

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN-CNEN-SP**

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Preparação, caracterização e certificação de
materiais de referência isotópicos de urânio**

Olívio Pereira de Oliveira Junior

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

São Paulo

2006

Dedicatória

Eu dedico este trabalho às seguintes pessoas:

À minha mãe, professora primária, de quem aprendi o gosto pelo estudo,

Ao meu pai, que na sua simplicidade me transmitiu os valores essenciais do espírito humano,

À minha esposa que soube suportar corajosa e pacientemente as grandes dificuldades encontradas em viver longe de casa, dos parentes e dos amigos,

Aos meus filhos, a quem espero transmitir o exemplo recebido de meus pais e a satisfação que advém do trabalho bem feito, realizado com honestidade e paixão,

Agradecimentos

Eu devo agradecimentos sinceros ao:

