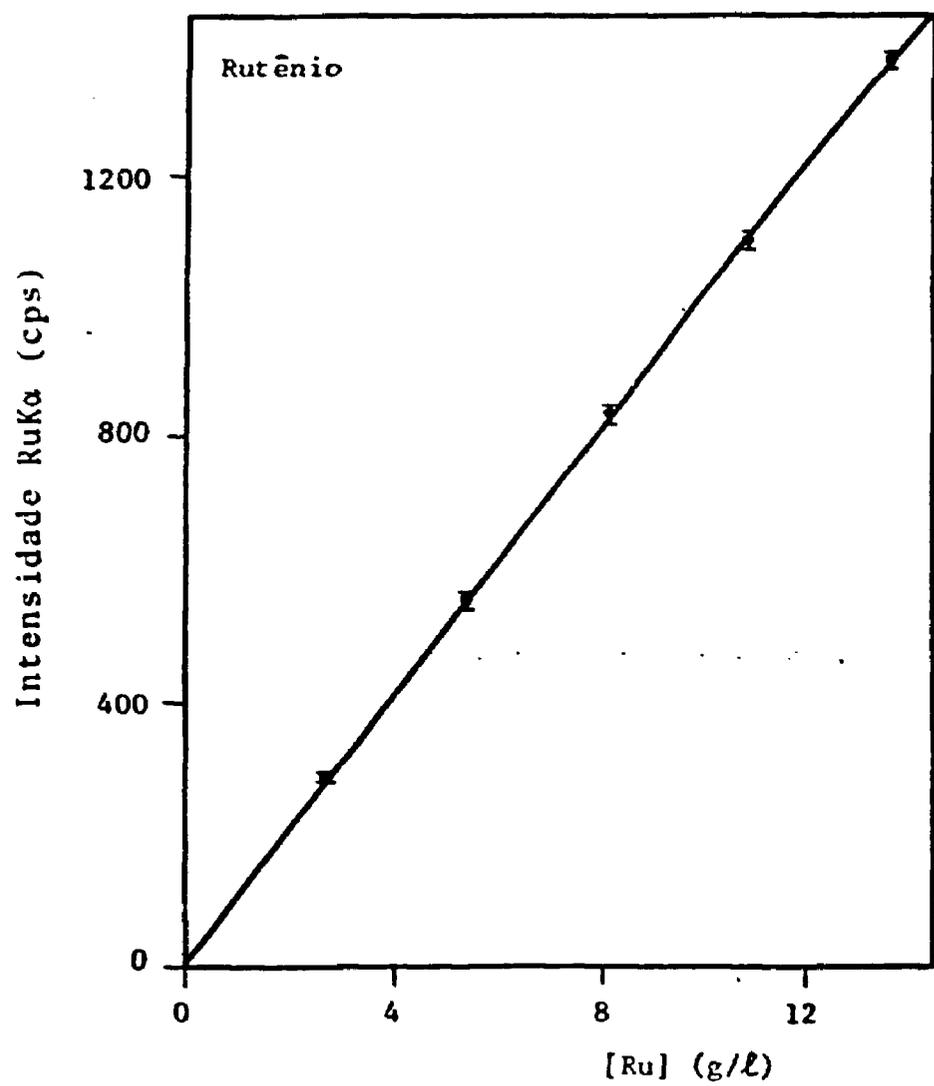


Figura IV.18. Curvas de Calibração para o rutênio e ródio - Intensidade fluorescente em função da concentração

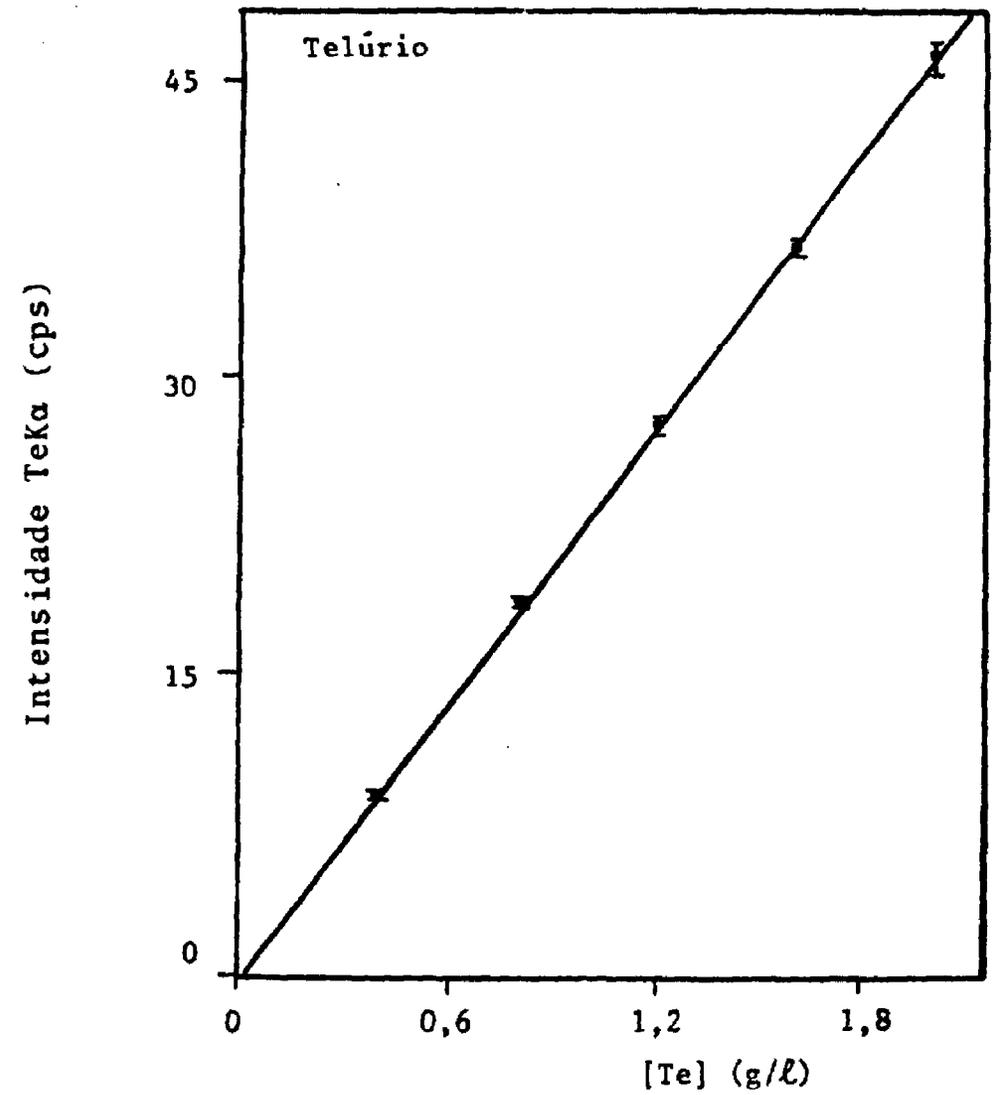
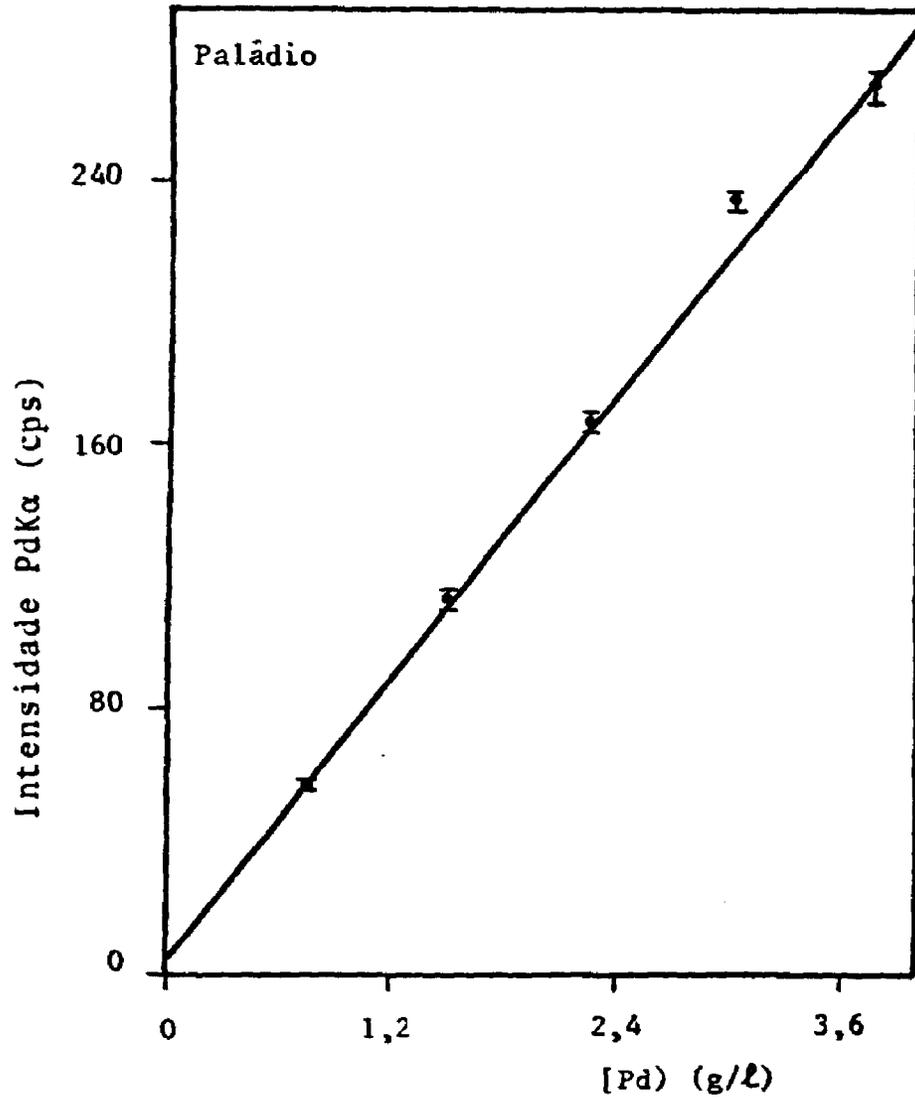


Figura IV.19. Curvas de calibração para o paládio e telúrio - Intensidade fluorescente em função da concentração

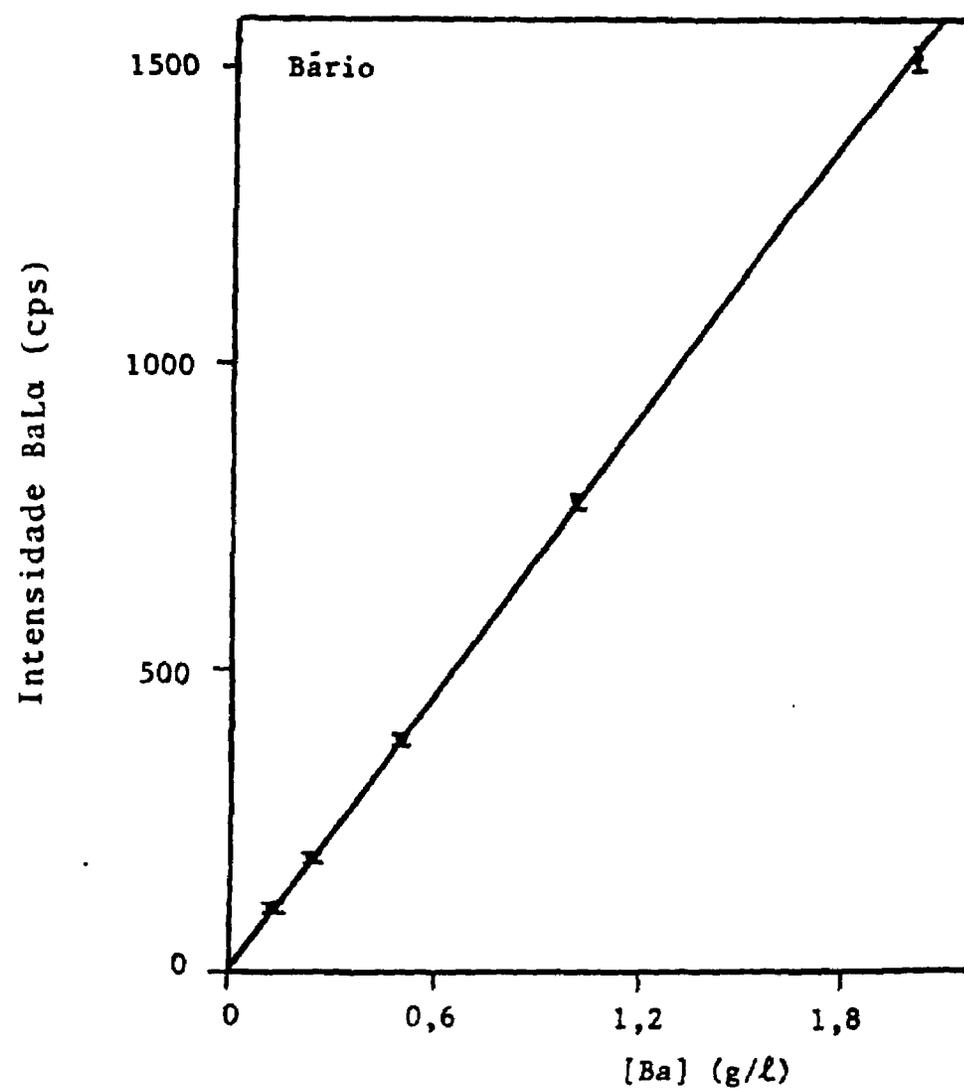
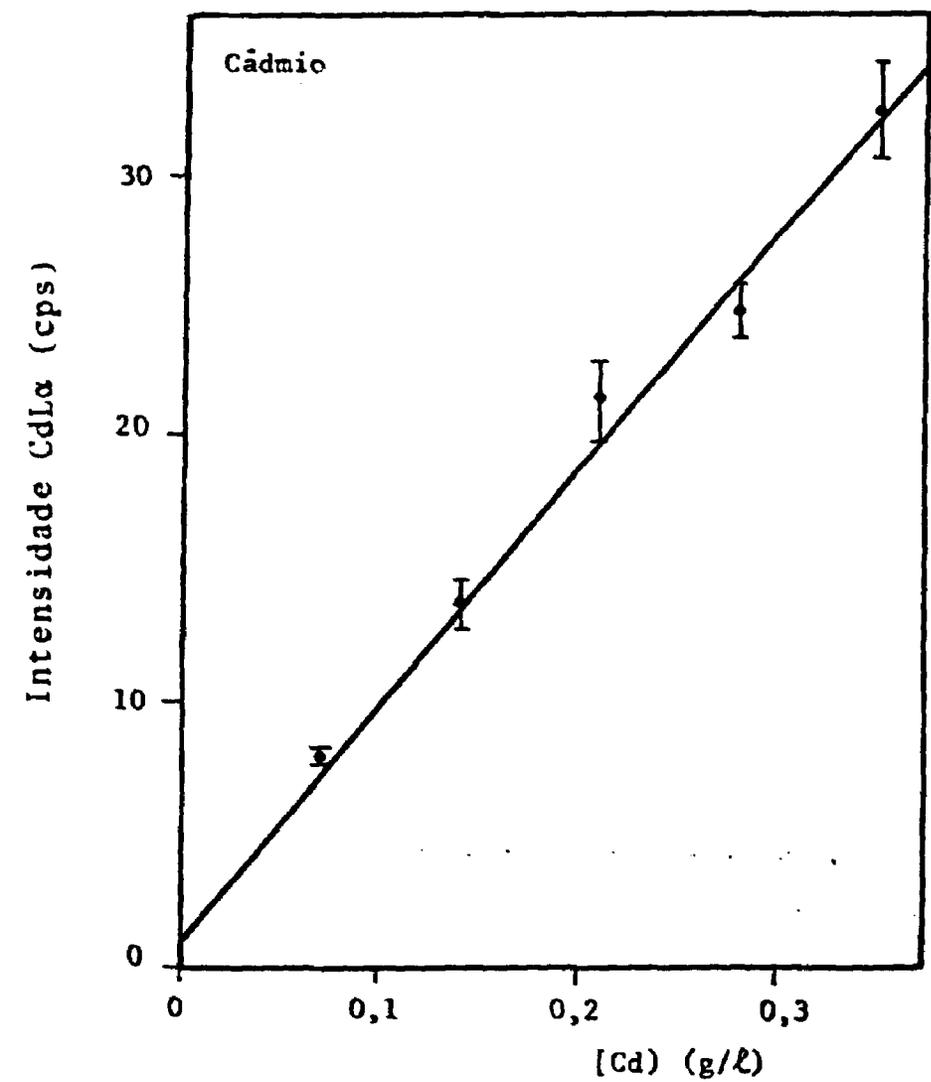


Figura IV.20. Curvas de calibração para o cádmio e bário - Intensidade fluorescente em função da concentração

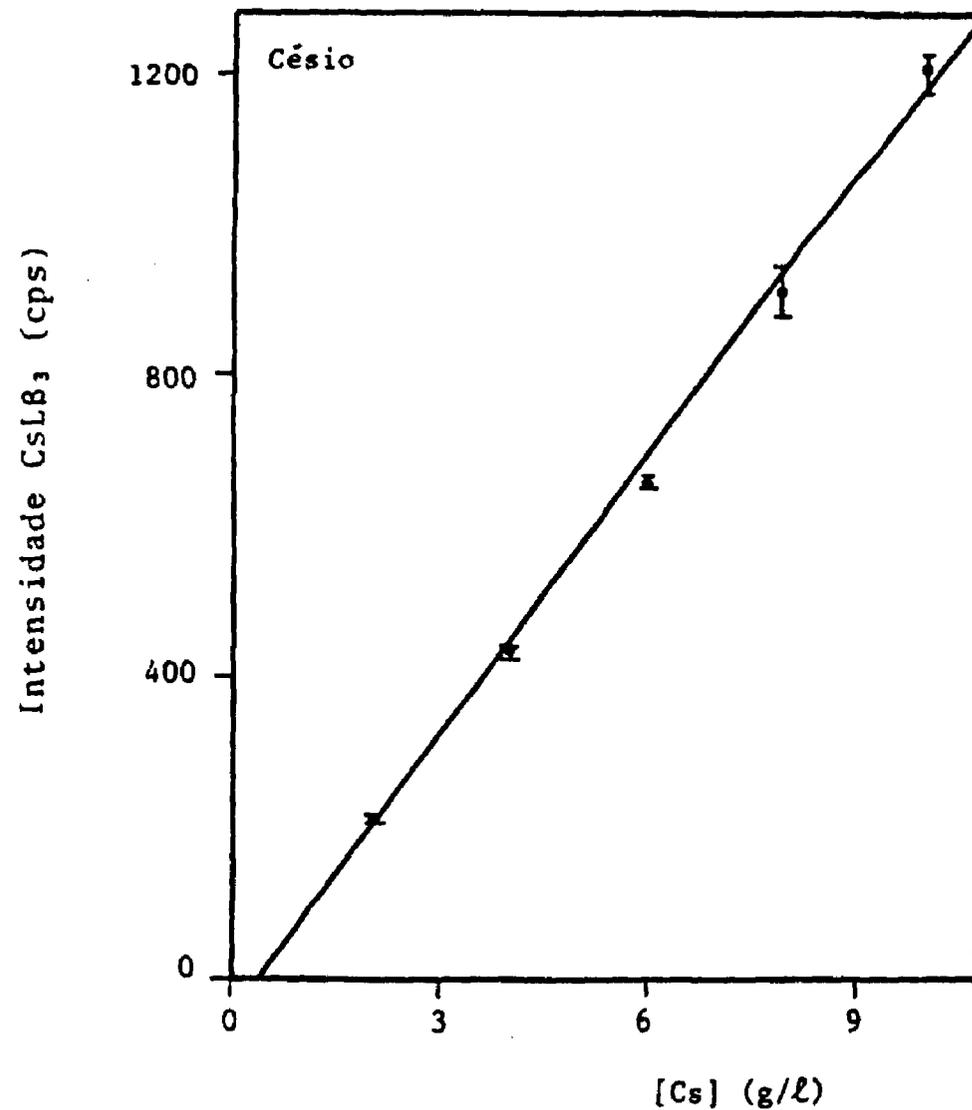
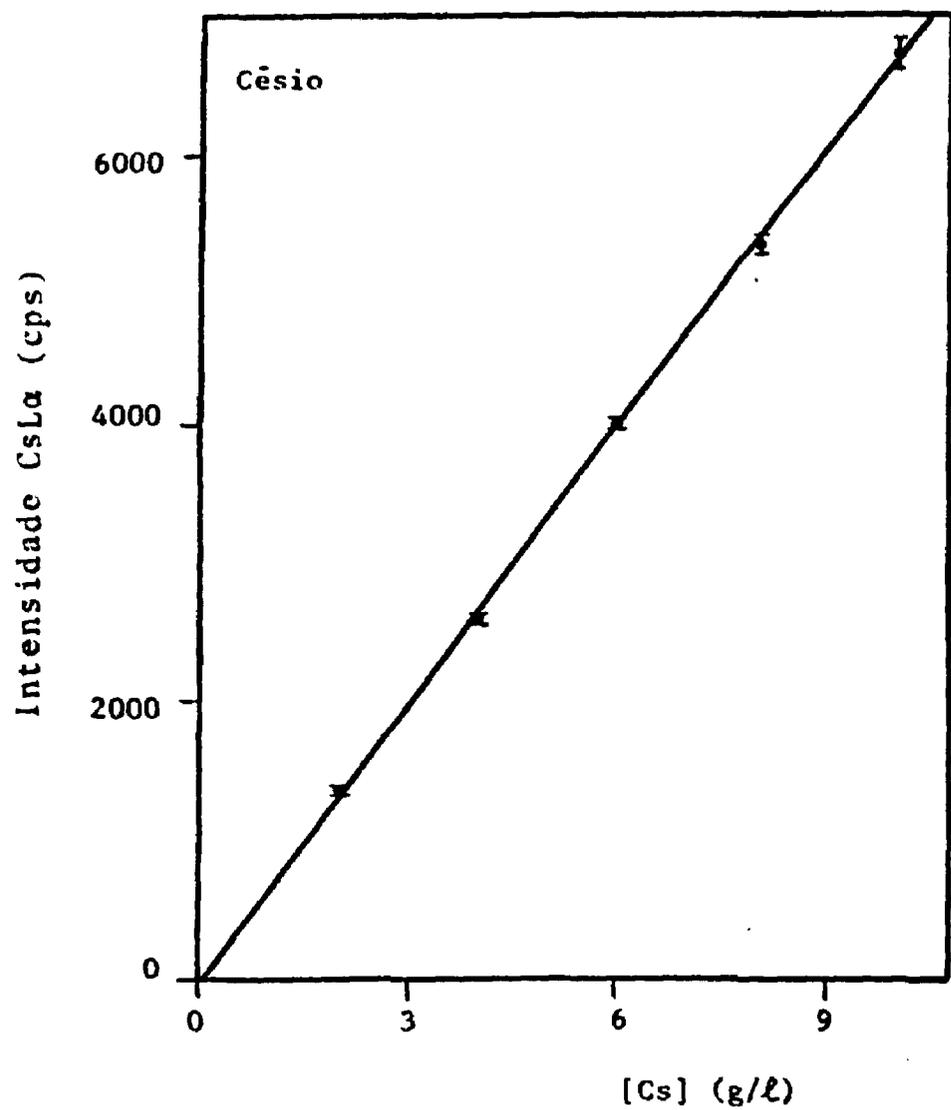


Figura IV.21. Curvas de calibração para o césio - Intensidade fluorescente em função da concentração

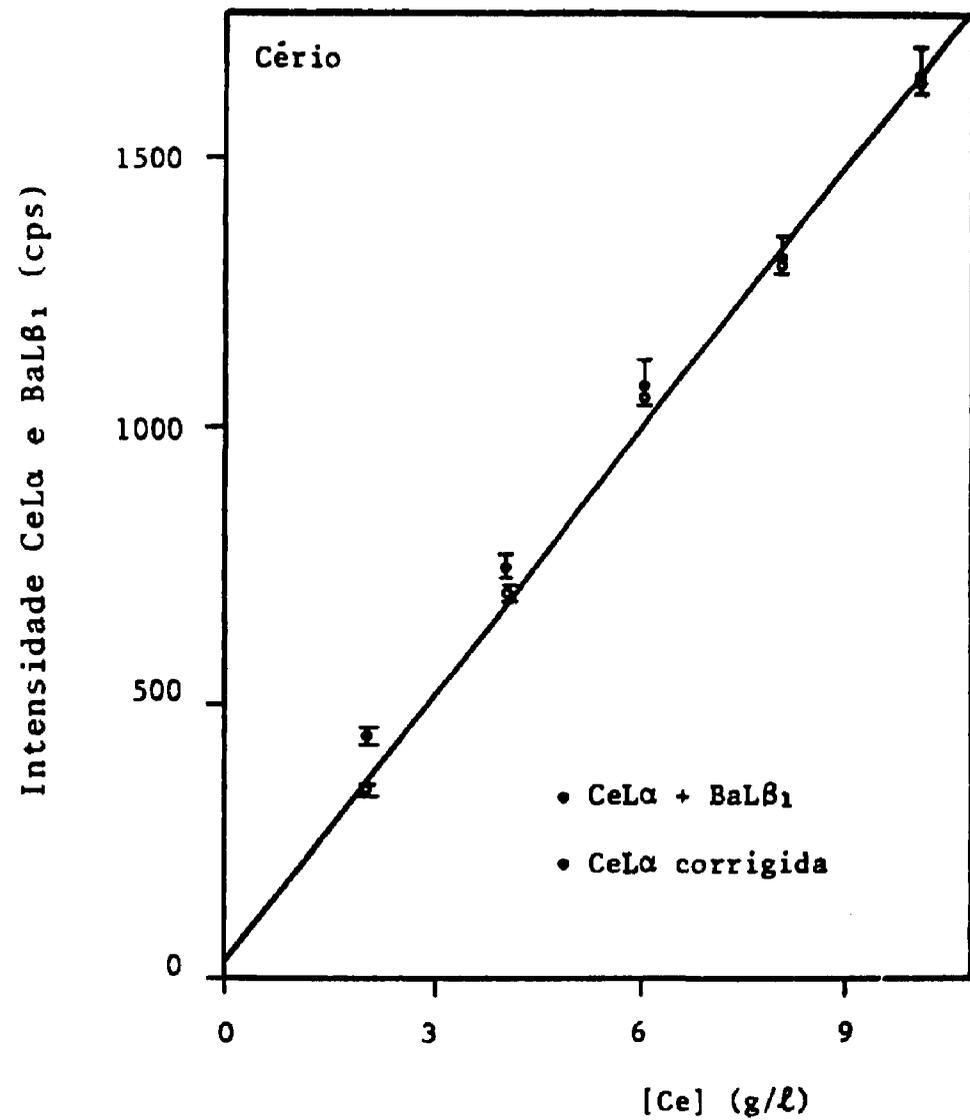
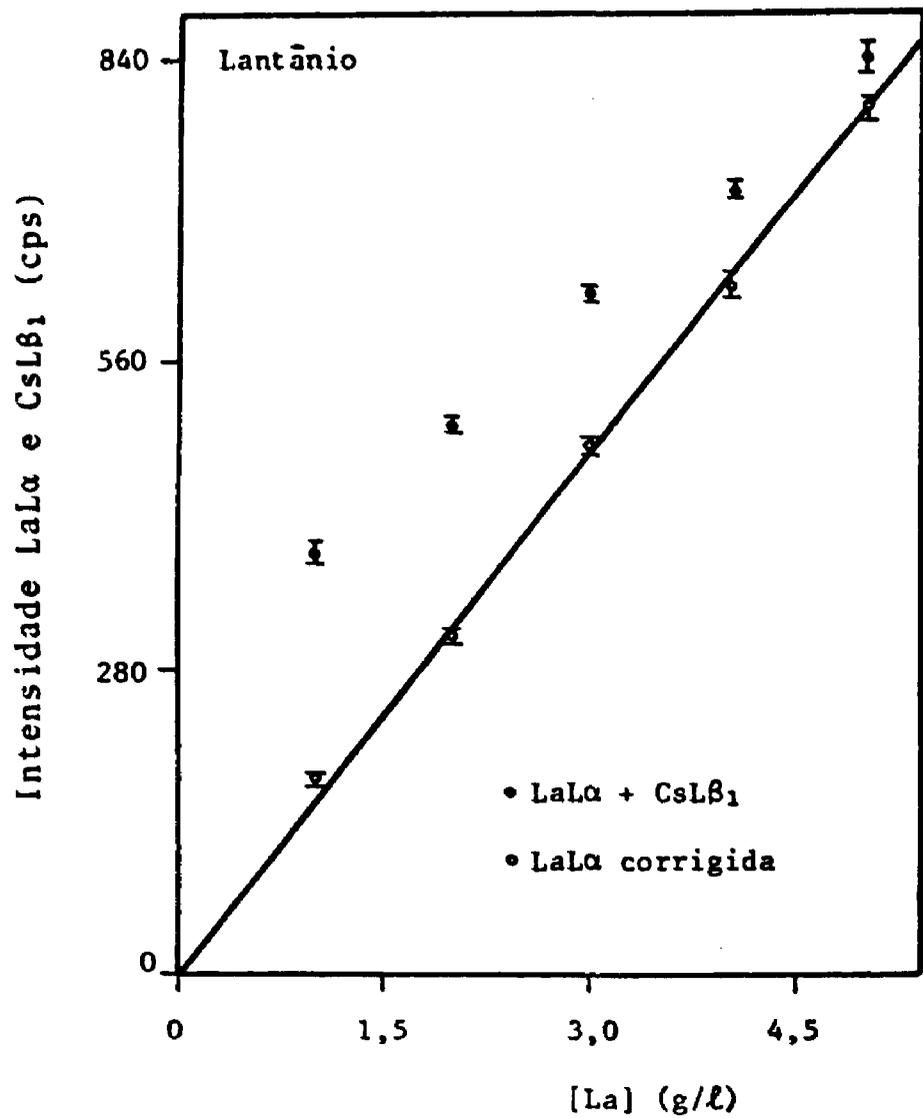


Figura IV.22. Curvas de calibração para o lantânio e o cério - Intensidade fluorescente em função da concentração

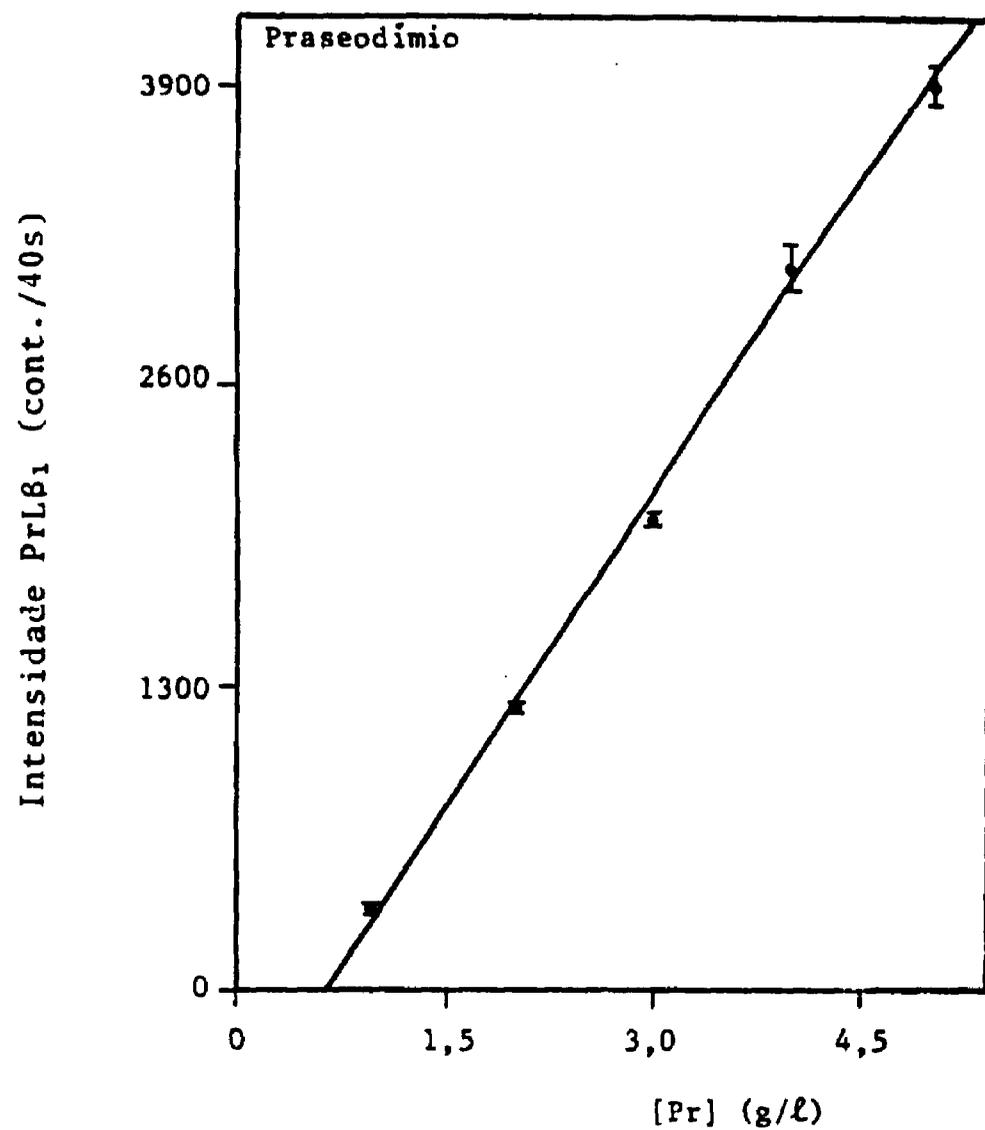
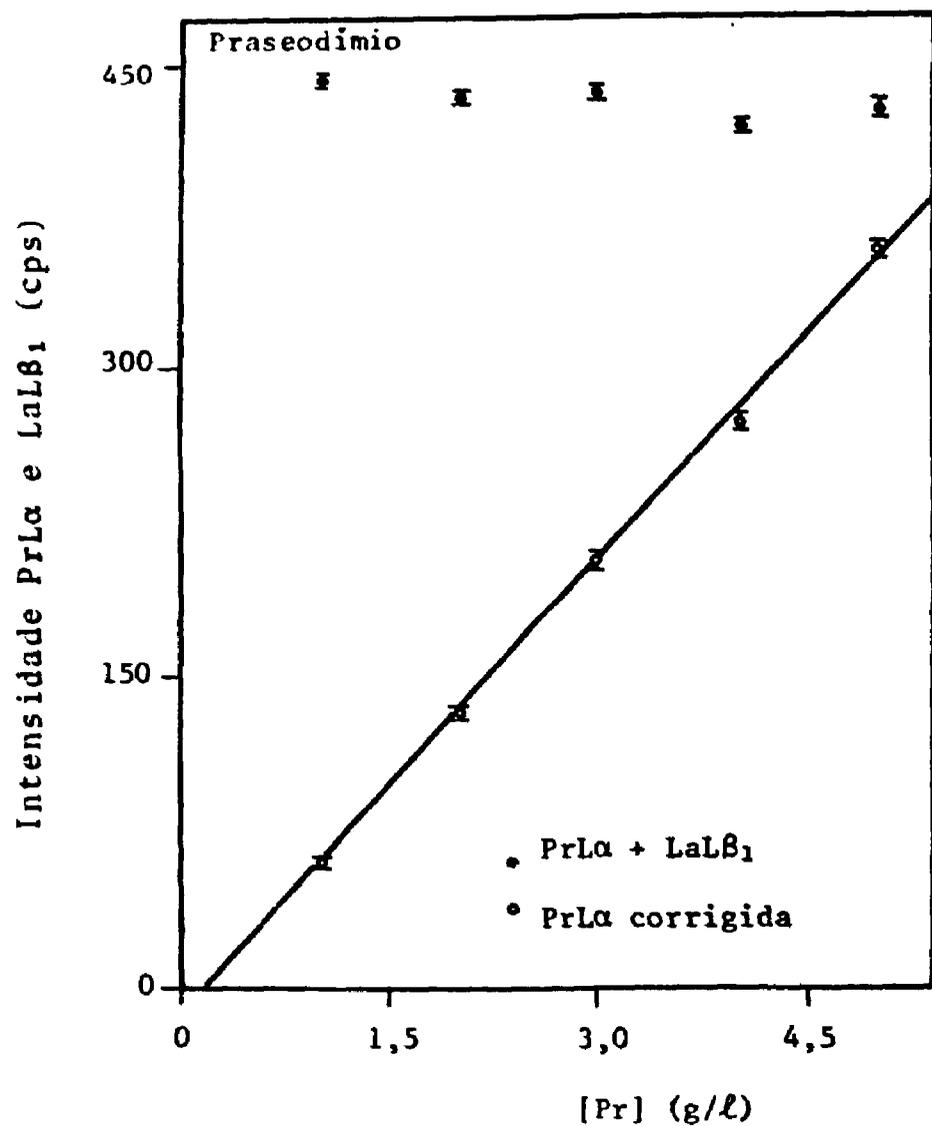


Figura IV.23. Curvas de calibração para o praseodímio - Intensidade fluorescente em função da concentração

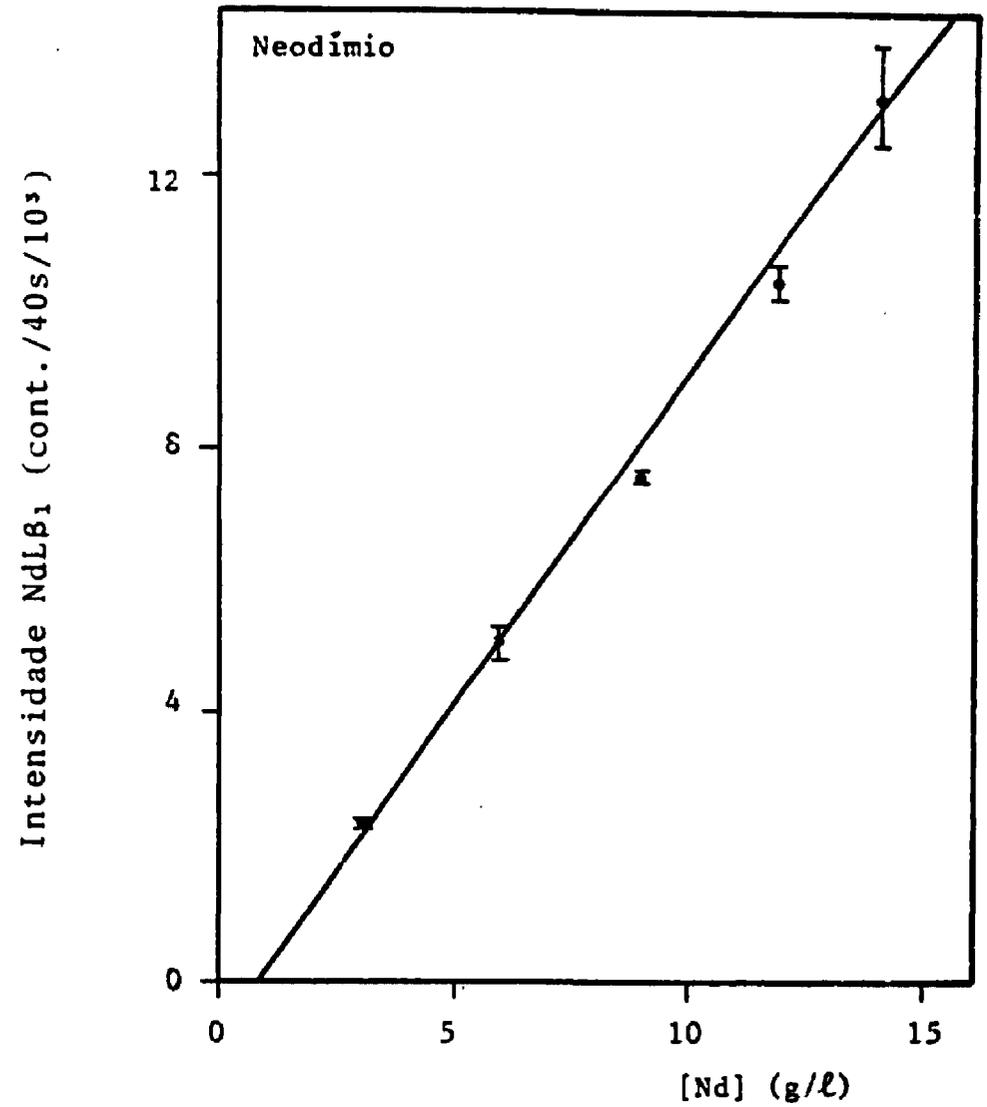
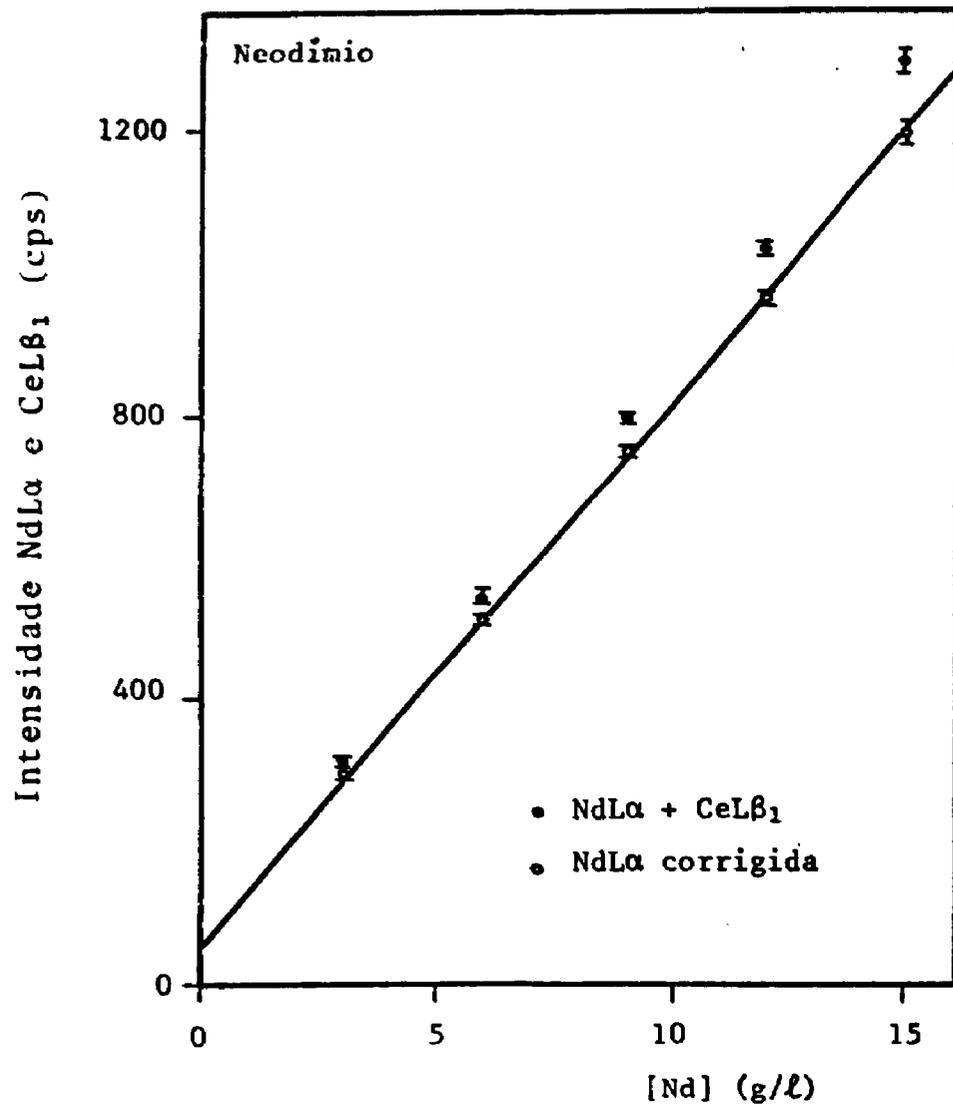


Figura IV.24. Curvas de calibração para o neodímio - Intensidade fluorescente em função da concentração

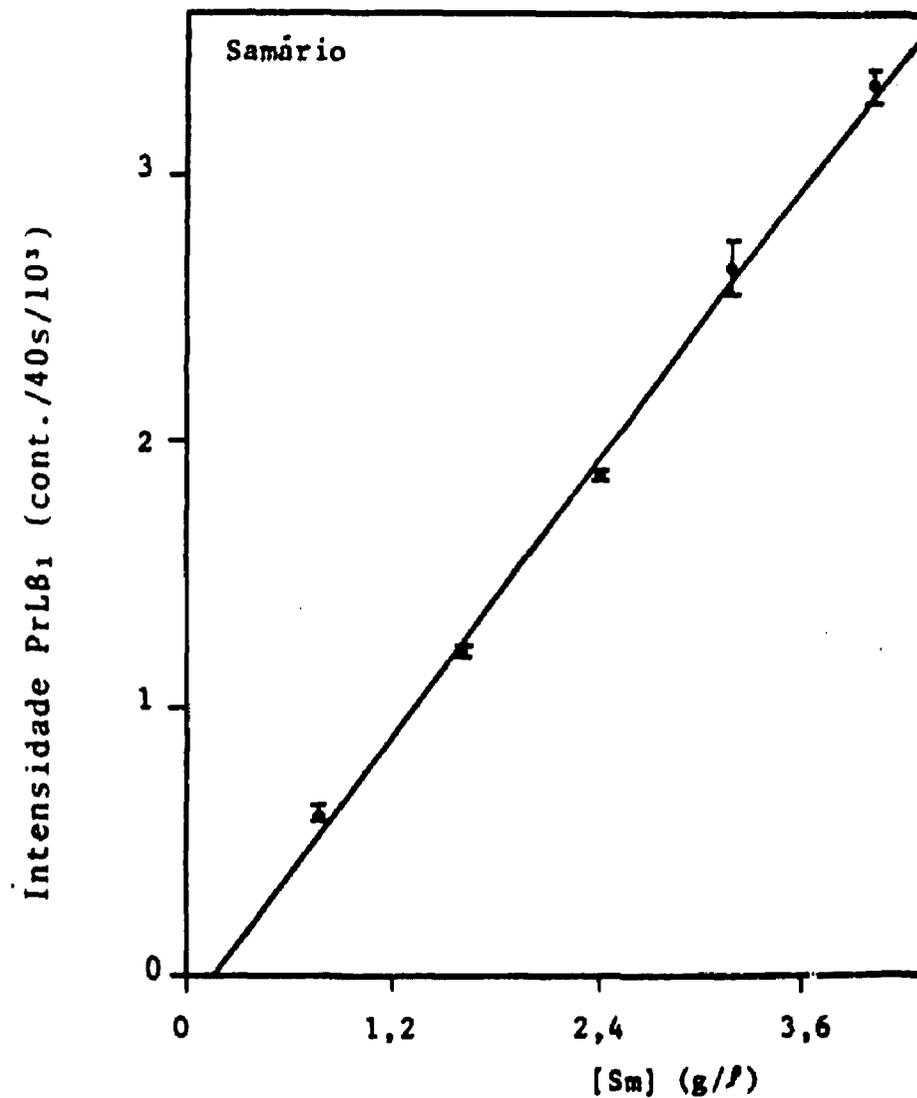
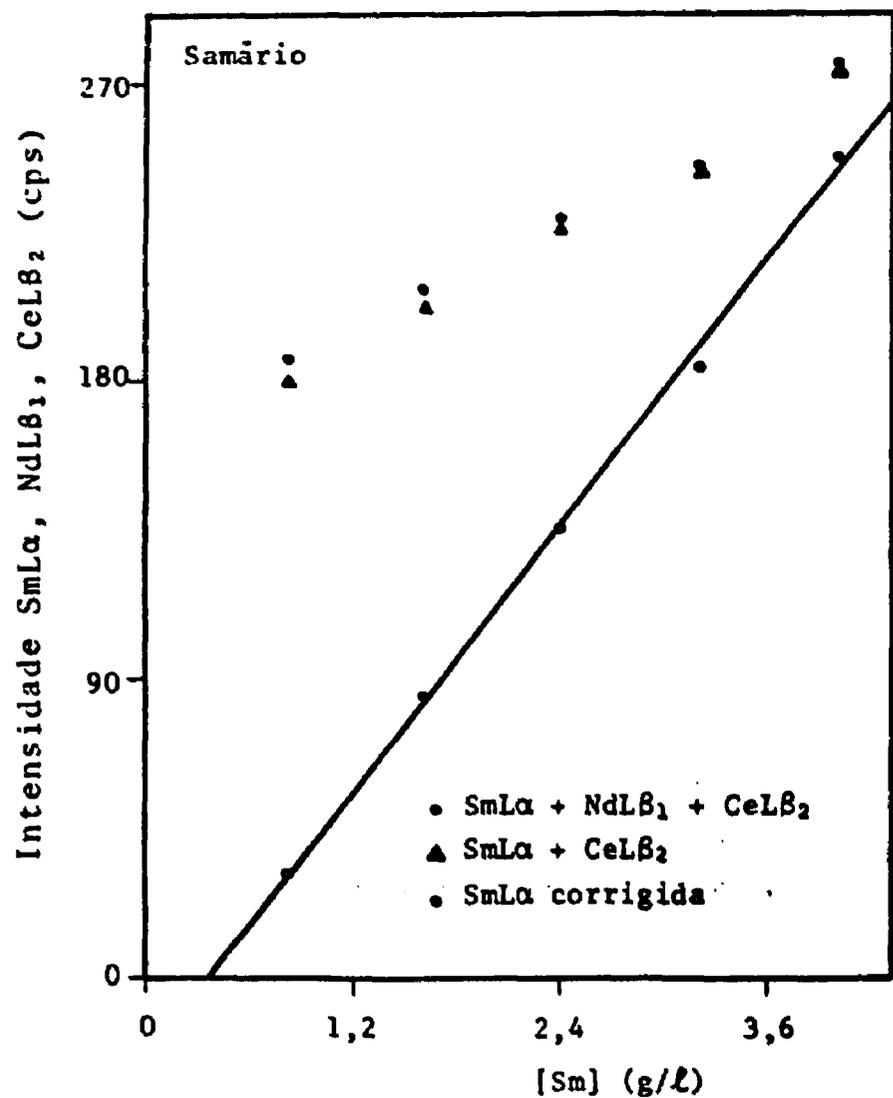


Figura IV.25. Curvas de calibração para o samário - Intensidade fluorescente em função da concentração

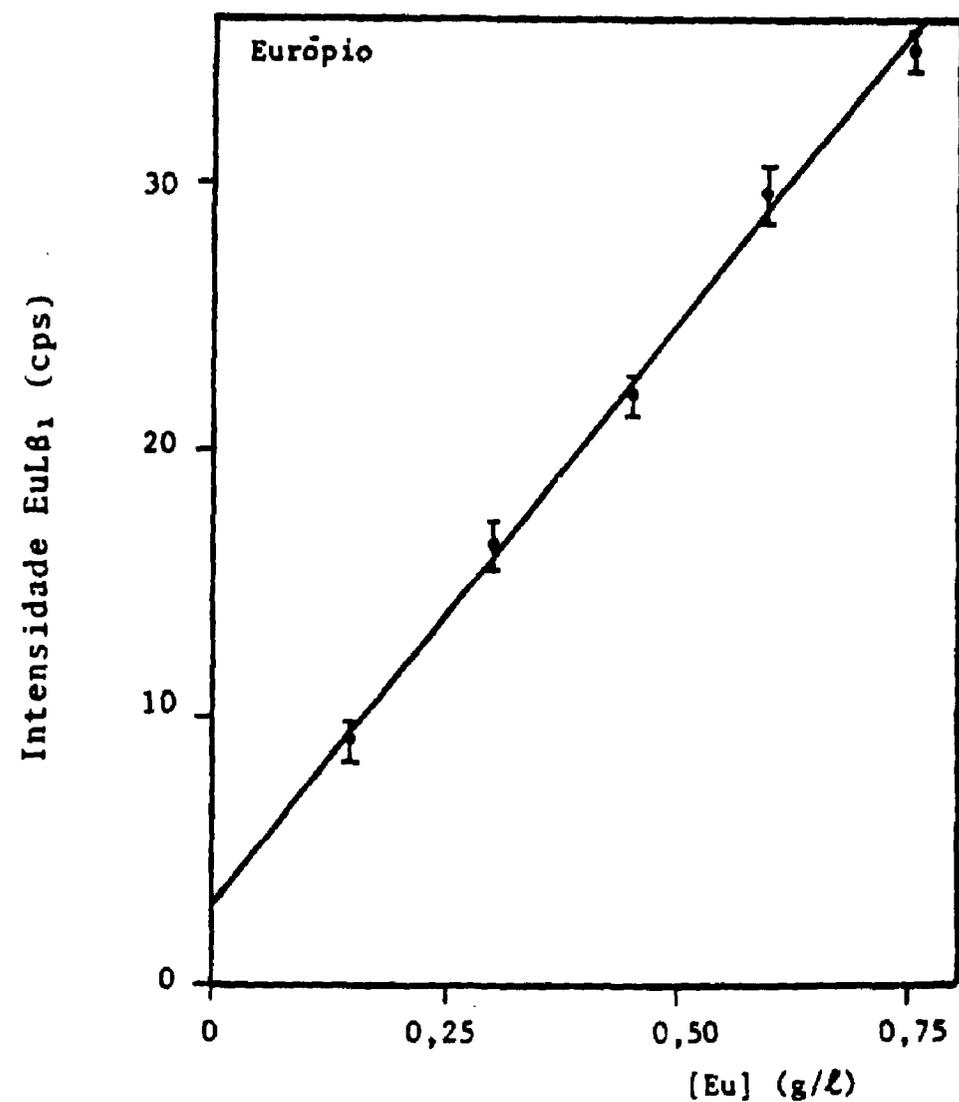
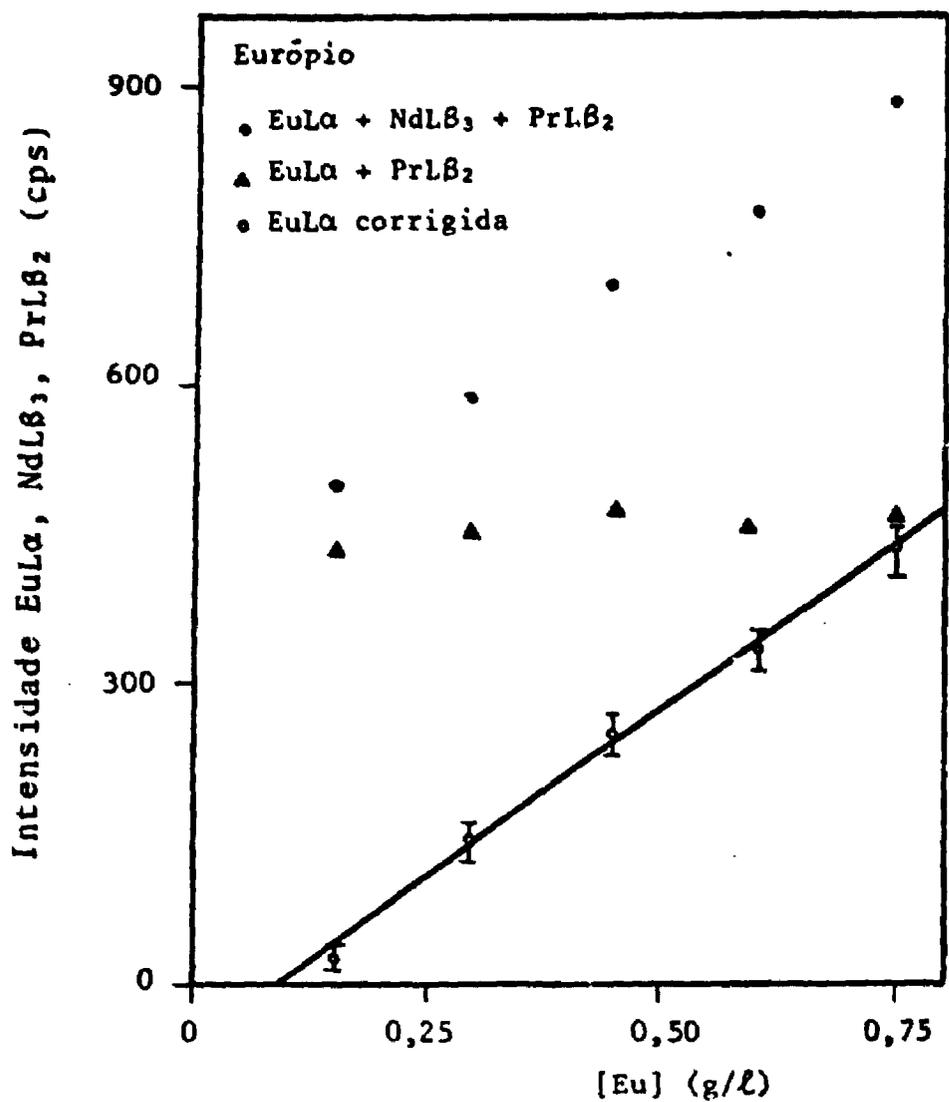


Figura IV.26. Curvas de calibração para o európio - Intensidade fluorescente em função da concentração

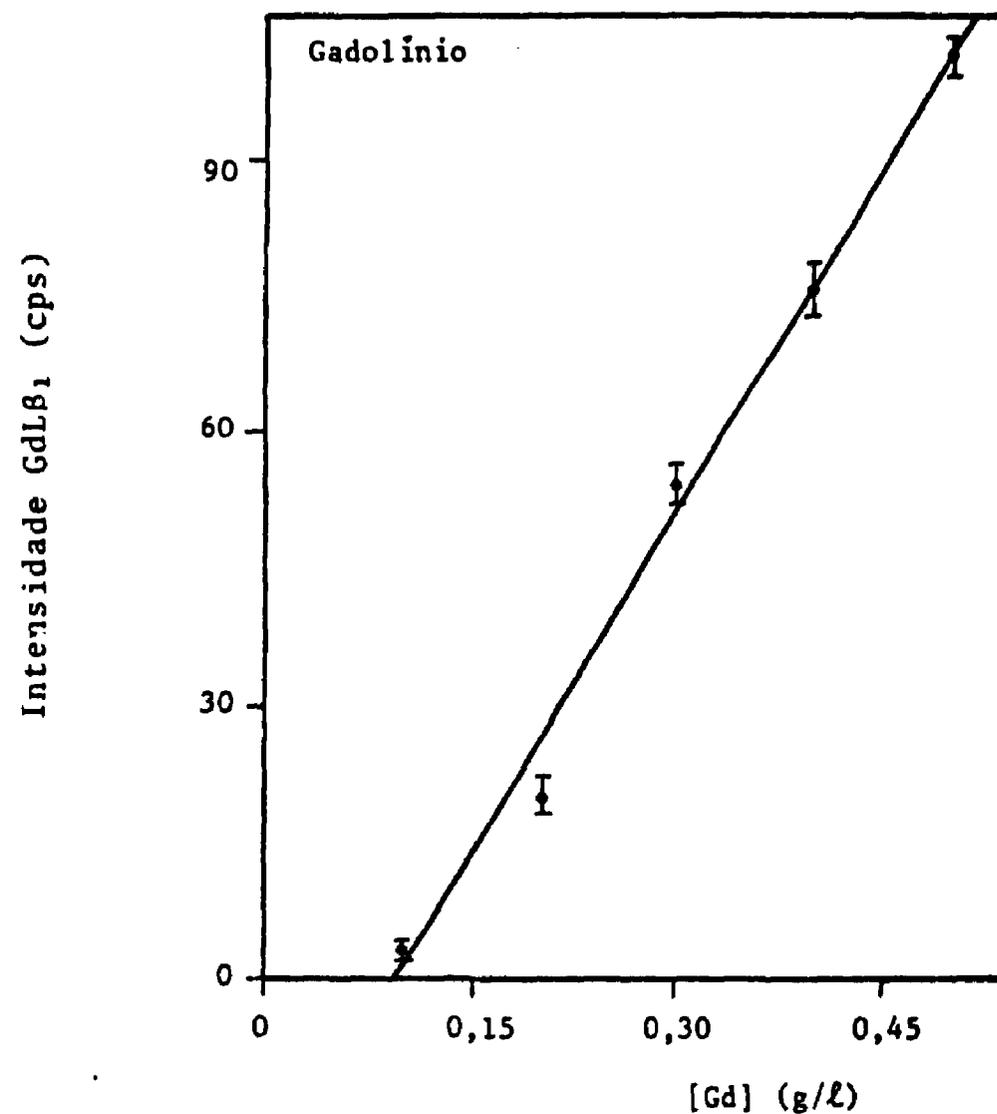
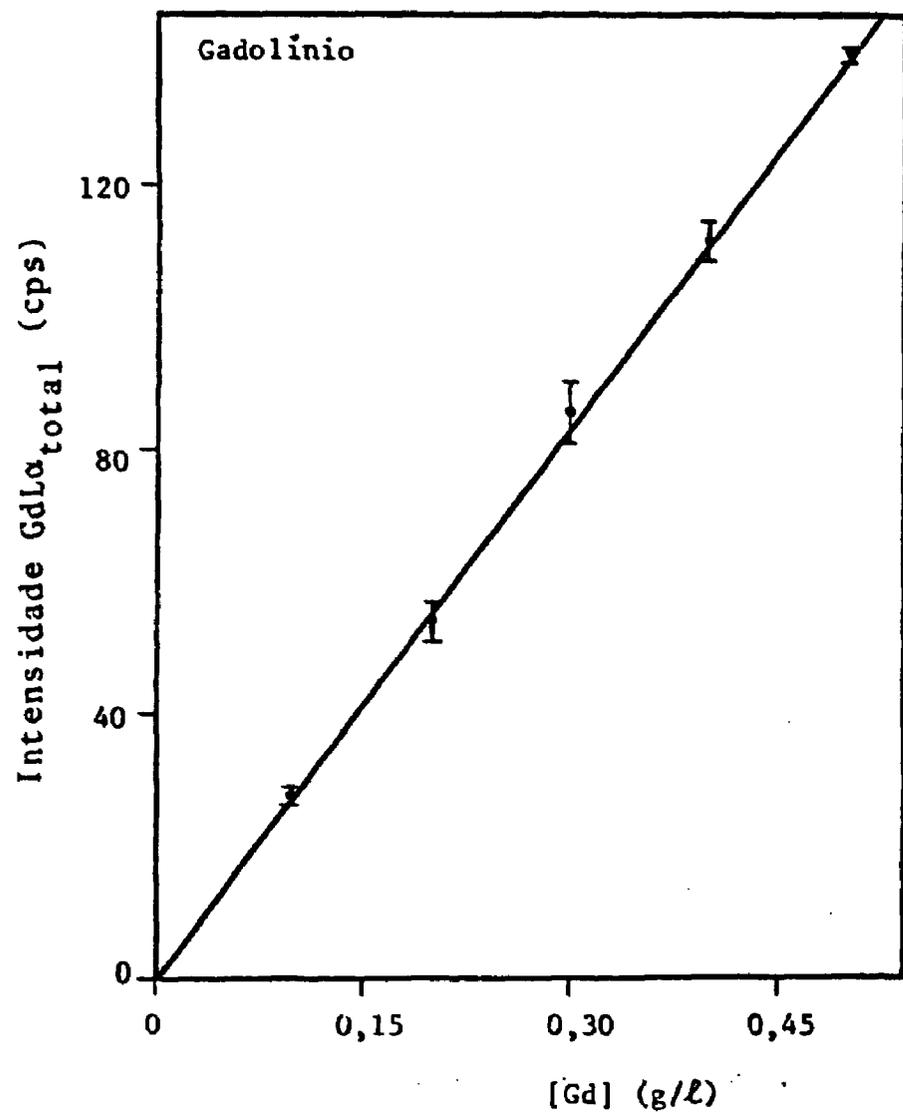


Figura IV.27. Curvas de calibração para o gadolínio - Intensidade fluorescente em função da concentração

determinados utilizando-se da linha  $L\beta_2$  ou  $L\beta_1$ , livre de interferência espectral, e da linha  $L\alpha$ , aonde a interferência foi corrigida pelo método de razão das intensidades.

Na Tabela IV.14 são relacionados os valores obtidos para os parâmetros das curvas de calibração com os seus respectivos desvios padrões relativos, juntamente com os valores de coeficientes de correlação, e os valores encontrados para os testes F e t. Dentro de nível de significância de 0,05, para as curvas que comprovaram ser verdadeira a hipótese de que a ordenada na origem pode ser considerado igual à zero ( $H_0: a = 0$ ), novas curvas mais adequadas ( $Y = bx$ ) foram ajustadas.

Na Tabela IV.15, os parâmetros  $a$  e  $b$  das curvas de calibração são comparados com os valores esperados. Para tanto foi construída uma curva tendo na abcissa os resultados esperados e na ordenada os resultados experimentais. Nessas condições, a equação da reta deve ser  $Y = X$ , isto é, os parâmetros determinados devem ser  $a = 0$  e  $b = 1$ . Para todos os elementos uma nova equação da reta foi determinada e calculados os seus desvios padrões relativos ( $s_0$ ,  $s_a$  e  $s_b$ ). Todas as curvas apresentaram o valor da Prob.  $> |t|$  maior que 0,0500 para a hipótese  $a = 0$  e o valor da Prob.  $> |t|$  menor que 0,0500 para a hipótese  $b = 0$ . Ainda, os valores  $t_a$  e  $t_b$  calculados mostraram-se serem inferiores ao valor de  $t$  tabelado indicando que há linearidade e ausência de erro sistemático nas curvas de calibração obtidas (03, 84).

#### IV.2.8. Correção da Interferência Espectral pelo Sistema de Equação Linear

A superposição da linha pode ser corrigida

Tabela IV.14. Parâmetros Obtidos para as Curvas de Calibração

| Elemento | Rad. caract.  | Prob.>F<br>Ho: a=0<br>b=0 | Coef. correção | Prob.> t <br>Ho: a = 0 | Prob.> t <br>Ho: b = 0 | Equação da reta: Y = a + bX |                    |                    |
|----------|---------------|---------------------------|----------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
|          |               |                           |                |                        |                        | S <sub>0</sub>              | a ± S <sub>a</sub> | b ± S <sub>b</sub> |
| Se       | SeK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9980         | 0,0726                 | 0,0001                 | ± 3                         | 0                  | 191 ± 2            |
| Rb       | RbK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9997         | 0,2917                 | 0,0001                 | ± 3                         | 0                  | 211 ± 1            |
| Sr       | SrK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9995         | 0,2708                 | 0,0001                 | ± 9                         | 0                  | 194 ± 1            |
| Y        | YK $\alpha$   | 0,0001                    | 0,9981         | 0,0259                 | 0,0001                 | ± 4                         | 7 ± 3              | 179 ± 2            |
| Zr       | ZrK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9997         | 0,0552                 | 0,0001                 | ± 17,0                      | 0                  | 149,0 ± 0,7        |
| Mb       | MbK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9997         | 0,8791                 | 0,0001                 | ± 12,2                      | 0                  | 128,8 ± 0,6        |
| Ru       | RuK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9998         | 0,4533                 | 0,0001                 | ± 14,2                      | 0                  | 101,4 ± 0,4        |
| Rh       | RhK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9997         | 0,9544                 | 0,0001                 | ± 2,9                       | 0                  | 88,0 ± 0,4         |
| Pd       | PdK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9984         | 0,3395                 | 0,0001                 | ± 7,7                       | 0                  | 73,6 ± 0,8         |
| Te       | TeK $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9996         | 0,4700                 | 0,0001                 | ± 0,6                       | 0                  | 22,9 ± 0,1         |
| Cd       | CdL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9899         | 0,5940                 | 0,0001                 | ± 2                         | 0                  | 93 ± 2             |
| Cs       | CsL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9991         | 0,4186                 | 0,0001                 | ± 135                       | 0                  | 673 ± 5            |
|          | CsL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9939         | 0,0028                 | 0,0001                 | ± 304                       | - 67 ± 18          | 127 ± 3            |
| Ba       | BaL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9997         | 0,8946                 | 0,0001                 | ± 15                        | 0                  | 769 ± 4            |
| La       | LaL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9995         | 0,0713                 | 0,0001                 | ± 12                        | 0                  | 156,4 ± 0,9        |
| Ce       | CeL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9971         | 0,2794                 | 0,0001                 | ± 62                        | 0                  | 166 ± 2            |
| Pr       | PrL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9970         | 0,0011                 | 0,0001                 | ± 6                         | - 15 ± 4           | 73 ± 1             |
|          | PrL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9963         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 84                        | - 618 ± 51         | 916 ± 15           |
| Nd       | NdL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9985         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 13                        | 66 ± 8             | 75 ± 1             |
|          | NdL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9932         | 0,0445                 | 0,0001                 | ± 342                       | - 461 ± 207        | 907 ± 21           |
| Sm       | SmL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9963         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 5                         | - 24 ± 3           | 67 ± 1             |
|          | SmL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9958         | 0,0034                 | 0,0001                 | ± 68                        | - 147 ± 41         | 866 ± 16           |
| Eu       | EuL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9841         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 19                        | - 63 ± 12          | 667 ± 23           |
|          | EuL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9929         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 0,8                       | 2,9 ± 0,5          | 43 ± 1             |
| Gd       | GdL $\alpha$  | 0,0001                    | 0,9992         | 0,8780                 | 0,0001                 | ± 3                         | 0                  | 278 ± 2            |
|          | GdL $\beta_1$ | 0,0001                    | 0,9897         | 0,0001                 | 0,0001                 | ± 4                         | - 24 ± 2           | 251 ± 7            |

Tabela IV.15. Comparação dos Parâmetros a e b das Curvas de Calibração com Valores Esperados

| Elemento | Rad. caract.      | Prob. >  t <br>H <sub>0</sub> : a = 0 | Prob. >  t <br>H <sub>0</sub> : b = 0 | t calculado    |                | S <sub>0</sub> | Equação da reta: Y = a + bX |                    |
|----------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|--------------------|
|          |                   |                                       |                                       | t <sub>a</sub> | t <sub>b</sub> |                | a ± S <sub>a</sub>          | b ± S <sub>b</sub> |
| Se       | SeKa              | 0,0726                                | 0,0001                                | 1,95           | 1,60           | ± 0,014        | 0,013 ± 0,006               | 0,969 ± 0,002      |
| Rb       | RbKa              | 0,2917                                | 0,0001                                | 1,10           | 0,99           | ± 0,014        | - 0,009 ± 0,009             | 1,01 ± 0,01        |
| Sr       | SrKa              | 0,2708                                | 0,0001                                | 1,15           | 1,03           | ± 0,046        | 0,03 ± 0,03                 | 0,98 ± 0,01        |
| Y        | YKa               | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,024        | 0                           | 0,99 ± 0,01        |
| Zr       | ZrKa              | 0,0552                                | 0,0001                                | 2,11           | 1,82           | ± 0,102        | 0,11 ± 0,05                 | 0,986 ± 0,008      |
| Mb       | MbKa              | 0,8791                                | 0,0001                                | 0,15           | 0,14           | ± 0,098        | - 0,01 ± 0,07               | 1,00 ± 0,01        |
| Ru       | RuKa              | 0,4533                                | 0,0001                                | 0,77           | 0,70           | ± 0,142        | 0,07 ± 0,09                 | 0,993 ± 0,009      |
| Rh       | RhKa              | 0,9544                                | 0,0001                                | 0,06           | 0,05           | ± 0,034        | 0                           | 0,99 ± 0,01        |
| Pd       | PdKa              | 0,3395                                | 0,0001                                | 0,99           | 0              | ± 0,107        | 0,06 ± 0,06                 | 1,00 ± 0,03        |
| Te       | TeKa              | 0,4700                                | 0,0001                                | 0,74           | 0,67           | ± 0,028        | - 0,01 ± 0,02               | 1,01 ± 0,01        |
| Cd       | CdLa              | 0,5940                                | 0,0001                                | 0,55           | 0,49           | ± 0,025        | 0                           | 0,97 ± 0,06        |
| Cs       | CsLa              | 0,4186                                | 0,0001                                | 0,83           | 0,75           | ± 0,203        | - 0,1 ± 0,1                 | 1,01 ± 0,02        |
|          | CsLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,239        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| Ba       | BaLa              | 0,8946                                | 0,0001                                | 0,13           | 0,10           | ± 0,020        | - 0,001 ± 0,008             | 1,001 ± 0,007      |
| La       | LaLa              | 0,0713                                | 0,0001                                | 1,96           | 1,81           | ± 0,070        | - 0,08 ± 0,04               | 1,02 ± 0,01        |
| Ce       | CeLa              | 0,2794                                | 0,0001                                | 1,13           | 1,52           | ± 0,367        | 0,2 ± 0,2                   | 0,97 ± 0,03        |
| Pr       | PrLa              | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,083        | 0                           | 1,00 ± 0,01        |
|          | PrLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,092        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| Nd       | NdLa              | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,177        | 0                           | 1,00 ± 0,01        |
|          | NdLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,377        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| Sm       | SmLa              | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,074        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
|          | SmLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,079        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| Eu       | EuLa              | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,029        | 0                           | 1,00 ± 0,03        |
|          | EuLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,019        | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| Gd       | GdLa              | 0,8780                                | 0,0001                                | 0,16           | 0,14           | ± 0,010        | - 0,001 ± 0,006             | 1,00 ± 0,02        |
|          | GdLβ <sub>1</sub> | 1,0000                                | 0,0001                                | 0              | 0              | ± 0,015        | 0                           | 1,00 ± 0,03        |

t<sub>tabelado</sub> = t<sub>0,05(13)</sub> = 21,16

t<sub>calculado</sub> = 0, quando t<sub>a</sub>, t<sub>b</sub> ≤ 0,0001

utilizando-se de um sistema de equação linear (09, 17).

Neste trabalho, uma determinação adicional dos elementos Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd e Sm, nas amostras SLWR e SETR, foi realizada com o emprego do sistema de equação linear, objetivando comparação dos resultados entre os métodos de correção da interferência espectral dentro da técnica de fluorescência de raios-X.

O efeito da superposição das linhas é corrigido pela seguinte relação:

$$I_i = I_{ii} \cdot R_i + \sum_{j=1}^{j=m} R_j I_{jj} P_{ji} \quad (\text{IV.5})$$

onde

$I_i$  ..... intensidade total do elemento  $i$ , na linha analítica do elemento  $i$ , medida na amostra desconhecida,

$I_{ii}$  ..... intensidade do elemento  $i$  puro, na linha analítica do elemento  $i$ , medida na amostra de referência,

$I_{jj}$  ..... intensidade do elemento  $j$  puro, na linha analítica do elemento  $j$ , medida na amostra de referência,

$P_{ji}$  ..... fração da intensidade do elemento  $j$  na linha analítica do elemento  $i$ , medida na amostra de referência  $j$  (= razão das intensidades),

$R_i, R_j$  .. concentração do elemento  $i$  e  $j$  na amostra desconhecida,

$m$  ..... número de elementos interferentes.

As amostras de referência puras dos elementos citados foram preparadas. Para cada par interferente, as amostras foram preparadas em triplicatas e medidas as intensidades das

linhas analíticas. A concentração dos elementos foi determinada utilizando-se da relação (IV.5) e dos valores das razões das intensidades relacionados na Tabela IV.9.

Introduzindo-se os dados experimentais no sistema SAS (Statistical Analysis System), o conjunto de sistemas de equações lineares foi solucionado.

Um exemplo é dado para o par interferente La-Cs, onde a linha  $LaL\alpha$  tem superposição da linha  $CsL\beta_1$  (Tabela IV.16).

### IV.3. DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE LIXIVIAÇÃO DOS ELEMENTOS Cs, Ba, La e Ce DO REJEITO SIMULADO INCORPORADO NO CIMENTO

#### IV.3.1. Preparação das Amostras para Testes de Lixiviação

O conhecimento do comportamento do rejeito radioativo solidificado, quando em contacto com a água é de importância fundamental para a avaliação do método de tratamento dos rejeitos radioativos. As velocidades de lixiviação dos radionuclídeos fornecem dados preciosos na escolha do material em que os rejeitos são condicionados e para se predizer o desempenho do produto solidificado para a estocagem intermediária ou provisória e disposição final.

Geralmente, os rejeitos radioativos são incorporados em um material inerte como cimento, betume e vidros de borosilicatos. Cada uma daquelas matrizes apresentam características próprias de redução de volume, resistência à radiação, velocidade de lixiviação e custo operacional.

Os estudos das velocidades de lixiviação tem dois principais objetivos:

Tabela IV.16. Correção de Superposição das Linhas pelo Sistema de Equação Linear  
Par Interferente: La - Cs

A. Solução Pura (Amostra de Referência)

| <u>Elemento</u> | Intensidade no          |  | P <sub>ji</sub> (Razão das intensidades)       |
|-----------------|-------------------------|--|------------------------------------------------|
|                 | pico (cpm)              |  |                                                |
| La<br>(1,0 g/l) | <u>LaLa</u>             |  | <u>LaLa/LaLa</u>                               |
|                 | 25.113                  |  | 1,00                                           |
|                 | 26.122                  |  | 0,100 ± 0,005                                  |
| Cs<br>(1,0 g/l) | 25.386                  |  |                                                |
|                 | <u>CsLβ<sub>1</sub></u> |  | <u>CsLβ<sub>1</sub>/CsLβ<sub>1</sub></u>       |
|                 | 12.736                  |  | 1,00                                           |
|                 | 12.763                  |  | 0,155 ± 0,009                                  |
|                 | 12.458                  |  | <u>CsLβ<sub>1</sub>(LaLa)/CsLβ<sub>1</sub></u> |

B. Amostras

|      | Intensidade no pico |                         |
|------|---------------------|-------------------------|
|      | <u>LaLa</u>         | <u>CsLβ<sub>1</sub></u> |
| SLWR | 61.167              | 60.093                  |
|      | 62.047              | 61.191                  |
|      | 61.108              | 60.104                  |
| SETR | 85.211              | 85.901                  |
|      | 86.693              | 86.857                  |
|      | 88.413              | 88.026                  |

C. Resultados

| <u>Elemento</u> | Amostras<br>SLWR               |                                 | SETR                           |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|                 | <u>Conc. determ.<br/>(g/l)</u> | <u>Conc. corrig.*<br/>(g/l)</u> | <u>Conc. determ.<br/>(g/l)</u> |
| La              | 2,07 ± 0,02                    | 2,61 ± 0,03                     | 2,91 ± 0,01                    |
| Cs              | 4,39 ± 0,04                    | 5,53 ± 0,05                     | 6,28 ± 0,07                    |

\* Corrigido o efeito de absorção da amostra

1. comparação das técnicas de condicionamento, que indica o grau de insolubilidade de diferentes formas do produto solidificado e,
2. avaliação do risco de solubilização proveniente de um rejeito radioativo solidificado em contacto com a água, sob uma determinada condição durante a estocagem ou disposição.

Devido a uma grande variedade de técnicas de lixiviação utilizadas entre os laboratórios ou entre países diferentes, a intercomparação dos resultados dos testes de lixiviação tornam-se muito difíceis. Portanto, existe uma recomendação da Agência Internacional de Energia Atômica para estabelecer condições uniformes de testes de lixiviação para os laboratórios (42, 55, 80).

A preparação dos blocos de cimento para os testes de lixiviação deve seguir aquelas recomendações em termos de massa, volume, altura e diâmetro e também em quantidade de rejeito incorporado.

O agente lixiviante, no caso meio aquoso, para a condução dos testes de lixiviação deve ser água do local de deposição ou água destilada. No caso de intercomparação dos resultados entre os laboratórios é recomendado a utilização de água destilada ou água do mar sintética de composição definida.

Ainda, as normas recomendadas estendem-se ao período de cura do bloco de cimento, a temperatura durante esse período de cura, e a temperatura do agente lixiviante durante os testes de lixiviação.

Recomenda-se também o seguinte cronograma de coleta das soluções de lixívia:

- todos os dias durante a primeira semana,
- semanalmente para as seguintes oito semanas,
- mensalmente para os seguintes seis meses e,
- depois binualmente.

As amostras para os testes de lixiviação foram preparadas pelo pessoal do Departamento de Ciclo de Combustível do IPEN/CNEN/SP.

A amostra simulada de rejeito radioativo SLWR foi inicialmente neutralizada com hidróxido de sódio e incorporada no cimento tipo Portland comum (Marca CP 320 da Eldorado).

Foram preparadas três amostras inativas contendo a amostra SLWR, para a determinação de taxa de liberação dos elementos Cs, Ba, La e Ce por fluorescência de raios-X. Paralelamente, foram preparadas duas amostras "branco", constituídas somente de cimento e água. O fluxograma de preparação dessas amostras é mostrada na Figura IV.28.

Na Tabela IV.17 são relacionadas as características físicas dos blocos de cimento e as condições de teste de lixiviação utilizadas neste trabalho para a amostra inativa.

Ainda, foram preparadas três amostras ativas com a introdução de traçador radioativo  $^{137}\text{Cs}$  na amostra SLWR, para a determinação de taxa de liberação de césio por espectrometria gama.

#### IV.3.2. Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Raios-X

Um dos objetivos deste trabalho é a determinação da taxa de liberação dos elementos Cs, Ba, La e Ce sem nenhuma separação química ou procedimentos de concentração desses elementos nas amostras coletadas nos testes de lixiviação.

Figura IV.28. Fluxograma de Preparação de Amostras para os Testes de Lixiviação

Amostra: SLWR - Inativa

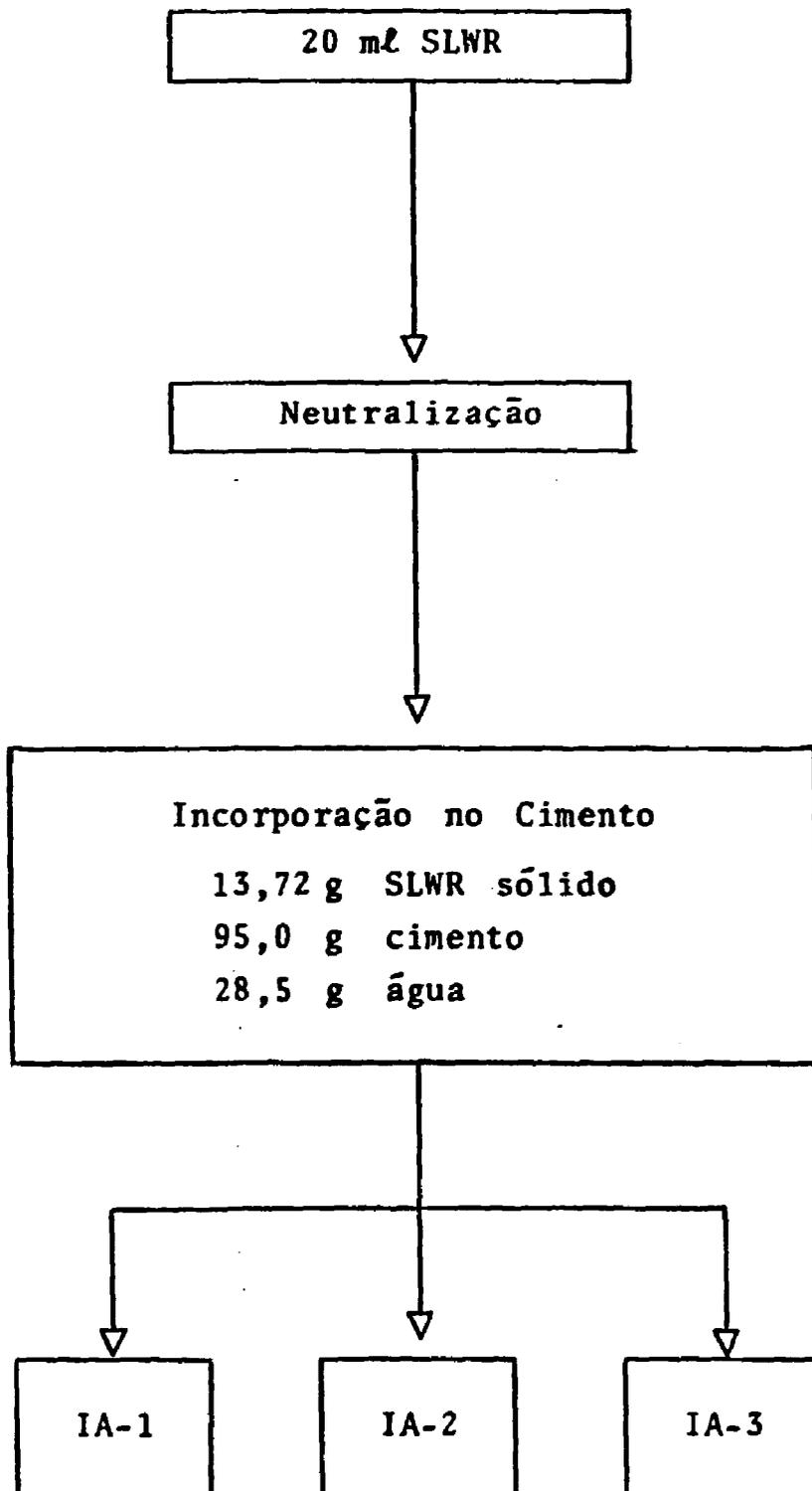


Tabela IV.17. Características dos Blocos de Cimento e Condições para Teste de Lixiviação  
 Amostra SLWR - Inativa

| <u>Características/Condições</u>            | <u>IB-1</u> | <u>IB-2</u> | <u>IA-1</u> | <u>IA-2</u> | <u>IA-3</u> |
|---------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Porcentagem da amostra SLWR incorporado (%) | -           | -           | 10          | 10          | 10          |
| Razão água/cimento                          | 0,3         | 0,3         | 0,3         | 0,3         | 0,3         |
| Massa do bloco (g)                          | 58,49       | 57,33       | 55,68       | 55,60       | 18,52       |
| Volume do bloco (cm <sup>3</sup> )          | 26          | 26          | 25          | 25          | 8           |
| Altura do bloco (cm)                        | 5,2         | 5,1         | 4,9         | 4,9         | 1,7         |
| Raio do bloco (cm)                          | 1,25        | 1,25        | 1,25        | 1,25        | 1,22        |
| Densidade do bloco (cm <sup>3</sup> )       | 2,25        | 2,21        | 2,23        | 2,23        | 2,31        |
| Razão superfície/volume (cm <sup>-1</sup> ) | 2,0         | 2,0         | 2,0         | 2,0         | 2,8         |
| Tempo de cura (dias)                        | 28          | 28          | 28          | 28          | 28          |
| Agente lixiviante: Água destilada (ml)      | 600         | 600         | 600         | 600         | 600         |
| Temperatura de lixiviação                   | ambiente    | ambiente    | ambiente    | ambiente    | ambiente    |

⋮

Nessas condições, torna-se necessário estabelecer uma condição ótima de excitação das radiações características dos elementos citados.

Uma melhor condição de excitação foi verificada, utilizando-se das radiações  $CsL\alpha$  e  $BaL\alpha$ , variando-se o tubo de raios-X e o cristal analisador. Foram verificadas as seguintes combinações:

|             |            |             |             |
|-------------|------------|-------------|-------------|
| Mo/Ge(111)  | W/Ge(111)  | Rh/Ge(111)  | Cr/Ge(111)  |
| Mo/PET(002) | W/PET(002) | Rh/PET(002) | Cr/PET(002) |

A melhor excitação foi obtida com a combinação Cr/PET (002), aonde essa combinação apresenta uma sensibilidade, em termos de número de contagens, superior a 100% em comparação com as combinações como Mo/PET(002) ou Rh/PET(002). O cristal analisador de Ge(111) apresentou sempre uma refletibilidade inferior ao cristal analisador de PET(002).

Na Tabela IV.18 encontram-se relacionadas as condições estabelecidas no espectrômetro de raios-X, para a determinação da taxa de liberação dos elementos Cs, Ba, La e Ce.

#### IV.3.3. Determinação do Valor da Razão das Intensidades para os Elementos Cs e Ba

A mudança do intervalo de concentração dos elementos Cs, Ba, La e Ce conduz a necessidade de determinar um novo valor das razões das intensidades para a obtenção das intensidades corrigidas das radiações  $LaL\alpha$  e  $CeL\alpha$ , que tem superposição das linhas, respectivamente, das linhas  $CsL\beta_1$  e  $BaL\beta_1$ .

Calculou-se a concentração desses elementos para uma liberação total nas soluções de lixívia, e determinou-se a razão das intensidades. No caso do bário, mesmo que haja uma

Tabela IV.18. Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Raios-X para a Medida da Taxa de Liberação dos Elementos Cs, Ba, La e Ce

| <u>Elemento</u>                | <u>Cs</u>         | <u>Ba</u> | <u>La</u> | <u>Ce</u> |       |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Radiação característica        | CsLa              | BaLa      | LaLa      | CeLa      |       |
| Tubo de raios-X                | Cr                | Cr        | Cr        | Cr        |       |
| Excitação (mA x kV)            | 40 x 40           | 40 x 40   | 40 x 40   | 40 x 40   |       |
| Tempo de contagem (s)          | 200               | 200       | 200       | 200       |       |
| Cristal analisador             | PET(002)          | PET(002)  | PET(002)  | PET(002)  |       |
| Colimador ( $\mu$ m)           | 150               | 150       | 150       | 150       |       |
| Ângulo de Bragg ( $^{\circ}$ ) | pico              | 38,73     | 37,11     | 35,59     | 34,16 |
|                                | radiação de fundo | 38,40     | 34,80     | 34,80     | 33,35 |
|                                | e                 | 39,40     | 38,40     | 38,40     | 34,80 |

liberação total desse elemento, ele não interfere na determinação do cério, como pode ser vista na Tabela IV.19. Pode-se igualmente concluir, pela mesma tabela, que uma concentração de césio inferior a 0,01 g/l, esse elemento não interfere na determinação de lantânio.

#### IV.3.4. Preparação das Amostras de Referência

Para a determinação da taxa de liberação dos elementos Cs, Ba, La e Ce foram preparadas oito amostras de referência em meio aquoso, aonde cada uma das amostras contém diferentes concentrações de cada elemento (Tabela IV.20).

#### IV.3.5. Construção das Curvas de Calibração

O mesmo procedimento descrito no item IV.2.7 foi empregado para a obtenção das curvas de calibração dos elementos Cs, Ba, La e Ce, que encontram-se relacionadas respectivamente nas Figuras IV.29 e IV.30. Na Tabela IV.21 são relacionados os valores dos parâmetros das curvas de calibração com os seus respectivos desvios padrões relativos e os tratamentos estatísticos realizados.

#### IV.3.6. Limite de Detecção

O limite de detecção dos elementos pela técnica de fluorescência de raios-X é usualmente da ordem de 1 a 10 µg/g. Em casos especiais de otimização das condições de excitação pode alcançar ordem de 0,1 µg/g.

Numerosas definições de sensibilidade e limite de detecção são propostas, para as técnicas instrumentais de análise, por diversos autores (12, 13, 52, 58, 72). A sensibilidade é intimamente ligada com a curva de calibração do elemento

Tabela IV.19. Valores da Razão das Intensidades Determinados para os Elementos Cs e Ba

| <u>Elemento</u> | <u>Conc. do elemento (g/l)</u> | <u>Razão das intensidades</u>              |                     |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|
| Cs              | 0,1                            | CsL $\beta_1$ (LaL $\alpha$ )/CsL $\alpha$ | 0,0732 $\pm$ 0,0005 |
|                 | 0,05                           |                                            | 0,0647 $\pm$ 0,0009 |
|                 | 0,02                           |                                            | 0,026 $\pm$ 0,002   |
|                 | 0,01                           |                                            | 0,010 $\pm$ 0,005   |
|                 | > 0,01                         |                                            | não interfere       |
| Ba              | > 0,03                         | BaL $\beta_1$ (CeL $\alpha$ )/BaL $\alpha$ | não interfere       |

Tabela IV.20. Composição das Amostras de Referência

| <u>Elemento</u> | <u>Concentração (g/l)</u> |            |            |            |            |            |            |            |
|-----------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                 | <u>P-1</u>                | <u>P-2</u> | <u>P-3</u> | <u>P-4</u> | <u>P-5</u> | <u>P-6</u> | <u>P-7</u> | <u>P-8</u> |
| Cs              | 0,100                     | 0,060      | 0,040      | 0,016      | 0,012      | 0,008      | 0,004      | 0,002      |
| Ba              | 0,030                     | 0,018      | 0,060      | 0,0048     | 0,0036     | 0,0024     | 0,0012     | 0,0006     |
| La              | 0,001                     | 0,002      | 0,004      | 0,006      | 0,008      | 0,010      | 0,030      | 0,050      |
| Ce              | 0,002                     | 0,004      | 0,008      | 0,012      | 0,016      | 0,040      | 0,060      | 0,100      |

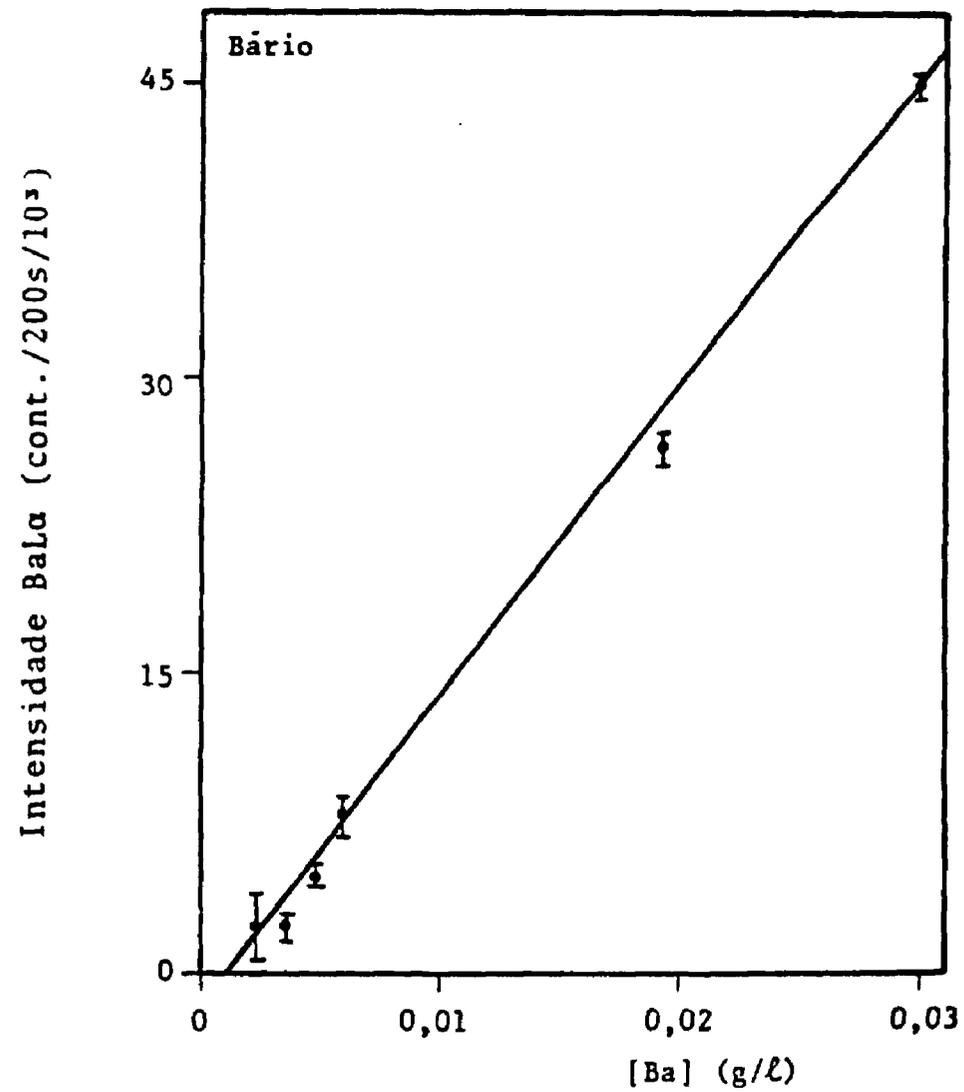
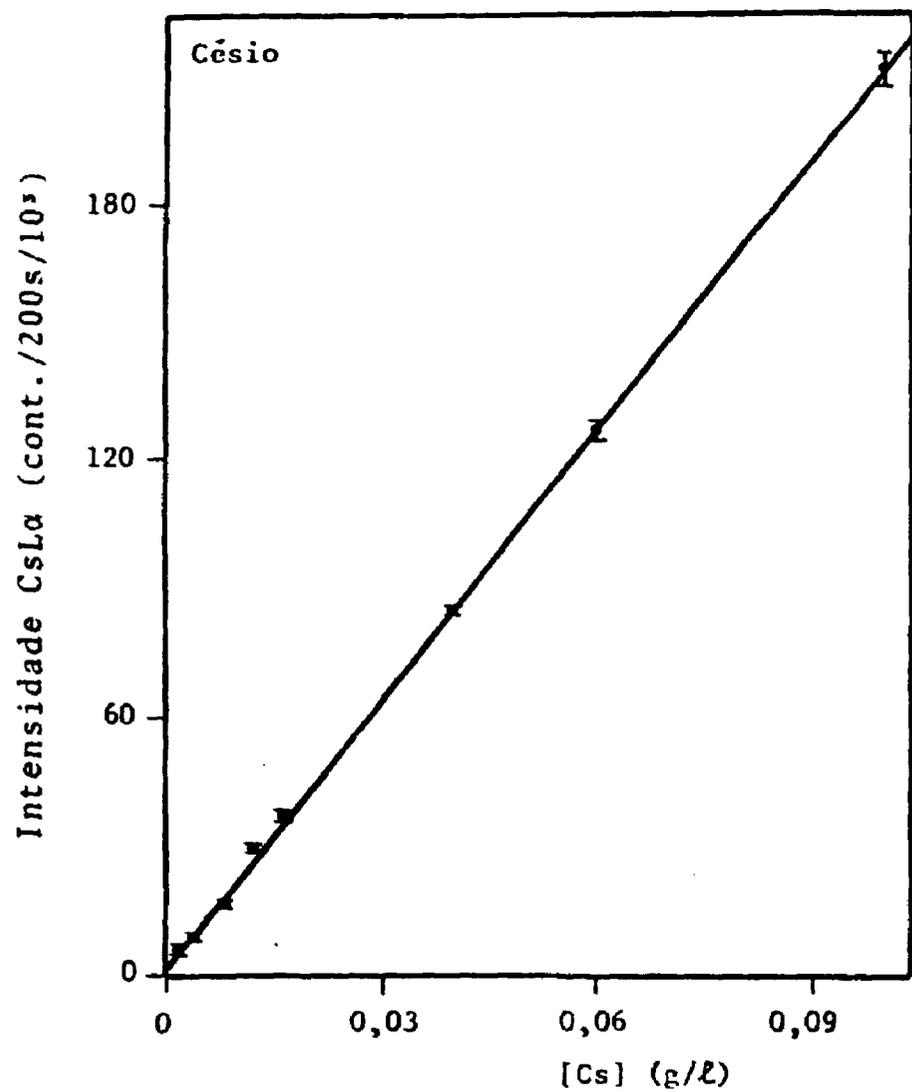


Figura IV.29. Curvas de calibração para o césio e bário - Intensidade fluorescente em função da concentração

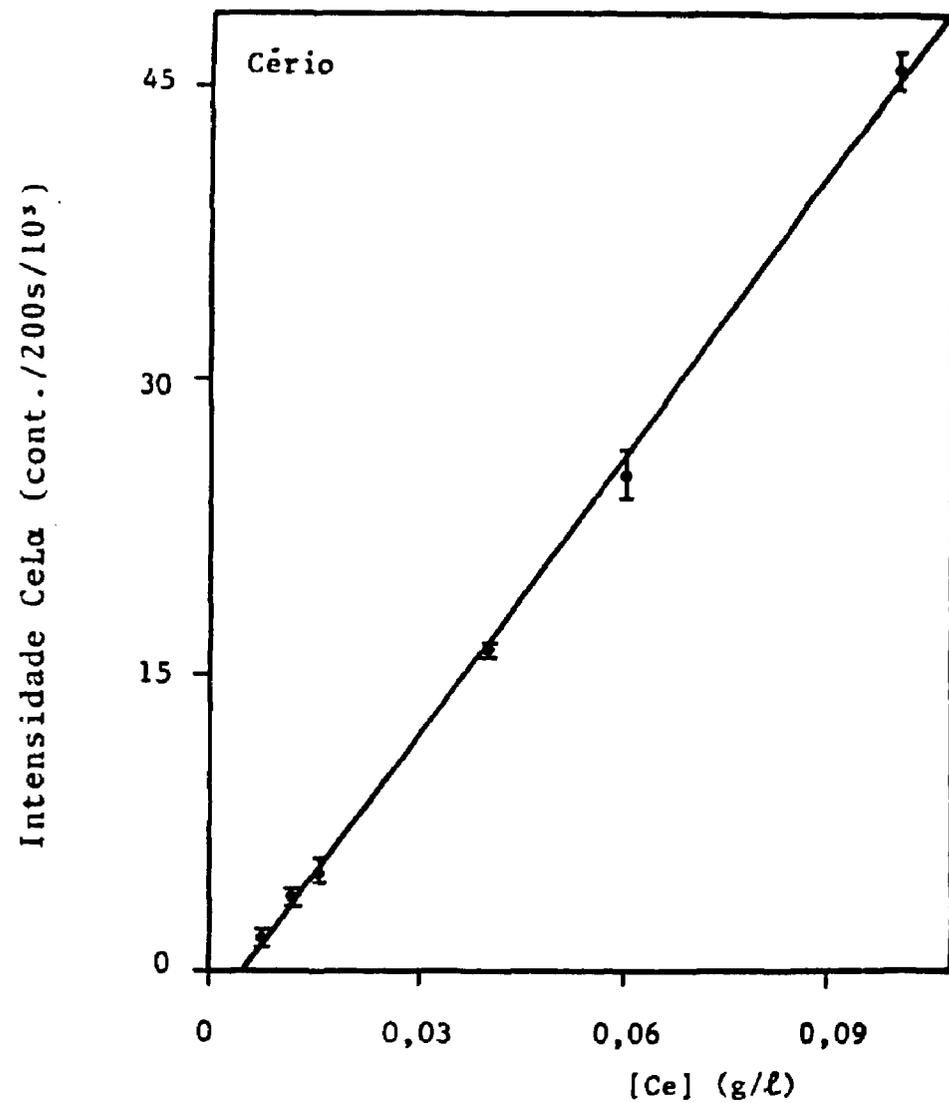
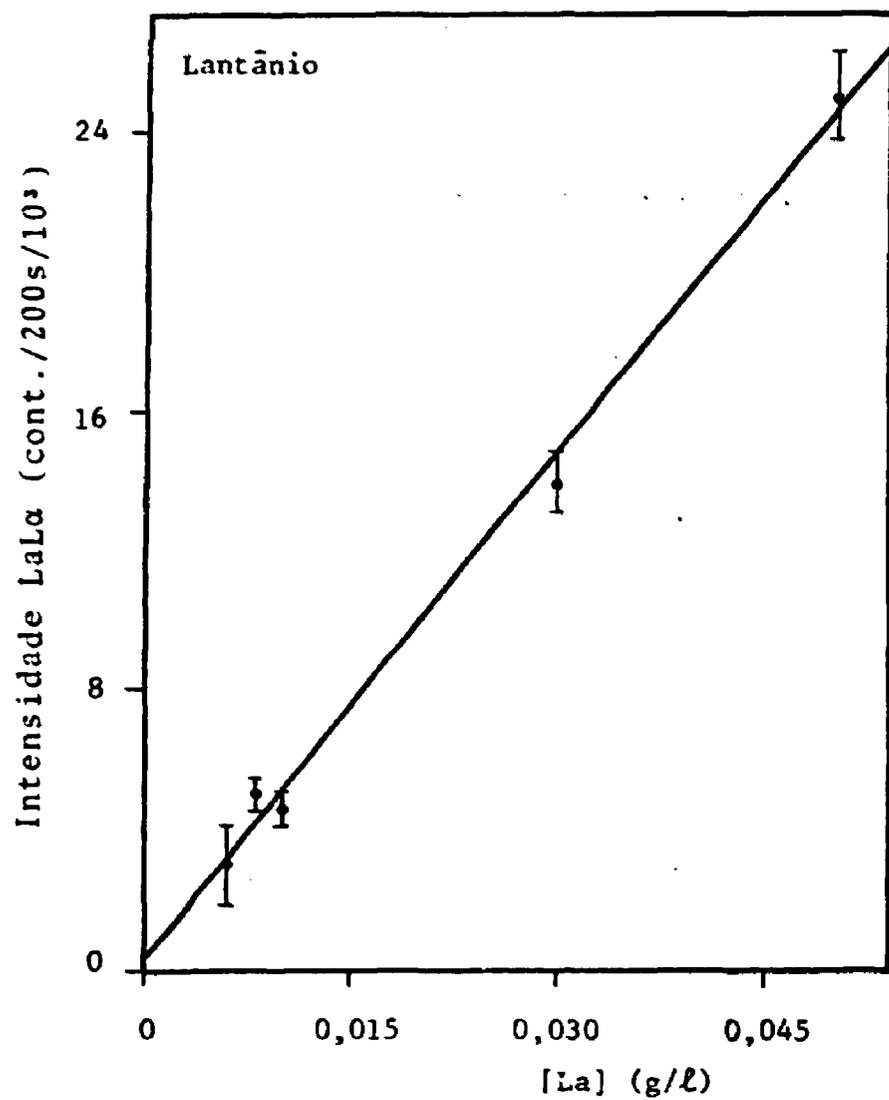


Figura IV.30. Curvas de calibração para o lantânio e cério - Intensidade fluorescente em função da concentração

Tabela IV.21. Parâmetros Obtidos para as Curvas de Calibração

| Elemento | Rad.<br>caract. | Prob. > F<br>Ho: a = 0<br>b = 0 | Coef.<br>corr. | Prob. >  t | Prob. >  t | s <sub>0</sub> | Equação da reta: Y = a + bX    |                               |
|----------|-----------------|---------------------------------|----------------|------------|------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|
|          |                 |                                 |                | Ho: a = 0  | Ho: b = 0  |                | a ± s <sub>a</sub>             | b ± s <sub>b</sub>            |
| Cs       | CsLa            | 0,0001                          | 0,9994         | 0,0044     | 0,0001     | ± 1782         | ( 2,0 ± 0,6). 10 <sup>3</sup>  | (21,0 ± 0,1). 10 <sup>5</sup> |
| Ba       | BaLa            | 0,0001                          | 0,9957         | 0,0018     | 0,0001     | ± 1098         | (- 1,9 ± 0,5). 10 <sup>3</sup> | (15,7 ± 0,3). 10 <sup>5</sup> |
| La       | LaLa            | 0,0001                          | 0,9945         | 0,6682     | 0,0001     | ± 1017         | 0                              | (49 ± 1 ). 10 <sup>4</sup>    |
| Ce       | CeLa            | 0,0001                          | 0,9971         | 0,0001     | 0,0001     | ± 819          | (- 2,5 ± 0,3). 10 <sup>3</sup> | (47,6 ± 0,7). 10 <sup>4</sup> |

Comparação dos Parâmetros a e b com Valores Esperados

| Elemento | Rad.<br>caract. | Prob. >  t | Prob. >  t | t calculado    |                | s <sub>0</sub> | Equação da reta: Y = a + bX |                    |
|----------|-----------------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|--------------------|
|          |                 | Ho: a = 0  | Ho: b = 0  | t <sub>a</sub> | t <sub>b</sub> |                | a ± s <sub>a</sub>          | b ± s <sub>b</sub> |
| Cs       | CsLa            | 1,0000     | 0,0001     | 0              | 0              | ± 0,0008       | 0                           | 1,000 ± 0,007      |
| Ba       | BaLa            | 1,0000     | 0,0001     | 0              | 0              | ± 0,0007       | 0                           | 1,00 ± 0,02        |
| La       | LaLa            | 0,6682     | 0,0001     | 0,44           | 0,34           | ± 0,002        | 0,0004 ± 0,0008             | 0,989 ± 0,09       |
| Ce       | CeLa            | 1,0000     | 0,0001     | 0              | 0              | ± 0,002        | 0                           | 1,00 ± 0,01        |

t<sub>tabelado</sub> = t<sub>0,05(22)</sub> = 2,07

t<sub>calculado</sub> = 0, quando o valor de t<sub>a</sub> e t<sub>b</sub> ≤ 0,0001

e nível de radiação de fundo. Geralmente, quanto maior a inclinação da curva e/ou mais baixa a radiação de fundo maior é a sensibilidade. O limite de detecção é definido, para os métodos analíticos que envolvem as contagens, como o tamanho mínimo de um pico que pode ser estatisticamente distinguido acima da radiação de fundo. O limite de detecção é limitado por tempo de contagem.

JENKINS (12), define o limite de detecção (Equação IV.6), introduzindo "sensibilidade" e o tempo de contagem. A sensibilidade é definida como a intensidade por unidade de tempo por unidade de concentração (cps/l, cps/mg/ml, etc).

$$LD = 3/m[I_b/(T_b/2)]^{1/2} \quad (IV.6)$$

onde

- m .... sensibilidade,
- $I_b$  ... intensidade de radiação de fundo em contagens por segundo,
- $T_b$  ... tempo de contagem da radiação de fundo em segundos.

Essa expressão é geralmente empregada para estimar o limite de detecção de um elemento num conjunto especificado de condições experimentais.

Na determinação de taxa de liberação dos elementos Cs, Ba, La e Ce foi utilizada uma alíquota de 100  $\mu$ l na preparação de amostra. Com o uso da equação (IV.6) e os dados das curvas de calibração foram determinados os limites de detecção para os elementos citados, que encontram-se relacionados na Tabela IV.22.

Os limites de detecção determinados indicam uma condição ótima de excitação alcançada neste trabalho. Os autores CRONIN e colaboradores (26) e CARAVAJAL e MAHAN (19)

Tabela IV.22. Limite de Detecção para os Elementos Cs, Ba, La e Ce

| <u>Elemento</u> | Concentração<br>do elemento | Intensidade de raios-X (cps) |                          | Tempo de<br>contagem | Limite de detecção |                                        |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------------|
|                 | <u>(g/l)</u>                | <u>pico</u>                  | <u>radiação de fundo</u> | <u>(s)</u>           | <u>(mg/l)</u>      | <u>massa/filtro<br/>millipore (µg)</u> |
| Cs              | 0,1                         | 1 043                        | 96                       | 200                  | 0,3                | 0,03                                   |
| Ba              | 0,03                        | 228                          | 194                      | 200                  | 0,55               | 0,055                                  |
| La              | 0,05                        | 125                          | 181                      | 200                  | 1,6                | 0,16                                   |
| Ce              | 0,1                         | 239                          | 268                      | 200                  | 2,0                | 0,20                                   |

determinaram o urânio em água natural pela técnica de papel de filtro. Os autores alcançaram, respectivamente, um limite de detecção de 5,4  $\mu\text{g}$  e 1 a 50  $\mu\text{g}$  de massa de urânio no papel de filtro.

Na análise de traços pela espectrometria de fluorescência de raios-X, o limite de detecção, calculado dessa forma, deve ser analisado como uma estimativa do limite de detecção real, uma vez que a maior fonte de erro aleatório e sistemático é provocado durante a preparação das amostras.

## V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### V.1. DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM SOLUÇÃO SIMULADA INATIVA DE REJEITO RADIOATIVO DE ATIVIDADE ALTA

As intensidades das linhas  $K\alpha$  dos elementos Y, Zr e Mo e das linhas  $L\alpha$  dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd que apresentam interferências espectrais foram corrigidas pelo método de razão das intensidades, utilizando-se das equações relacionadas no item II.2.4 (equação II.9 a II.18).

A determinação dos elementos Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd foi realizada com a ajuda das curvas de calibração relacionadas no item IV.2.7.

Nas tabelas V.1 e V.2 encontram-se relacionados os resultados da análise, respectivamente, para as amostras SLWR e SETR. Nas mesmas tabelas também são relacionados os resultados obtidos para os elementos Cs, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, com a medida das linhas livres de interferência espectral, respectivamente as linhas  $CsL\beta_3$ ,  $PrL\beta_1$ ,  $NdL\beta_1$ ,  $SmL\beta_1$ ,  $EuL\beta_1$  e  $GdL\beta_1$ .

Nas tabelas V.3 e V.4 estão relacionados os resultados da análise dos elementos Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd e Sm das amostras acima mencionadas, aonde o efeito de superposição das linhas foi corrigido pelo método do sistema de equações lineares, utilizando-se da equação (IV.5) relacionada no item IV.2.8.

Nas tabelas mencionadas,  $V(\%)$  corresponde ao desvio padrão expresso em termos de coeficiente de variação percentual e o  $D(\%)$ , o desvio relativo percentual, calculado entre a composição colocada e determinada.

Tabela V.2. Resultados da Análise da Amostra SETR  
Método: Razão das Intensidades Sequencial

| <u>Elemento</u> | <u>Rad. caract.</u> | <u>Conc. determ. (g/L)</u> | <u>V (%)</u> | <u>Conc. coloc. (g/L)</u> | <u>D (%)</u> |
|-----------------|---------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Ce              | CsL $\alpha$        | 6,2 $\pm$ 0,1              | 2,4          | 6,188                     | + 0,2        |
|                 | CsL $\beta_3$       | 6,4 $\pm$ 0,3              | 4,4          |                           | + 3,4        |
| Ba              | BaL $\alpha$        | 1,86 $\pm$ 0,05            | 2,5          | 1,978                     | - 6,0        |
| La              | LaL $\alpha$        | 3,04 $\pm$ 0,06            | 2,0          | 3,132                     | - 2,9        |
| Ce              | CeL $\alpha$        | 5,54 $\pm$ 0,03            | 0,5          | 5,610                     | - 1,2        |
| Pr              | PrL $\alpha$        | 3,00 $\pm$ 0,01            | 0,4          | 3,036                     | - 1,2        |
|                 | PrL $\beta_1$       | 3,10 $\pm$ 0,05            | 1,7          |                           | + 2,1        |
| Nd              | NdL $\alpha$        | 10,44 $\pm$ 0,06           | 0,6          | 9,947                     | + 5,0        |
|                 | NdL $\beta_1$       | 10,4 $\pm$ 0,3             | 2,5          |                           | + 4,5        |
| Sm              | SmL $\alpha$        | 2,513 $\pm$ 0,009          | 0,4          | 2,646                     | - 5,0        |
|                 | SmL $\beta_1$       | 2,58 $\pm$ 0,09            | 3,4          |                           | - 2,5        |
| Eu              | EuL $\alpha$        | 0,40 $\pm$ 0,02            | 5,0          | 0,394                     | + 1,5        |
|                 | EuL $\beta_1$       | 0,39 $\pm$ 0,01            | 3,0          |                           | - 1,0        |
| Gd              | GdL $\alpha$        | 0,40 $\pm$ 0,03            | 7,3          | 0,3342                    | + 19,7       |
|                 | GdL $\beta_1$       | 0,35 $\pm$ 0,03            | 8,6          |                           | + 4,7        |

**Tabela V.3. Resultado da Análise da Amostra SLWR**  
**Método: Sistema de Equação Linear**

| <u>Elemento</u> | <u>Rad. caract.</u> | <u>Conc. determ. (g/L)</u> | <u>V(%)</u> | <u>Conc. coloc. (g/L)</u> | <u>D(%)</u> |
|-----------------|---------------------|----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| Cs              | CsL $\beta_1$       | 5,53 $\pm$ 0,05            | 0,9         | 6,18                      | - 10,5      |
| Ba              | BaL $\beta_1$       | 0,38 $\pm$ 0,06            | 15,8        | 4,19                      | - 90,9      |
| La              | LaL $\alpha$        | 2,61 $\pm$ 0,03            | 1,1         | 3,22                      | - 18,9      |
|                 | LaL $\beta_1$       | 3,2 $\pm$ 0,2              | 6,2         |                           | - 0,6       |
| Ce              | CeL $\alpha$        | 5,20 $\pm$ 0,06            | 1,1         | 6,3                       | - 17,5      |
|                 | CeL $\beta_1$       | 5,58 $\pm$ 0,05            | 0,9         |                           | - 11,4      |
|                 | CeL $\beta_2$       | 4,5 $\pm$ 0,1              | 2,2         |                           | - 28,6      |
| Pr              | PrL $\alpha$        | 2,03 $\pm$ 0,06            | 3,0         | 3,03                      | - 33,0      |
| Nd              | NdL $\alpha$        | 9,8 $\pm$ 0,1              | 1,0         | 10,5                      | - 6,7       |
| Sm              | SmL $\alpha$        | 1,89 $\pm$ 0,04            | 2,1         | 2,23                      | - 15,2      |

Tabela V.4. Resultado da Análise da Amostra SETR  
Método: Sistema de Equação Linear

| <u>Elemento</u> | <u>Rad. caract.</u> | <u>Conc.determ. (g/l)</u> | <u>(V%)</u> | <u>Conc.coloc. (g/l)</u> | <u>D(%)</u> |
|-----------------|---------------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Cs              | CsL $\beta_1$       | 6,28 $\pm$ 0,07           | 1,1         | 6,188                    | + 1,5       |
| Ba              | BaL $\beta_1$       | 1,31 $\pm$ 0,03           | 2,3         | 1,978                    | - 33,8      |
| La              | LaL $\alpha$        | 2,91 $\pm$ 0,06           | 2,1         | 3,132                    | - 7,1       |
|                 | LaL $\beta_1$       | 3,30 $\pm$ 0,04           | 1,2         |                          | + 5,4       |
| Ce              | CeL $\alpha$        | 5,3 $\pm$ 0,1             | 1,9         | 5,61                     | - 5,5       |
|                 | CeL $\beta_1$       | 5,4 $\pm$ 0,1             | 1,9         |                          | - 3,7       |
|                 | CeL $\beta_2$       | 4,34 $\pm$ 0,05           | 1,2         |                          | - 22,6      |
| Pr              | PrL $\alpha$        | 2,30 $\pm$ 0,05           | 2,2         | 3,132                    | - 26,5      |
| Nd              | NdL $\alpha$        | 10,2 $\pm$ 0,2            | 2,0         | 9,947                    | + 2,5       |
| Sm              | SmL $\alpha$        | 2,20 $\pm$ 0,05           | 2,3         | 2,646                    | - 16,9      |

## V.2. DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE LIXIVIAÇÃO DOS ELEMENTOS Cs, Ba, La e Ce DO REJEITO SIMULADO INCORPORADO NO CIMENTO

O mesmo procedimento descrito no item V.1 foi empregado para a determinação dos elementos Cs, Ba, La e Ce nas soluções de lixívia.

Constatou-se que sem os processos de concentração das soluções de lixívia, as velocidades de lixiviação dos elementos Ba, La e Ce não podem ser acompanhadas pela técnica de fluorescência de raios-X. Esses elementos apresentam velocidades de lixiviação muito baixas, de tal modo que a concentração desses elementos nas soluções de lixívia encontram-se abaixo do limite de detecção alcançado neste trabalho.

A taxa de liberação do césio foi determinada nas três soluções de lixívia (IA-1, IA-2 e IA-3).

A recomendação da Agência Internacional de Energia Atômica, também nesse caso, é que se faça uma representação, entre laboratórios, uniforme das velocidades de lixiviação, que são apresentadas graficamente pelas seguintes relações:

$$a) \Sigma A_n/A_i \quad \text{vs} \quad \Sigma t_n^{1/2} \quad (V.1)$$

$$b) (\Sigma A_n/A_i) / (S/V) \quad \text{vs} \quad (\Sigma t_n)^{1/2} \quad (V.2)$$

onde

$\Sigma A_n$  ... fração acumulada da atividade ou concentração do isótopo lixiviado através da amostra,

$A_i$  ..... atividade ou concentração inicial do isótopo na amostra,

$S/V$  .... razão superfície/volume da amostra ( $\text{cm}^{-1}$ ),

$\Sigma t_n$  .... tempo acumulado durante os testes de lixiviação.

Neste trabalho, o rejeito radioativo simulado é inativo; portanto, a concentração do césio incorporado no cimento e as frações acumuladas do césio durante os testes de lixiviação foram calculadas em termos de concentração do césio em g/L.

Nas tabelas V.5, V.6 e V.7 encontram-se relacionadas o tempo acumulado e as frações acumuladas do césio durante os testes de lixiviação, respectivamente, para as amostras IA-1, IA-2 e IA-3. Nas mesmas tabelas também são relacionados os valores das taxas de lixiviação determinados com a utilização das relações (V.1) e (V.2).

Nas figuras V.1 e V.2, as velocidades de lixiviação são representadas graficamente, utilizando - se da relação  $(\Sigma C_n / C_i)$  vs  $(\Sigma t_n^{1/2})$ , para as amostras inativas e ativas.

**Tabela V.5. Tempo Acumulado e Fração Acumulada de Césio nas Soluções de Lixívia**  
**Amostra: IA-1**

| <b>Tempo<br/>acumulado</b>              | <b>Fração<br/>acumulada</b>            | <b>Fração acumulada lixiviada<br/>com correção (S/V)</b> |                                                 |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <u><math>(\Sigma t_n)</math> (dias)</u> | <u><math>(\Sigma C_n)</math> (g/l)</u> | <u><math>(\Sigma C_n/C_i)</math></u>                     | <u><math>(\Sigma C_n/C_i)/(S/V)</math> (cm)</u> |
| 1                                       | 0,0089                                 | 0,1064                                                   | 0,0532                                          |
| 2                                       | 0,0123                                 | 0,1471                                                   | 0,0735                                          |
| 3                                       | 0,0137                                 | 0,1639                                                   | 0,0820                                          |
| 4                                       | 0,0158                                 | 0,1890                                                   | 0,0945                                          |
| 10                                      | 0,0220                                 | 0,2631                                                   | 0,1315                                          |
| 15                                      | 0,0238                                 | 0,2847                                                   | 0,1435                                          |
| 30                                      | 0,0278                                 | 0,3325                                                   | 0,1662                                          |
| 51                                      | 0,0358                                 | 0,4282                                                   | 0,2141                                          |
| 63                                      | 0,0451                                 | 0,5395                                                   | 0,2698                                          |
| 91                                      | 0,0461                                 | 0,5514                                                   | 0,2757                                          |
| 120                                     | 0,0532                                 | 0,6364                                                   | 0,3182                                          |
| 181                                     | 0,0540                                 | 0,6459                                                   | 0,3230                                          |
| 310                                     | 0,0691                                 | 0,8265                                                   | 0,4132                                          |
| 631                                     | 0,0814                                 | 0,9737                                                   | 0,4868                                          |
| 730                                     | 0,0803                                 | 0,9605                                                   | 0,4802                                          |

$C_i$  ..... concentração total de césio: 0,0836 g/l

S/V ..... razão superfície/volume do bloco de cimento: 2,0 cm<sup>-1</sup>

**Tabela V.6. Tempo Acumulado e Fração Acumulada de Césio nas Soluções de Lixívia**  
**Amostra: IA-2**

| <b>Tempo<br/>acumulado</b>              | <b>Fração<br/>acumulada</b>            | <b>Fração acumulada lixiviada<br/>com correção (S/V)</b> |                                                 |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b><math>(\Sigma t_n)</math> (dias)</b> | <b><math>(\Sigma C_n)</math> (g/l)</b> | <b><math>(\Sigma C_n/C_i)</math></b>                     | <b><math>(\Sigma C_n/C_i)/(S/V)</math> (cm)</b> |
| 1                                       | 0,0083                                 | 0,0994                                                   | 0,0497                                          |
| 2                                       | 0,0127                                 | 0,1529                                                   | 0,0765                                          |
| 3                                       | 0,0137                                 | 0,1641                                                   | 0,0820                                          |
| 4                                       | 0,0165                                 | 0,1976                                                   | 0,0988                                          |
| 10                                      | 0,0217                                 | 0,2599                                                   | 0,1299                                          |
| 15                                      | 0,0254                                 | 0,3042                                                   | 0,1521                                          |
| 30                                      | 0,0298                                 | 0,3569                                                   | 0,1784                                          |
| 51                                      | 0,0418                                 | 0,5006                                                   | 0,2503                                          |
| 63                                      | 0,0443                                 | 0,5305                                                   | 0,2653                                          |
| 91                                      | 0,0498                                 | 0,5964                                                   | 0,2982                                          |
| 120                                     | 0,0597                                 | 0,7150                                                   | 0,3575                                          |
| 181                                     | 0,0625                                 | 0,7485                                                   | 0,3742                                          |
| 310                                     | 0,0688                                 | 0,8000                                                   | 0,4000                                          |
| 631                                     | 0,0832                                 | 0,9964                                                   | 0,4982                                          |
| 730                                     | 0,0862                                 | 1,0323                                                   | 0,5162                                          |

$C_i$  ..... concentração total de césio: 0,0835 g/l

S/V ..... razão superfície/volume do bloco de cimento: 2,0 cm<sup>-1</sup>

Tabela V.7. Tempo Acumulado e Fração Acumulada de Césio nas Soluções de Lixívia

Amostra: IA-3

| Tempo<br>acumulado<br>( $\Sigma t_n$ ) (dias) | Fração<br>acumulada<br>( $\Sigma C_n$ ) (g/l) | Fração acumulada lixiviada<br>com correção (S/V) |                                     |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                               |                                               | ( $\Sigma C_n / C_i$ )                           | ( $\Sigma C_n / C_i$ ) / (S/V) (cm) |
| 1                                             | 0,0040                                        | 0,1439                                           | 0,0514                              |
| 2                                             | 0,0060                                        | 0,2159                                           | 0,0771                              |
| 3                                             | 0,0067                                        | 0,2410                                           | 0,0861                              |
| 10                                            | 0,0101                                        | 0,3633                                           | 0,1300                              |
| 15                                            | 0,0123                                        | 0,4424                                           | 0,1580                              |
| 30                                            | 0,0141                                        | 0,5072                                           | 0,1811                              |
| 51                                            | 0,1900                                        | 0,6834                                           | 0,2440                              |
| 63                                            | 0,0209                                        | 0,7512                                           | 0,2685                              |
| 91                                            | 0,0225                                        | 0,8094                                           | 0,2891                              |
| 120                                           | 0,0250                                        | 0,8993                                           | 0,3212                              |
| 181                                           | 0,0260                                        | 0,9353                                           | 0,3340                              |
| 310                                           | 0,0290                                        | 1,0431                                           | 0,3726                              |
| 631                                           | 0,0293                                        | 1,0540                                           | 0,3764                              |
| 730                                           | 0,0284                                        | 1,0216                                           | 0,3648                              |

$C_i$  ..... concentração total de césio: 0,0278 g/l

S/V ..... razão superfície/volume do bloco de cimento: 2,8 cm<sup>-1</sup>

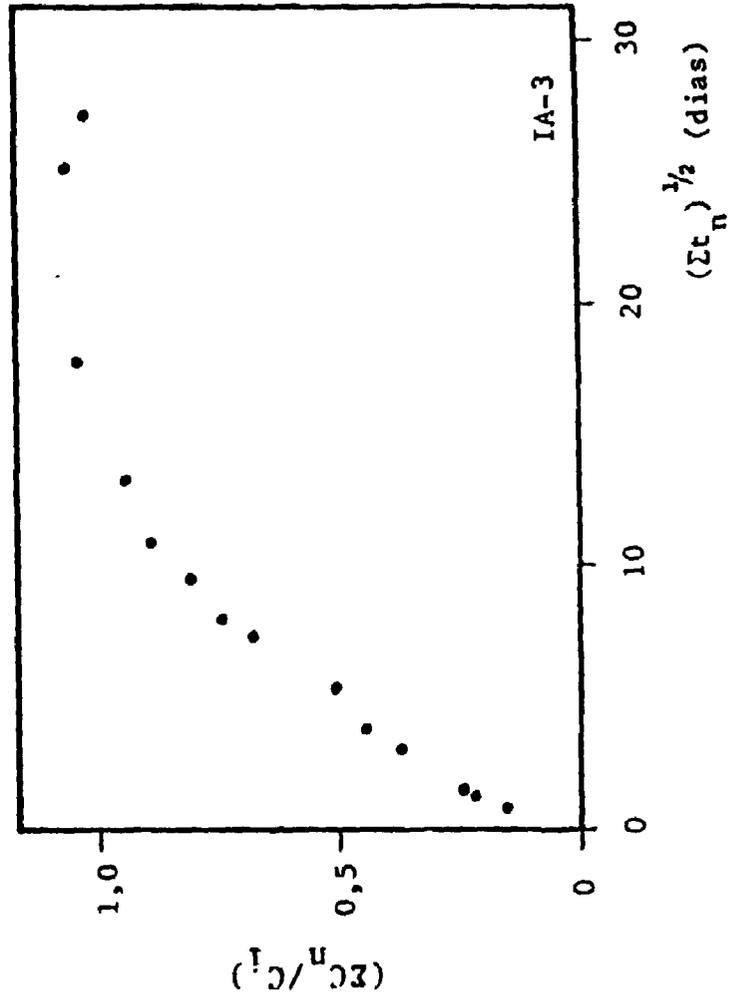
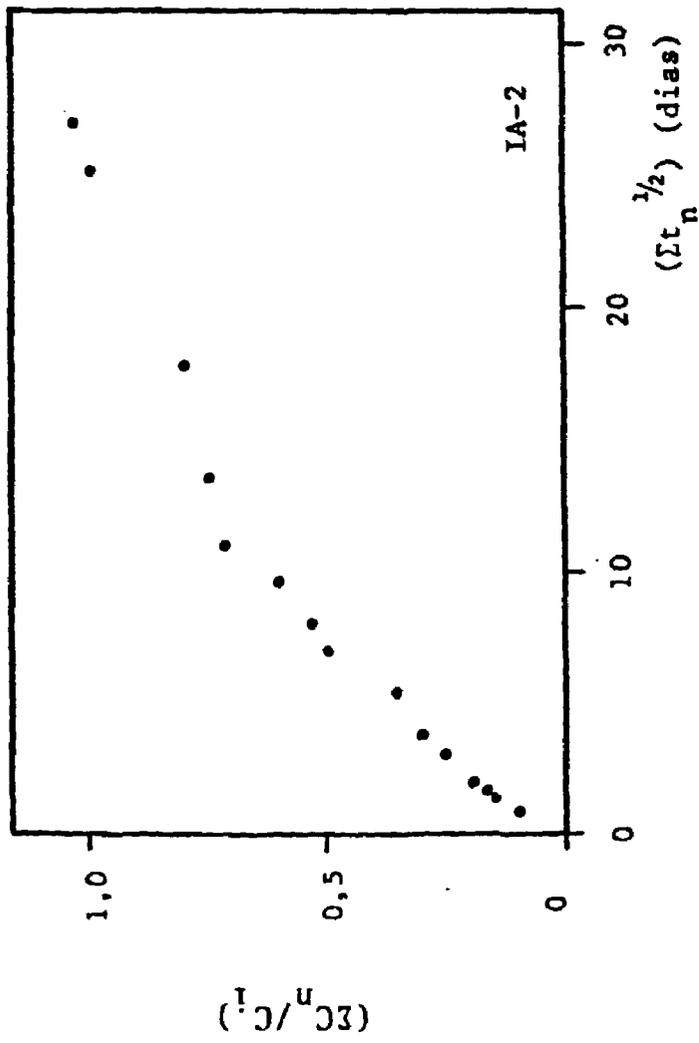
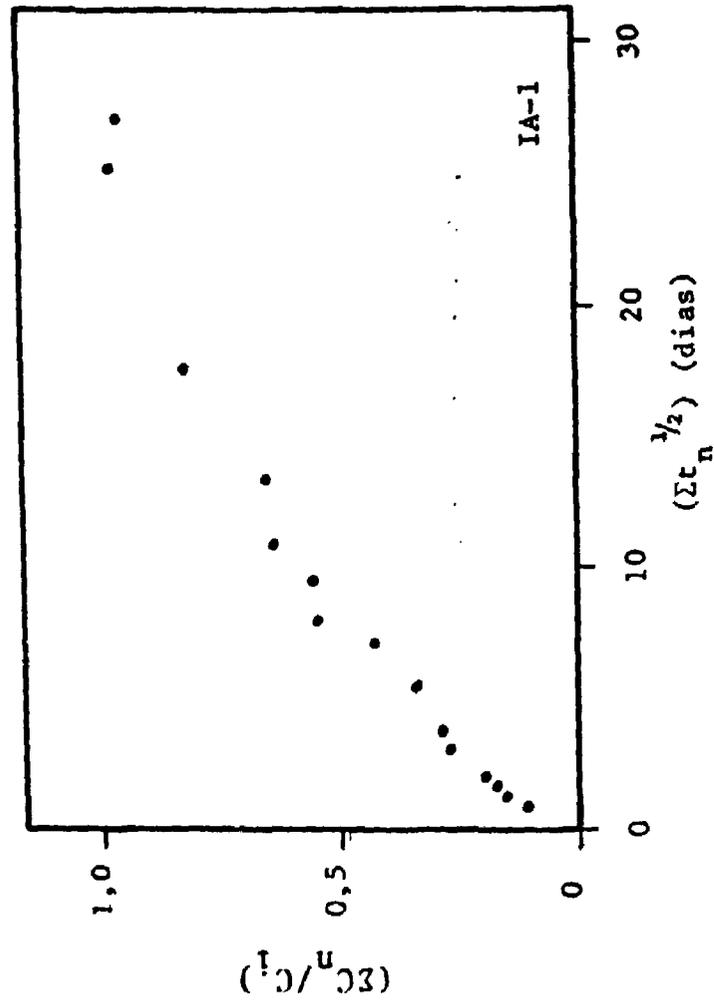


Figura V.1. Taxa de lixiviação do céσιο  
 Fração acumulada ( $\Sigma C_n/C_i$ ) em  
 função da raiz quadrada do  
 tempo acumulado ( $\Sigma t_n^{1/2}$ )  
 Amostra inativa

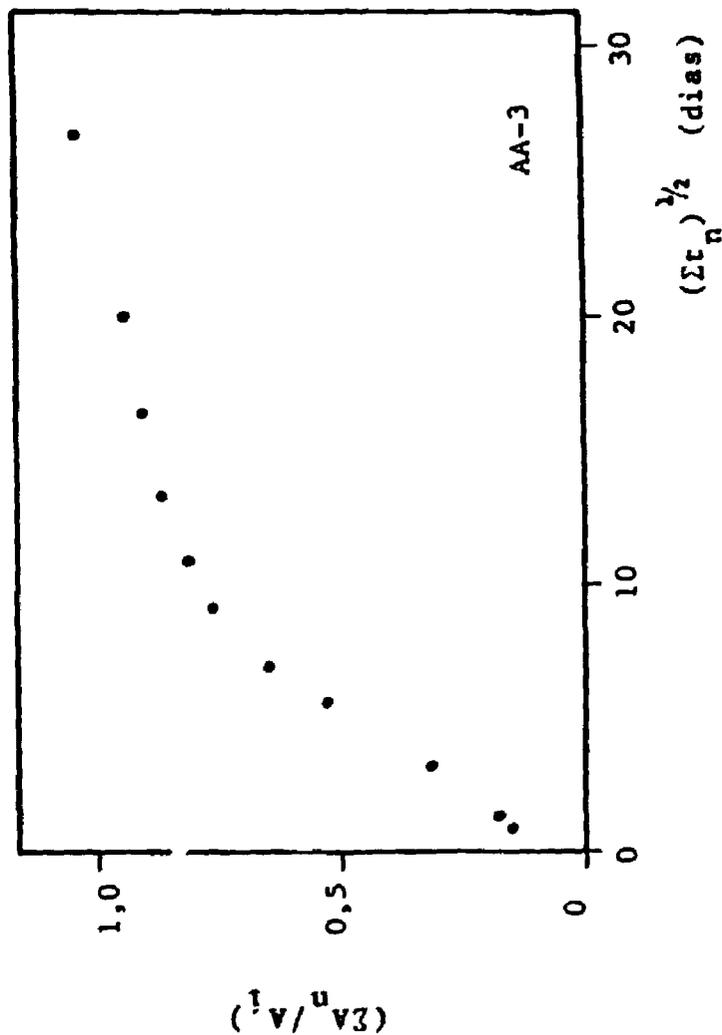
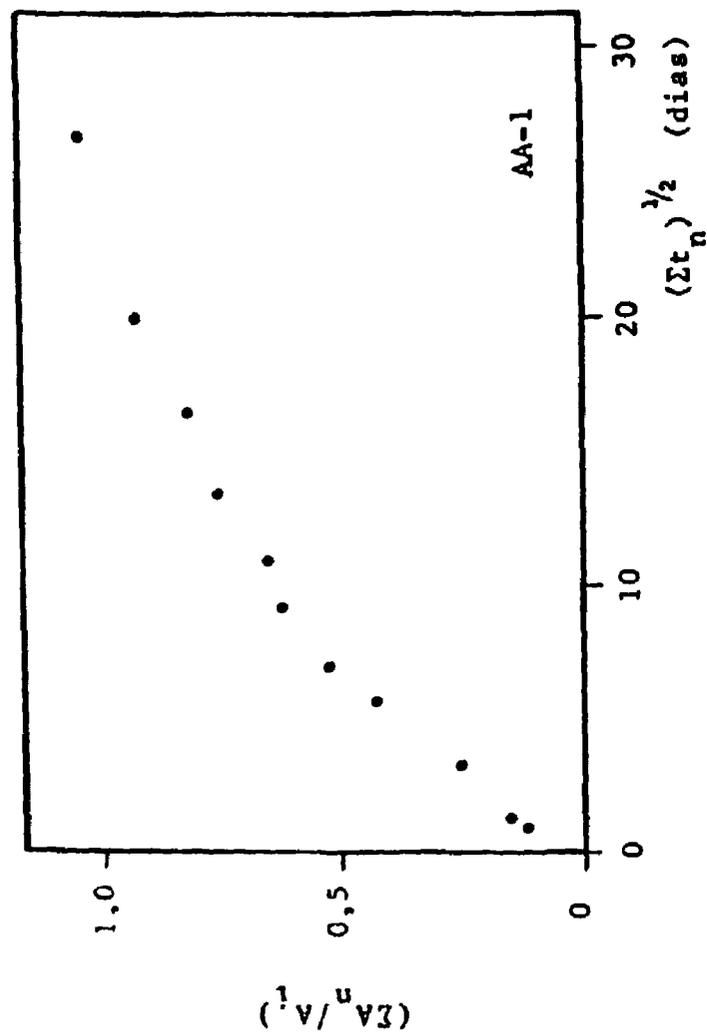
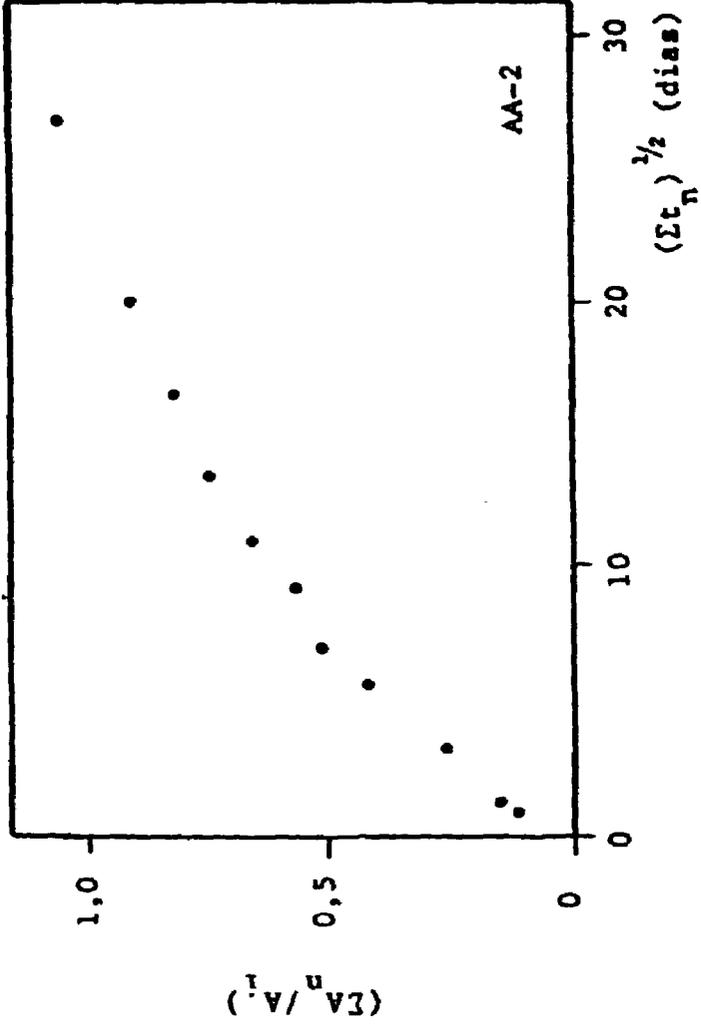


Figura V.2. Taxa de lixiviação do  $^{134}\text{Cs}$   
 Fração acumulada ( $\Sigma A_n/A_i$ ) em  
 função da raiz quadrada do  
 tempo acumulado ( $\Sigma t_n^{1/2}$ )  
 Amostra ativa

para superar o efeito de superposição das linhas, acrescentando mais uma etapa de trabalho, aumentando o custo e o tempo de análise.

O método de razão das intensidades foi empregado por LEONI e SAITA (73) na correção da linha  $YK\alpha$  que tem interferência da linha  $RbK\beta_{1,2}$ . ROCA e BAYON (92) corrigiram a interferência da linha  $SrK\alpha$  na  $UL\alpha$  na determinação do urânio. ROELANDTS (93) corrigiu a interferência da linha  $LaL\beta_1$  na linha  $PrL\alpha$ , na determinação do praseodímio em apatita. De maneira geral, os poucos autores que adotaram o método de razão das intensidades, sempre o utilizaram somente para a correção de uma linha interferente.

Este trabalho, demonstra que o método de razão das intensidades é aplicável para a correção da superposição de 2 ou 3 linhas interferentes. Por exemplo, na determinação de sarmário e európio, as interferências das linhas  $NdL\beta_1$  e  $CeL\beta_2$  na linha  $SmL\alpha$  e  $NdL\beta_2$  e  $PrL\beta_2$  na linha  $EuL\alpha$  foram corrigidas com sucesso. Ainda, esse trabalho demonstra a aplicabilidade do método para a correção da superposição das linhas de maneira sequencial, como pode ser vista na Figura III.1.

Nos trabalhos realizados anteriormente, nada é citado em referência à concentração ou teor do elemento interferente, em que o valor da razão das intensidades é determinado. É mencionado somente que este valor é determinado utilizando-se do composto puro. Neste trabalho, foi demonstrado que os valores da razão das intensidades dependem tanto das concentrações dos elementos interferentes como da concentração do elemento interferido. No caso de ocorrer uma superposição parcial das linhas, existe uma concentração limite do elemento interferente, em que esse elemento passa a não interferir na determinação do elemento de interesse. No caso da utilização de um

valor da razão das intensidades inadequado, os resultados da análise são afetados pelos erros sistemáticos, conduzindo a desvios relativos significativos.

O método desenvolvido oferece-se para os usuários da técnica de fluorescência de raios-X, como uma alternativa da correção da superposição das linhas, além dos métodos de sistema de equação linear e sistema de regressão linear múltipla.

Comparando os resultados das tabelas V.1 e V.2, aonde a superposição das linhas foi corrigida pelo método de razão das intensidades, com os resultados relacionados nas tabelas V.3 e V.4, aonde a interferência espectral foi corrigida pelo método de sistema de equação linear, observa-se a superioridade do primeiro método na correção da interferência espectral.

O método de sistema de equação linear pode conduzir a desvios sistemáticos, devido aos fatores inerentes do seu próprio método, que são principalmente:

- a utilização de uma única amostra de referência, com uma concentração definida, que conduz a probabilidade maior de erro nos resultados da análise,
- grande diferença de composição entre a amostra de referência e a amostra real, que conduz também a desvios sistemáticos nos resultados da análise. Isto pode ser verificado analisando as tabelas V.3 e V.4; onde a amostra SLWR, cuja composição é mais complexa que a amostra SETR, apresentou resultados com desvios sistemáticos maiores na determinação dos elementos.

Os resultados da análise dos elementos Cs, La, Ce e Nd da amostra SETR apresentaram-se muito bons, quando esses elementos foram analisados com a utilização da linha  $L\alpha$  e  $L\beta_1$ . A determinação do cério com a medida da linha  $CeL\beta_2$  mostrou-se,

para as duas amostras, significativamente inferior às determinadas pela linha  $L\alpha$  e  $L\beta_1$ , apresentando desvios, respectivamente, de - 5,5%, - 3,7% e - 22,6%. A determinação dos elementos Ba, Pr e Sm apresentou resultados não muito satisfatórios, observando-se desvios de 14 a 38%.

De maneira geral, pode-se concluir que o método de sistema de equação linear produz resultados bons quando a composição das amostras são similares e quando a análise é realizada com a medida das linhas de intensidade maior.

## VI.2. EFEITO DE ABSORÇÃO NAS AMOSTRAS EM CAMADA FINA

Neste trabalho, comprovou-se que não é correta a suposição de que as amostras preparadas em camada fina eliminam os efeitos de absorção e/ou intensificação provocados pela matriz. O efeito de absorção foi constatado para as radiações do espectro L. O mesmo efeito não foi verificado para as radiações do espectro K, que por serem mais energéticas não são afetadas pela composição da matriz.

Na Tabela VI.1, são relacionados os desvios determinados para os elementos Cd a Gd com e sem a introdução da correção do efeito de absorção para a amostra SLWR. Nesta tabela, pode-se constatar que quando o efeito matricial não é detectado e corrigido adequadamente conduz a erros sistemáticos significativos na determinação dos elementos.

Na Tabela VI.2, são comparados os resultados da análise dos elementos Se, Y, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd determinados pelas técnicas de fluorescência de raios-X, análise por ativação e espectrometria de emissão com fonte de plasma. Essa comparação dos resultados entre as três técnicas comprova definitivamente que, no método desenvolvido neste

Tabela VI.1. Desvios Relativos Determinados para os Elementos Cd a Gd com e sem a Introdução da Correção do Efeito de Absorção  
 Amostra: SLWR

| <u>Elemento</u> | <u>Rad. caract.</u> | Desvio relativo (%)                       |                                             |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                 |                     | <u>sem correção do efeito de absorção</u> | <u>com a correção do efeito de absorção</u> |
| Cd              | CdL $\alpha$        | - 13,6                                    | + 9,1                                       |
| Cs              | CsL $\alpha$        | - 21,1                                    | + 1,9                                       |
|                 | CsL $\beta_3$       | - 22,5                                    | - 2,4                                       |
| Ba              | BaL $\alpha$        | - 71,4                                    | - 64,0                                      |
| La              | LaL $\alpha$        | - 20,2                                    | + 0,6                                       |
| Ce              | CeL $\alpha$        | - 17,5                                    | + 4,8                                       |
| Pr              | PrL $\alpha$        | - 18,1                                    | + 3,0                                       |
|                 | PrL $\beta_1$       | - 22,1                                    | - 2,0                                       |
| Nd              | NdL $\alpha$        | - 17,1                                    | - 4,8                                       |
|                 | NdL $\beta_1$       | - 25,1                                    | - 5,7                                       |
| Sm              | SmL $\alpha$        | - 15,2                                    | + 6,7                                       |
|                 | SmL $\beta_1$       | - 21,5                                    | - 1,3                                       |
| Eu              | EuL $\alpha$        | + 40,0                                    | + 75,6                                      |
|                 | EuL $\beta_1$       | - 15,6                                    | + 6,7                                       |
| Gd              | GdL $\alpha$        | - 8,2                                     | + 36,5                                      |
|                 | GdL $\beta_1$       | - 21,4                                    | + 2,9                                       |

Tabela VI.2. Comparação dos Resultados da Análise para os Elementos Se, Y, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd Determinados com as Técnicas de Fluorescência de Raios-X, Análise por Ativação e Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma

| Elemento | Fluorescência de raios-X |                     | Análise por ativação |                     | E E F P*            |                     |
|----------|--------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|          | <u>amostra SLWR</u>      | <u>amostra SETR</u> | <u>amostra SLWR</u>  | <u>amostra SETR</u> | <u>amostra SLWR</u> | <u>amostra SETR</u> |
| Se       | 0,280 ± 0,007            |                     | 0,24 ± 0,02          |                     |                     |                     |
| Y        | 1,20 ± 0,01              |                     |                      |                     | 1,227               |                     |
| Mo       | 8,9 ± 0,1                |                     | 8,4 ± 0,6            |                     |                     |                     |
| Cs       | 6,30 ± 0,07              | 6,2 ± 0,1           | 7,7 ± 0,1            | 6,8 ± 0,3           |                     |                     |
| Ba       | 1,51 ± 0,08              | 1,86 ± 0,05         |                      | 1,7 ± 0,7           |                     |                     |
| La       | 3,24 ± 0,05              | 3,04 ± 0,06         | 3,64 ± 0,08          | 3,4 ± 0,3           | 3,477               | 3,288               |
| Ce       | 6,6 ± 0,3                | 5,54 ± 0,03         | 5,5 ± 0,2            | 5,6 ± 0,2           |                     |                     |
| Pr       | 3,12 ± 0,05              | 3,00 ± 0,01         | 3,43 ± 0,01          | 3,5 ± 0,2           | 3,626               | 3,000               |
| Nd       | 11,0 ± 0,1               | 10,44 ± 0,06        | 9,8 ± 0,2            | 10,2 ± 0,5          | 11,800              | 9,929               |
| Sm       | 2,38 ± 0,03              | 2,58 ± 0,09         | 2,47 ± 0,07          | 2,7 ± 0,1           | 2,309               | 2,420               |
| Eu       | 0,48 ± 0,01              | 0,39 ± 0,01         | 0,48 ± 0,02          | 0,35 ± 0,04         | 0,5157              | 0,3911              |
| Gd       | 0,35 ± 0,01              | 0,35 ± 0,03         | 0,343 ± 0,004        | 0,33 ± 0,06         | 1,0400              | 0,3401              |

Os resultados das análises são dados em g/l

\* EEFP = Espectrometria de emissão com fonte de plasma

trabalho, a introdução da correção tanto do efeito da superposição das linhas como da determinação da constante  $f$  para a correção do efeito de absorção não apresenta nenhum erro sistemático. Os desvios observados pelas técnicas de análise por ativação e espectrometria de emissão com fonte de plasma mostram ser da mesma ordem de grandeza dos encontrados pela técnica de fluorescência de raios-X.

A quantificação do efeito de absorção por meio da constante  $f$ , neste trabalho, foi realizada com a adição de quantidades exatamente iguais dos elementos Cs, La, Ce e Pr nas amostras SLWR e na amostra de referência P-3. Esse procedimento adotado foi adequado, por ambas as soluções serem sintéticas de composição conhecida. No caso de determinação do valor da constante  $f$  nas soluções ou amostras de composição desconhecida deve-se determiná-lo com a adição de um ou mais elementos, cujas linhas de emissão pertençam a mesma faixa de energia, que aquelas a serem analisadas.

### VI.3. CONCLUSÕES GERAIS

Os coeficientes de correlação das curvas de calibração determinados com a medida da linha  $L\beta$ , ou  $L\beta_1$  apresentam-se sempre um pouco inferiores àqueles determinados pela medida da linha  $L\alpha$ . Esse resultado é coerente uma vez que as intensidades das linhas  $L\beta$ , e  $L\beta_1$  são menos intensas que a linha  $L\alpha$ . Portanto, sob as mesmas condições experimentais de medida, apresentam contagens menos definidas, conduzindo a precisão menor das curvas de calibração.

Na determinação de selênio foi verificado um desvio de + 108,9% em relação a composição colocada. Uma fração desse desvio deve ser atribuído ao efeito de intensificação específica

das linhas  $RbK\alpha$  e  $SrK\alpha$  na linha  $SeK\alpha$  (Figura VI.1). A maior evidência desse efeito é comprovada nos resultados obtidos de estrôncio e rubídio, que apresentaram respectivamente desvios negativos de - 8,5% e - 2,7%. Há uma evidência de que a composição especificada não é correta, uma vez que o resultado da análise por ativação, também apresentou um desvio de + 79,1%.

A precisão de 8,3% alcançada para o cádmio foi inferior à obtida para os demais elementos. Esta precisão baixa é devido à concentração baixa de cádmio, não produzindo, portanto, contagens estatísticas suficientemente boas; refletindo também na sua curva de calibração, que apresentou o valor de coeficiente de correlação inferior às demais curvas de calibração.

O desvio de - 64,0% encontrado na determinação de bário, na amostra SLWR, é devido à solubilidade baixa do composto nitrato de bário em meio ácido, aonde o bário encontra-se presente em maior quantidade na forma de precipitado.

A concentração de európio determinada na amostra SLWR apresentou um desvio relativo de + 75,6%. Esse desvio é provocado pela superposição da linha  $MnK\alpha$  na linha  $EuL\alpha$ . O manganês foi adicionado na amostra SLWR para simular o comportamento de tecnécio na solução. Como pode ser vista na Tabela VI.3, os comprimentos de onda dessas linhas encontram-se muito próximos. Na amostra SETR, aonde não foi adicionado o manganês, o desvio encontrado na determinação de európio foi excelente ( $D = + 1,5\%$ ). A superposição da linha  $MnK\beta_{1,2}$  com a linha  $EuL\beta_1$  também conduziu a um desvio positivo de + 6,7% na determinação de európio na amostra SLWR e - 1,0% na amostra SETR, quando esse elemento foi determinado pela medida da linha  $EuL\beta_1$ . A diferença de desvio entre as duas determinações é

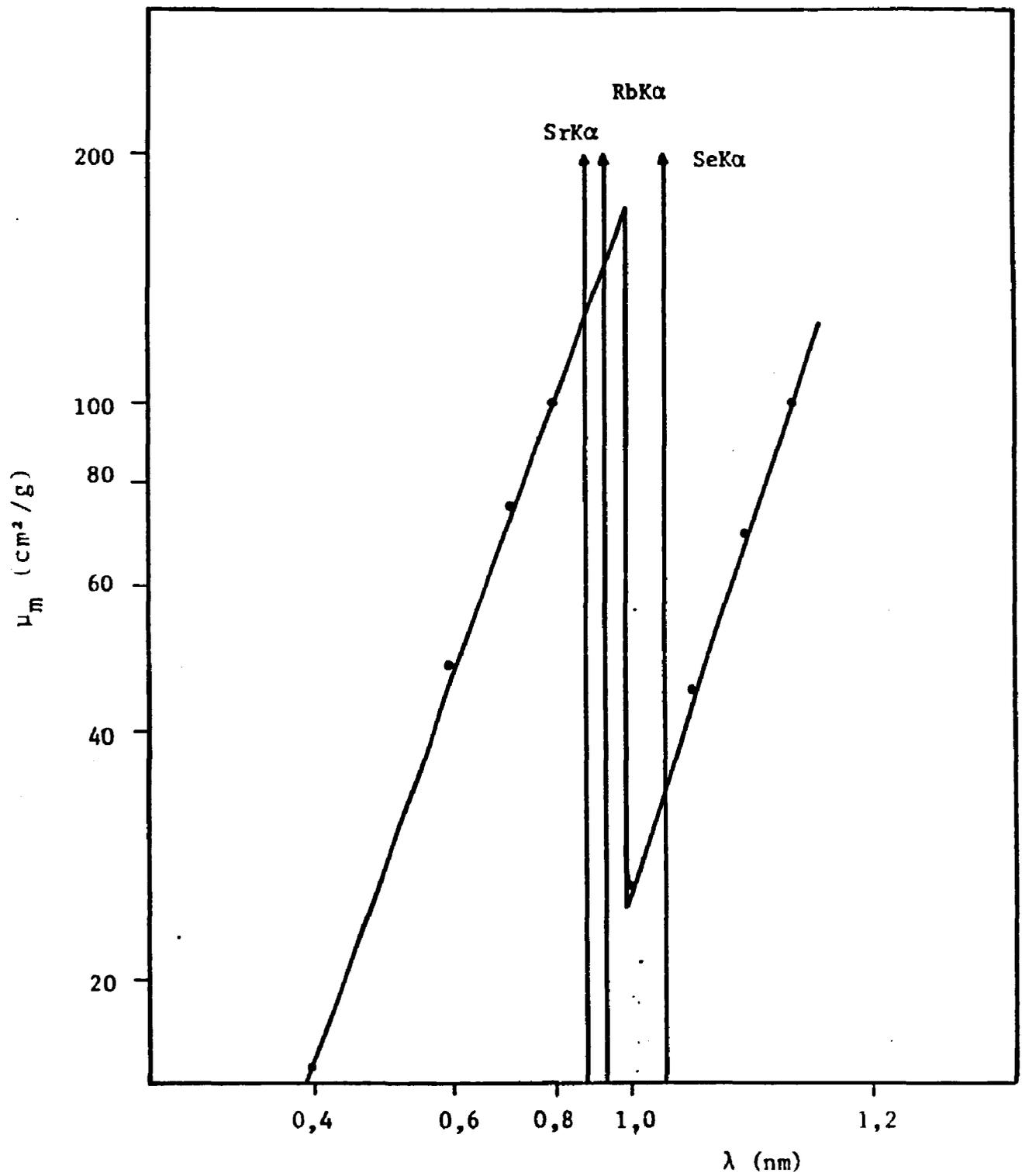


Figura VI.1. Coeficiente de absorção de massa para o selênio em função do comprimento de onda. Destacando-se as posições das radiações características SrK $\alpha$ , RbK $\alpha$  e SeK $\alpha$

devido às magnitudes diferentes entre as intensidades relativas das linhas  $MnK\alpha$  e  $MnK\beta_{1,3}$ .

Tabela VI.3. Linhas de Emissão dos Elementos Európio e Manganês

| <u>Elemento</u> | <u>Rad. caract.</u> | <u>Comprimento de onda (nm)</u> | <u>Intensidade relativa teórica</u> |
|-----------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Eu              | $EuL\alpha$         | 0,2121                          | 100                                 |
|                 | $EuL\beta_1$        | 0,1920                          | 60                                  |
| Mn              | $MnK\alpha$         | 0,2102                          | 100                                 |
|                 | $MnK\beta_{1,3}$    | 0,1910                          | 20                                  |

O coeficiente de correlação da curva de calibração do európio pela medida da linha  $EuL\alpha$  mostrou-se ser inferior àquele medido pela linha  $EuL\beta_1$ . Isto é provocado pela propagação de erros de contagens pela introdução da correção sequencial do método da razão das intensidades na correção da superposição das linhas. A mesma fonte de erro também conduziu a uma precisão inferior na análise do európio, quando esse elemento foi determinado pela medida da linha  $EuL\alpha$  do que aquela determinada pela medida da linha  $EuL\beta_1$ .

A linha  $GdL\alpha$  tem superposição das linhas  $NdL\beta_2$ ,  $CeLY_1$  e  $LaLY_2$ . A correção dessa linha envolvendo três linhas interferentes não foi possível, devido à grande flutuação das contagens envolvidas durante a correção sequencial do método de razão das intensidades. A determinação do gadolínio foi realizada nas duas amostras utilizando-se da intensidade total medida na linha  $GdL\alpha$ . O desvio obtido para as amostras SLWR e SETR foi respectivamente de + 36,5% e + 19,7%. A interferência

maior na linha  $GdL\alpha$  é proveniente da linha  $NdL\beta_2$ , que possui uma intensidade relativa maior que as linhas  $CeLY_1$  e  $LaLY_2$ , respectivamente 30, 10 e 4. Além disso, o neodímio está presente nas amostras em concentrações maiores que as de lantânio e cério. Portanto, um desvio maior foi observado na amostra SLWR seguido da amostra SETR.

A aplicação do método de razão das intensidades para a correção da superposição das linhas envolvendo três linhas interferentes, não foi possível no caso do gadolínio devido à concentração baixa do gadolínio na amostra, que conduziu às grandes flutuações nas contagens. Para concentrações superiores a 0,5 g/l, para qualquer elemento, a correção da superposição das linhas envolvendo três ou mais linhas é possível, uma vez que as contagens estatísticas melhoram consideravelmente. Para concentrações inferiores a 0,5 g/l do elemento, as condições de excitação, como a tensão e/ou corrente aplicadas ao tubo de raios-X e o aumento do tempo de contagem, devem ser melhores estabelecidas para que a correção da superposição das linhas envolvendo mais de três linhas seja possível com o emprego do método de razão das intensidades.

Ainda, pode-se concluir que uma superposição das linhas menor que 2% não afeta os resultados da análise de maneira significativa. É o caso da superposição das linhas  $MoK\alpha$  e  $ZrK\beta_{1,3}$  e  $SmL\alpha$  e  $NdL\beta_1$ , que apresentam o valor da razão das intensidades  $ZrK\beta_{1,3} (MoK\alpha) / ZrK\beta_{1,3}$  e  $NdL\beta_1 (SmL\alpha) / NdL\beta_1$ , respectivamente,  $0,0189 \pm 0,0003$  e  $0,0073 \pm 0,0002$ . Como pode ser vista nas Figuras IV.17 e IV.25 das curvas de calibração, a correção introduzida referente à superposição das linhas permanece dentro das flutuações estatísticas de contagem. Mas, no caso em que o elemento interferido está presente em

concentração baixa e o elemento interferente presente em concentração alta, qualquer grau de superposição das linhas analíticas torna-se crítico, necessitando da introdução da correção para a obtenção de resultados exatos.

Os resultados obtidos pela medida das linhas sem a interferência espectral como as linhas  $CsL\beta_3$ ,  $PrL\beta_1$ ,  $NdL\beta_1$ ,  $SmL\beta_1$ ,  $EuL\beta_1$  e  $GdL\beta_1$  demonstram que o método de razão das intensidades sequencial, desenvolvido neste trabalho, corrige definitivamente o efeito de superposição das linhas. Ainda, o procedimento adotado para a determinação dos valores da ração das intensidades não conduz a nenhum erro sistemático na determinação dos elementos.

De maneira geral, obteve-se uma precisão de 0,1 a 5,0% em termos de coeficiente de variação percentual e um desvio relativo de até  $\pm 7\%$  na determinação dos demais elementos.

Com esses resultados, o método desenvolvido neste trabalho mostra-se perfeitamente aplicável, com precisão e exactidão compatíveis às outras técnicas instrumentais de análise, na determinação dos produtos de fissão.

O método de correção da superposição das linhas de desenvolvido apresenta ainda vantagens na capacidade de analisar todos os produtos de fissão sem a necessidade de recorrer às separações químicas, que conduzem a um tempo gasto e custo mais elevados nas análises. Ainda, o método possibilita a determinação dos elementos sem a necessidade de recorrer à artifícios como o emprego de cristais analisadores de maior resolução mas de refletibilidade menor ou à utilização das linhas de reflexão de segunda ordem resultando em grande perda da intensidade.

O emprego do método e da técnica de fluorescência de raios-X demonstra a capacidade de determinação da composição

das soluções de rejeitos radioativos de atividade intermediária ou baixa, uma vez que elas apresentam em termos de produto de fissão uma composição menos complexa do que uma solução de rejeito radioativo de atividade alta.

#### VI.4. VELOCIDADES DE LIXIVIAÇÃO

A maioria dos rejeitos radioativos solidificados são heterogêneos, e a sua transferência de massa é um fenômeno complexo, uma vez que numerosos processos ocorrem simultaneamente. Por exemplo, o transporte é realizado por muitos caminhos como:

- através do interior da rede cristalina,
- ao longo do contorno de grãos dos cristais,
- através dos poros dos volumes e superfícies,
- através dos vazios inter-particulares.

Ainda, os fenômenos de vaporização-condensação, dissolução-precipitação e reações químicas podem ocorrer afetando o mecanismo de transporte.

Os dados de velocidade de lixiviação apresentados como  $(\Sigma C_n / C_i)$  vs  $(\Sigma t_n^{1/2})$  ou  $(\Sigma A_n / A_i)$  vs  $(\Sigma t_n^{1/2})$  são monotônicos com o tempo, de modo a facilitar a comparação dos resultados. Como pode ser vista na Figura V.1, para as amostras inativas, os resultados de velocidade de lixiviação reportados dessa forma mostram a peculiaridade da amostra, considerando que a taxa de liberação  $(\Sigma C_n / C_i)$  depende da razão superfície/volume da amostra. A amostra IA-3 que apresenta uma razão S/V maior ( $S/V = 2,8 \text{ cm}^{-1}$ ) que as demais amostras IA-1 e IA-2 ( $S/V = 2,0 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentou uma taxa de liberação maior de césio em função do tempo.

Nas amostras IA-1 e IA-2 ocorreram uma liberação

paralela de césio durante seus primeiros 30 dias aproximadamente. Depois, a amostra IA-2 apresentou uma taxa de liberação maior que a amostra IA-1. Esse fenômeno é atribuído à formação de fissuras no bloco de cimento durante o teste de lixiviação. A quantidade e o tamanho de fissuras ocorridos nos blocos de cimentos conduzem às taxas de liberação diferentes dos radionuclídeos entre os blocos que apresentam a mesma razão superfície/volume. A formação e a detecção dessas fissuras não são possíveis de serem controladas durante os testes de lixiviação, uma vez que os seus mecanismos de formação não são claramente conhecidos. Ainda, essa diferença na taxa de liberação das espécies móveis pode ser atribuída ao encontro de um caminho preferencial pelas espécies móveis dentro da matriz. Portanto, num determinado período de teste de lixiviação, é difícil de ser predito qual o mecanismo que mais contribui efetivamente, juntamente com o mecanismo de difusão, para a liberação dos radionuclídeos.

Para os "corpos de prova" com as dimensões utilizadas neste trabalho, concluem-se que, num período aproximadamente de um ano cerca de 90% do césio é lixiviado, e num período de dois anos, o césio é lixiviado totalmente pela água destilada.

Na Figura V.2, é apresentada a velocidade de lixiviação do césio, aonde ela foi acompanhada pela incorporação de traçador radioativo  $^{134}\text{Cs}$  na amostra SLWR (amostras ativas). A taxa de liberação do césio foi determinada por espectrometria gama. Pode-se observar, nessa figura, um comportamento semelhante na liberação do césio nas amostras ativas AA-1 e AA-2, que apresentam a razão superfície/volume iguais (respectivamente  $1,94$  e  $1,96 \text{ cm}^{-1}$ ), durante todo o período de teste de lixiviação. A amostra AA-3, que apresenta também um valor da razão superfície/volume maior que as demais amostras

(S/V = 2,6 cm<sup>-1</sup>), da mesma forma que as amostras inativas, mostrou uma taxa de liberação superior às demais amostras.

Com a utilização dos valores dos coeficientes de difusão estimados ou extrapolados a partir dos dados das velocidades de lixiviação a curto prazo, o modelo de cálculo é estendido, para a maioria dos rejeitos sólidos de interesse, para uma disposição a longo prazo.

O objetivo principal de incorporar os rejeitos radioativos em matrizes sólidas e medir a quantidade de radioatividade perdida do produto solidificado é obter dados que permitam calcular qualquer potencial de risco, que a estocagem a curto prazo, o transporte e a disposição a longo prazo de tais produtos possam causar ao homem e ao meio ambiente. Com esta finalidade, os resultados das medidas da perda de radioatividade com a variação de tempo, num período de poucos meses são utilizados para determinar os mecanismos dessa dependência e prever a perda por vários anos.

Obviamente, pressupõem-se que, nas tais extrapolações o sistema mantenha a sua integridade e os mecanismos de difusão são determinados a curto prazo mantenham-se a longo prazo.

Para avaliar a quantidade de um material que é liberado por unidade de superfície de um produto solidificado, é utilizado a equação de transporte de Dejonghe (42) (equação 1):

$$(\sum A_n/A_i) (V/S) = 2 (D_e/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (1)$$

onde

$D_e$  ... é definido como coeficiente de difusão.

Para calcular uma estimativa desse valor ( $D_e$ ), os resultados de velocidade de lixiviação foram corrigidos em função de volume/superfície para as amostras ativas e inativas.

Uma equação de primeiro grau foi ajustada para os 30 dias iniciais e uma outra equação compreendendo o período total de teste de lixiviação para o cálculo de coeficiente de difusão.

Na Tabela VI.4 são relacionados os valores obtidos dos coeficientes de difusão para os primeiros 30 dias ( $D_{e(1)}$ ) e para todo o período de teste de lixiviação ( $D_{e(2)}$ ) para as amostras inativas e ativas.

O modelo do mecanismo de difusão dos radionuclídeos solidificados é baseado na equação de transporte de condutividade térmica. A questão do mecanismo de difusão não é estacionária. A suposição é feita somente na tentativa de que a equação de transporte possa representar adequadamente o sistema.

A análise da Tabela VI.4, indica que as amostras IA-1, IA-2 e IA-3 apresentam uma inclinação das curvas semelhantes para os 30 dias iniciais de teste de lixiviação, aonde o valor médio de coeficiente de difusão para as três amostras é:  $D_{e(1)} = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$ . Para o período total de teste de lixiviação, as amostras apresentaram um valor levemente superior ( $D_{e(2)} = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$ ). A amostra IA-3 mostrou uma curva mais acentuadamente fugindo do modelo  $t^{1/2}$ , uma vez que comparando os valores  $D_{e(1)}$  e  $D_{e(2)}$ , o último mostra uma diferença significativa em relação ao primeiro valor.

A análise dos resíduos das curvas ajustadas de primeiro grau indicou que para as amostras IA-1 e IA-2, a melhor curva ajustada é a de primeiro grau tanto para os 30 dias iniciais como para o período total de teste de lixiviação. A amostra IA-3 indicou que para os 30 dias iniciais, a melhor curva ajustada é de primeiro grau, mas para o período total de teste de lixiviação, uma curva de quinto grau define melhor o seu

Tabela VI.4. Cálculo de Coeficientes de Difusão ( $D_e$ )

| Amostra | $(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = 2 (D_e/\pi)^{1/2} t^{1/2}$        | Coeficiente de correlação | $D_{e(1)}$<br>(cm <sup>2</sup> /d) . (10 <sup>-3</sup> ) | $D_{e(2)}$<br>(cm <sup>2</sup> /d) . (10 <sup>-3</sup> ) |
|---------|-------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| IA-1    | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,8645 + 0,3352 \ln t^{1/2}$ | 0,9841                    | 2,553                                                    |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,8519 + 0,3374 \ln t^{1/2}$ | 0,9910                    |                                                          | 2,618                                                    |
| IA-2    | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,8956 + 0,3655 \ln t^{1/2}$ | 0,9773                    | 2,399                                                    |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,8498 + 0,3496 \ln t^{1/2}$ | 0,9867                    |                                                          | 2,629                                                    |
| IA-3    | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,8805 + 0,3635 \ln t^{1/2}$ | 0,9838                    | 2,472                                                    |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma C_n/C_i) (V/S) = - 2,7533 + 0,3063 \ln t^{1/2}$ | 0,9547                    |                                                          | 3,189                                                    |
| AA-1    | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,8000 + 0,3507 \ln t^{1/2}$ | 0,9910                    |                                                          |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,7608 + 0,3419 \ln t^{1/2}$ | 0,9910                    |                                                          | 3,141                                                    |
| AA-2    | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,8526 + 0,3570 \ln t^{1/2}$ | 0,9915                    | 2,614                                                    |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,8207 + 0,3491 \ln t^{1/2}$ | 0,9922                    |                                                          | 2,787                                                    |
| AA-3    | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,8781 + 0,3552 \ln t^{1/2}$ | 0,9908                    | 2,481                                                    |                                                          |
|         | $\ln(\Sigma A_n/A_i) (V/S) = - 2,7780 + 0,3131 \ln t^{1/2}$ | 0,9658                    |                                                          | 3,035                                                    |
|         |                                                             |                           | $\bar{D}_{e(1)} = 2,5 \pm 0,1$                           | $\bar{D}_{e(2)} = 2,8 \pm 0,3$                           |
|         |                                                             |                           |                                                          |                                                          |
|         |                                                             |                           | $\bar{D}_{e(1)} = 2,7 \pm 0,2$                           | $\bar{D}_{e(2)} = 3,0 \pm 0,2$                           |

comportamento ( $Y = - 2,9598 + 0,7134X - 0,3130X^2 + 0,1105X^3 - 0,0164X^4 + 0,0008X^5$ ).

As amostras ativas AA-1, AA-2 e AA-3 mostraram o mesmo comportamento das amostras inativas, apresentando os valores médios de coeficientes de difusão, respectivamente, para os 30 dias iniciais e para o todo o período de teste de lixiviação de  $D_{e(1)} = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$  e  $D_{e(2)} = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$ . A amostra AA-3 mostrou também uma curva fugindo do modelo  $t^{1/2}$ , aonde uma equação de quinto grau define melhor a sua curva de lixiviação ( $Y = - 2,8121 + 0,1970X - 0,0724X^2 + 0,0904X^3 - 0,0214X^4 + 0,0015X^5$ ).

Os valores de coeficientes de difusão  $D_{e(1)}$  e  $D_{e(2)}$  determinados para as amostras inativas e ativas apresentaram-se iguais, dentro dos erros de análise das técnicas instrumentais de análise. O modelo utilizado para a determinação de coeficiente de difusão mostra-se inadequado, uma vez que não é capaz de detetar as pequenas mudanças de comportamento ou tendências das curvas obtidas. Ainda, para a obtenção dos valores de coeficientes de difusão mais reais, os resultados indicam a necessidade de que a experiência seja realizada sob uma condição mais controlada, coletando-se as amostras das soluções de lixívia com maior frequência nos primeiros dias de teste de lixiviação. Ainda, conclui-se que para a determinação de coeficientes de difusão um período de amostragem de trinta dias iniciais é suficiente.

Nos estudos de velocidade de lixiviação dos radionuclídeos são usualmente empregados as técnicas de espectrometria gama e alfa. Com os resultados obtidos neste trabalho, conseguiu-se demonstrar a capacidade da técnica de fluorescência de raios-X para esses tipos de estudos. Apesar da técnica mostrar uma sensibilidade baixa para o acompanhamento de

velocidade de lixiviação dos elementos lantanídeos, a técnica apresenta vantagens na possibilidade de acompanhar as velocidades de lixiviação dos radionuclídeos que apresentam meia-vida curta, que não podem ser acompanhadas a longo prazo pelas técnicas acima mencionadas. Ainda, a técnica apresenta uma vantagem de se trabalhar com o material inativo apresentando facilidade na preparação de amostras, nos processos de concentração das soluções de lixívia e na possibilidade de acompanhar vários radionuclídeos simultaneamente, uma vez que as inconveniências como a superposição das linhas espectrais foram solucionadas. De modo que, a intercomparação dos estudos das velocidades de lixiviação entre laboratórios realizada com o emprego da técnica de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda, apresenta em determinados casos vantagens com relação àquelas que utilizam materiais radioativos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ARBAOUI, M.; ANDRÉ, J.M.; COUILLAUD, P.; BARCHEWITZ, P. Versatile X-UV spectrogoniometer with multilayer interference mirrors. Rev. Sci. Instrum., 56 (11):2055-8, 1985.
02. ATALLA, L.T. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica à determinação dos elementos de terras raras em óxidos de ítrio. São Paulo, 1970. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo). (IEA-DT - 12).
03. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1978. (IEA-Inf-60).
04. BEATTIE, H.J. & BRISSEY, R.M. Calibration methods for x-ray fluorescence spectrometry. Anal. Chem., 26:980-3, 1954.
05. BELLARY, V.P.; DESHPANDE, S.S.; DIXIT, R.M.; SANKARAN, A. V. X-ray fluorescence method for the determination of rare earths, uranium and thorium in allanites. Anal. Chem., 309:380-2, 1981.
06. BERDIKOV, V.V.; VASIL'EV, A.V.; GRIGOR'EV, O.I.; IOKHIN, B.S.; KHUSAINOV, A.kh. Using cadmium telluride detectors for the x-ray fluorescence analysis of uranium solutions. At. Energy, 59(1):67-8, 1985.
07. BERTIN, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York, Plenum, 1970.
08. BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Multielement thin film standards for XRF analysis. X-ray Spectrom., 9(4):206-11, 1980.
09. BIRKS, L.S. & BATT, A.P. Use of a multichannel analyser for electron probe microanalysis. Anal. Chem., 25(7):778-82, 1963.

10. BIRKS, L.S. & BROOKS, E.J. Hafnium-zirconium and tantalum-columbium systems. Anal. Chem., 22(8):1017-20, 1950.
11. BLANK, G.R. & HELLER, H.A. X-ray spectrometric determination of copper, tin and uranium in bronze heat-treating materials. Adv. X-Ray Anal., 4:457-73, 1961.
12. BOWER, N.W. Optimization of precision and accuracy in x-ray analysis of silicate rocks. Appl. Spectrosc., 39(4):697-703, 1985.
13. BOWER, N.W. & VALENTINE, G. Critical comparison of sample preparation methods for major and trace elements for determinations using x-ray fluorescence. X-Ray Spectrom., 15:73-8, 1986.
14. BRODDA, B.G.; HERZ, D.; WENZEL, U. X-ray fluorescence determination of trace amounts of actinides on electrodeposited samples. In: EUROANALYSIS IV, Helsinki - Espoo, Finland, Aug. 23-28, 1981. (Separata).
15. BRODDA, B-G; LAMMERTZ, H.; MASELTER, H.; VIETH, J. Remotely controlled computer-guided preparation facility for x-ray fluorescence measurement samples at a fuel reprocessing plant. Kerntechnik, 19(9/10):433-44, 1979.
16. BRODDA, B.G.; WATZLAWIK, K.H.; HERZ, D.; WENZEL, U. X-ray fluorescence, a tool for actinide control in nuclear fuel reprocessing. In: ESARDA-WGDA meeting, held in Rome, Nov. 25-26, 1980. (Separata).
17. BROLL, R. Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method. X-Ray Spectrom., 15:271-85, 1986.
18. CAMPBELL, W.J. & CARL, H.F. Quantitative analysis of niobium and tantalum in ores by fluorescent x-ray spectroscopy. Anal. Chem., 26(5):800-5, 1954.

19. CARAVAJAL, G.S.; MAHAN, K.I.; LEYDEN, D.E. The determination of uranium in natural waters at ppb levels by thin-film x-ray fluorescence spectrometry after coprecipitation with an iron dibenzylthiocarbonate carrier complex. Anal. Chim. Acta, 135(2):205-14, 1982.
20. CHANDOLA, L.C. & MOHILE, A.N. X-ray fluorescence analysis of neodymium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1976. (BARC-886).
21. CHANDOLA, L.C.; KHANNA, P.P.; THOMAS, A. X-ray fluorescence analysis of erbium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1981. (BARC-1088).
22. CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by x-ray fluorescence technique. J. Radioanal. Chem., 34:389-91, 1976.
23. CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. An XRF method for analysis of Sm, Eu, Dy, Ho and Y in Tb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Annual progress report for 1973-1974. Bombay, 1974. p. 23. (BARC-783).
24. CRISS, J.W. & BIRKS, L.S. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Anal. Chem., 40(7):1080 - 6, 1968.
25. CRISS, J.W.; BIRKS, L.S.; GILFRICH, J.V. Versatile x-ray analysis program combining fundamental parameters and empirical coefficients. Anal. Chem., 50(1):33-37, 1978.
26. CRONIN JR., J.T. & LEYDEN, D.E. Preconcentration of uranium for x-ray fluorescence determination on chemically-modified filters. Int. J. Environ. Anal. Chem., 6:255-62, 1979.
27. DAY, R.M. Applications of layered synthetic microstructures to high-temperature plasma diagnostics. Rev. Sci. Instrum., 56(5):791-5, 1985.

28. DE JONGH, W.K X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless Steel. X - Ray-Spectrom., 2:151-8, 1973.
29. DÍAZ-GUERRA, J.P. & BAYÓN, A. Determinación de pequeñas concentraciones de elementos en filtros por espectrometría de fluorescencia de rayos X. Madrid, Junta de Energía Nuclear, 1981. (JEN-496).
30. DIXIT, R.M. & DESHPANDE, S.S. Estimation of rare earth impurities in rare earth. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Annual progress report for 1972-1973. Bombay, 1974. p. 34-6. (BARC-783).
31. DIXIT, R.M. & DESHPANDE, S.S. X-ray fluorescence determination of Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb and Y in high purity gadolinium oxide. Z. Anal. Chem., 287:132-3, 1977.
32. DIXIT, R.M. & DESHPANDE, S.S. An XRF methods for the determination of common rare earth impurities in high purity yttrium oxide. Z. Anal. Chem., 288:180-2, 1977.
33. DIXIT, R.M. & KAPOOR, K. X-ray fluorescence analysis of high-purity holmium oxide for common rare earth impurities. Z. Anal. Chem., 296:394-5, 1979.
34. DOLBY, R.M. Some methods for analysing un resolved proportional counter curves of x-ray line spectra. Proc. Phys. Sci., 73(1):81-94, 1959.
35. DUNN, H.W. A study of x-ray fluorescence for the analysis of rare earth and other complex group. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Aug. 1955. (ORNL-1917).
36. EBY, G.N. Determination of rare earth, yttrium and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchange x-ray fluorescence procedure. Anal. Chem., 44(13):2137-43, 1972.

37. EDDY, B.T. & BALAES, A.M.E. The determination of molybdenum and tungsten in solutions by thin-film x-ray fluorescence spectrometry. Spectrochim. Acta, Part B, 40(8):1139-41, 1985.
38. FAGEL JR., J.E.; LIEBHAFSKY, H.A.; ZEMANY, P. D. Determination of tungsten or molybdenum by x-ray emission spectrography. Anal. Chem., 30(12):1918-20, 1958.
39. FELTEN, E.J.; FANKUCHEN, I.; STEIGMAN, J. A possible solution to the matrix problem in x-ray fluorescence spectroscopy. Anal. Chem., 31(11):1771-6, 1959.
40. FRANZINI, M.; LEONI, L.; SAITTA, M. A simple method to evaluate the matrix effects in x-ray fluorescence analysis. X-ray Spectrom., 1:151-4, 1972.
41. GALSON, D.A.; ATKIN, B.P.; HARVEY, P.K. The determination of low concentration of U, Th and K by XRF spectrometry. Chem. Geol., 38:225-37, 1983.
42. GODBEE, H.W. & JOY, D.S. Assessment of the radioactive isotopes from waste solids for the environment. Part I: Background and theory. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Feb. 1974. (ORNL-4333).
43. GUNN, E.L. X-ray fluorescent intensity of elements evaporated from solution onto thin films. Anal. Chem., 33(7):921-7, 1961.
44. GURVICH, Y.M. Comparison of various x-ray tube types for XRF analysis. Adv. X-Ray Anal., 28:113-8, 1985.
45. HAKKILA, E.A.; HURLEY, R.G.; WATERBURY, G.R. X-ray fluorescence spectrometric determination of rare earths in plutonium. Appl. Spectrosc., 22(5):434-7, 1968.
46. HAKKILA, E.A.; HURLEY, R.G.; WATERBURY, G.R. X-ray fluorescence spectrometric determination of zirconium and molybdenum in the presence of uranium. Anal. Chem., 36(11):2094-7, 1964.

47. HAMOS, V.L. On the determination of very small quantities of substances by the x-ray microanalysis. Ark. Mat. Astron. Fys., 31A:1, 1945 apud MUELLER, R.O. Spectrochemicals analysis by x-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972. p. 161.
48. HEIDEL, R.M. & FASSEL, V.A. Fluorescent x-ray spectrometric determination of scandium in ores and related materials. Anal. Chem., 33(7):913-6, 1961.
49. HELSEN, J.A. & VREBOS, B.A.R. Ageing of glass disks. A Monte Carlo simulation of the related XRF intensities. X-Ray Spectrom., 15:173-5, 1986.
50. HOLYNSKA, B. & MARKOWICZ, A. Experimental evaluation of the Rhodes-Hunter model for the particle size effect in x-ray fluorescence analysis of "Thin" samples. X-Ray Spectrom., 10(2):61-3, 1981.
51. HUGHES, H. Progress in the application of x-ray fluorescence in metallurgical and mineral analysis. Metall. Mater. Technol., Mar. 1984, p. 137-40.
52. INGLE JR., J.D. Sensitivity and limit of detection in quantitative spectrometric methods. J. Chem. Educ., 51(2):100-5, 1974.
53. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Characteristics of solidified high-level waste products. Vienna, 1979. (Technical report series, 187).
54. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Techniques for the solidification of high-level wastes. Vienna, 1977. (Technical report series, 176).
55. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates. Vienna, 1968. (Technical report series, 82).

56. JENKINS, R. An Introduction to x-ray spectrometry. London, MacMillan, 1974.
57. JENKINS, R. & DE VRIES, J.R. Practical x-ray spectrometry. London, MacMillan, 1970.
58. JENKINS, R. & DE VRIES, J.R. Worked examples in x-ray analysis. New York, Springer Verlag, 1978.
59. KARTTUNEN, J.O. The separation and fluorescent x-ray spectrometric determination of zirconium, molybdenum, ruthenium, rhodium and palladium in solution in uranium - base fissium alloys. Anal.Chem., 35(8):1044-9, 1963.
60. KENNY, E.M. & BRITAIN, H.G. Fundamental parameters vs . multiple regression calculations for the determination of europium in oxide catalyst support by XRF. Adv. X-ray Anal., 28:209-14, 1985.
61. KIKKERT, J.M. & KONING, J.J. Evaluation of the new generation of dual-anode x-ray tubes. Adv. X-Ray Anal., 28:107-12, 1985.
62. KOCH, W. & BOSH, H. Weiterentwicklung des Analysenganges für Milligrammengen isolierter Gefügebestandteile. Mikrochim. Acta, 4 :593-605, 1971.
63. KOHLER, D.; GUTTMAN, J.L. WATSON, B.A. Pulsed x-ray induced damage to metal and multilayer mirrors. Rev. Sci. Instrum., 56(5):812-4, 1985.
64. KORRISCH, J. Modern methods for the separation of rare metal ions. Oxford, Pergamon, 1969.
65. KRISHIMAN, T.V. & KARNIK, P.D. An XRF method for analysis of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Annual progress report for 1972-1973. Bombay, 1974. p. 40-1. (BARC-684).

66. KUADA, T.A. Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear-São Paulo).
67. KUEKUE, N. & TROEMEL, M. Zur Bestimmung der Lanthanoiden durch Roentgenfluoreszenzanalyse. Z. Anal. Chem., 318: 604-7, 1984.
68. LACHANCE, G.R. & CLAISSE, F.A. A comprehensive alpha coefficient algorithm. Adv. X-Ray Anal., 23:87-92, 1980.
69. LACHANCE, G.R. & TRAIL, R.J. A practical solution to the matrix problem in x-ray analysis. Can. Spectrosc., 11: 43, 1966 apud MUELLER, R.O. Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972.
70. LARSEN, R.P.; DUDEY, N.D.; CROUTHAMEL, C.E.; TEVEBAUGH, A. D. Determination of burnup by x-ray spectrometric measurement of rare-earth fission products. Argone, Ill., Argone National Laboratory, Jan/June. 1972. p.3-19. (ANL-7924).
71. LEE, R.F. & McCONCHIE, D.M. Comprehensive major and trace element analysis of geological material by x-ray fluorescence, using low dilution fusions. X-ray Spectrom., 11(2):55-63, 1982.
72. LE MAITRE, R.W. Numerical petrology. Statistical interpretation of geochemical data. Amsterdam, Elsevier, 1982. p. 178-91.
73. LEONI, L. & SAITA, M. Determination of yttrium and niobium on standard silicate rocks by x-ray fluorescence analysis. X-ray Spectrom., 5:29-30, 1976.
74. LEYDEN, D.E.; HARDING, A.R.; GOLDBACH, K. Applications of room temperature energy dispersive x-ray spectrometry using a mercuric iodide detector. Adv. X-Ray Anal., 27: 527-37, 1984.

75. LUCAS-TOOTH, J. & PYNE, C. The accurate determination of major constituents by x-ray fluorescent analysis in the presence of large interelement effects. Adv. X-ray Anal., 7:523-41, 1964.
76. LYTLE, F.W. & HEADY, H.H. X-ray emission spectrographic analysis of high-purity rare earth oxides. Anal. Chem., 31(5):809-11, 1959.
77. MACHÁČEK, V. & WEISS, D. X-ray fluorescence determination of high rare elements, Y and Th, by the fusion technique. X-ray Spectrom., 14(2):53-5, 1985.
78. MANERVAL, D.R. & LOWELL, H.L. Determination of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium as major components by x-ray emission spectroscopy. Anal. Chem., 32 (10) : 1289-92, 1960.
79. MARKOWICZ, A.A. & VAN GRIEKEN, R.E. X-ray spectrometry. Anal. Chem., 58:279R-294R, 1986.
80. MENDEL, J.E. A review of leaching test methods and the leachability of various solid media containing radioactive waste. Richland, WA, Battelle Pacific Northwest Laboratory, 1973. (BNWL-1765).
81. MORTIMORE, D.M. & ROMANS, P.A. X-ray spectroscopy as a control method in the production of zirconium and hafnium. J. Opt. Soc. Am., 42:673, 1952 apud MUELLER, R.O. Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972.
82. MUELLER, R.O. Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence. New York, Plenum, 1972.
83. MURATA, M. & MUROKADO, K. A formed filter paper medium for microdroplet analysis of liquid sample by x-ray fluorescence spectrometry. X-Ray Spectrom., 11(4):159-63, 1982.
84. NALINOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Oxford, Pergamon, 1963.

85. NORRICH, K. & HUTTON, J.T. An accurate x-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 33:431-53, 1969.
86. NOVOSEL-RADOVIĆ, Vj., MALJKOVIĆ, Da.; NENADIĆ, N. Melted sample (glass disk) ageing and its usability for x-ray emission spectrometry. X-Ray Spectrom., 13(4):148-50, 1984.
87. PLATBROODS, G. & SIMON, S. Graphical comparison of mathematical models for quantitative x-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrom., 11(3):121-7, 1982.
88. PLOWMAN, C. X-ray spectrometric determination of rare earth elements by using a fusion technique. Analyst, 96:776-8, 1971.
89. PURDUE, G.E. & WILLIAMS, R.W. Analysis powders by XRF using the smear technique. X-Ray Spectrom., 14(3): 102-8, 1985.
90. RASBERRY, S.D. & HEINRICH, K.F.J. Calibration for interelement effects in x-ray fluorescence analysis. Anal. Chem., 46(1): 81-9, 1974.
91. RHODIN, T.N. Chemical analysis of thin film by x-ray emission spectrography. Anal. Chem., 27(12):1857-61, 1955.
92. ROCA, M. & BAYON, A. Corrección de la interferencia del estroncio en la determinación del uranio en materiales geológicos mediante fluorescencia de rayos-x. Madrid. Junta de Energia Nuclear, 1981. (JEN-481).
93. ROELANDTS, I. Determination of high rare earth elements in apatite by x-ray fluorescence spectrometry after anion exchange extraction. Anal. Chem., 53:676-80, 1981.
94. ROSE, H.J. & CUTTITA, F. X-ray fluorescence analysis of individual rare earth in complex minerals. Appl. Spectrosc., 22(5):426-30, 1968.

95. ROSE, H.J. & CUTTITA, F. X-ray fluorescence spectroscopy in the analysis of ores, minerals and waters. Adv. X-Ray Anal., 11:23-39, 1968.
96. ROUSSEAU, R.M. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis. 1. Theory. X-Ray Spectrom., 13(3): 115-20, 1984.
97. ROUSSEAU, R.M. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis. 2. Practical. X-ray Spectrom., 13(3):121-5, 1984.
98. RYABUKHIN, V.A.; GATINSKAYA, N.G.; ERMAKOV, A. N. .; SHEVALEEVSKII, I.D. X-ray fluorescence determination of the rare earth in small amounts of concentrate. J. Anal. Chem. USSR, 38(9):1626-35, 1983.
99. SCHREINER, W.N. & JENKINS, R. A non-linear least squares fitting routine for optimizing empirical XRF matrix corrections models. X-Ray Spectrom., 8(1):33-41, 1979.
100. SHERMAN, J. Simplification of a formula in the correlation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. Spectrochim. Acta, 15:466-72, 1959.
101. SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. Spectrochim. Acta, 7:283-306, 1955.
102. SMITH, T.K. A combined dilution and line-overlap coefficient solution for the determination of rare earth in monazite concentrates. Adv. X-Ray Anal., 25:133-7, 1982.
103. SOUZA, B., C. Avances en FRX y su aplicación en problemas analíticos de la industria mineira y metalurgica. In: V SEMINÁRIO Nacional y I Latino Americano de analisis por técnicas de Raios-X, realizado em Cordoba, Argentina , nov. 1985. (Separata).

104. STONE JR., I.C. & RAYBURN, K.A. X-ray spectrographic determination of rare earth in silica catalysts. Anal. Chem., 39(3):356-7, 1967.
105. TERTIAN, R. Controle de l'effet de matrice en fluorescence x et principe d'une methode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide or liquide. Spectrochim. Acta, Part B, 23:305-21, 1968.
106. TERTIAN, R. Mathematical matrix correction procedures for x-ray fluorescence analysis. A critical survey. X-Ray Spectrom., 15:177-90, 1986.
107. TERTIAN, R. A rapid and accurate x-ray determination of the rare earth elements in solid or liquid materials using the double dilution method. Adv. X-Ray Anal., 12:546-62, 1969.
108. TERTIAN, R. & BROLL, N. Spectral intensity distributions from x-ray tubes. Calculated versus experimental evaluations. X-Ray Spectrom., 13(3):134-41, 1984 .
109. TOMKINS, M.L.; BORUN, G.A; FAHLBUSCH, W.A. Quantitative determination of tantalum, tungsten, niobium and zirconium in high temperature alloys by x-ray fluorescent solution method. Anal. Chem., 34(10):1260-3, 1962.
110. VAN DYCK, P.; MARKOWICZ, A.; VAN GRIEKEN, R. Influence of sample thickness, excitation energy and geometry and particle size effects in XRF. X-Ray Spectrom., 14(4) : 183-7, 1985.
111. VANE, R. & SKILLICORN, B. X-ray tube improvements for better performance in an energy dispersive x-ray spectrometer systems. Adv. X-ray Anal., 27:415-22, 1984.
112. VREBOS, B. & HELSEN, J.A. Inverse formulations of the Sherman equations for x-ray spectrometry. A review of existing algorithms. X-Ray Spectrom., 14(1):27-35, 1985.

113. VREBOS, B.A.R. & HELSEN, J.A. An evaluation of correction algorithms, using theoretically calculated intensities. Adv. X-Ray Anal., 28:31-35, 1985.
114. ZEMANY, P.D. Line interference corrections for x-ray spectrographic determination of vanadium, chromium and manganese in low-alloy steels. Spectrochim. Acta, 16: 736-41, 1960.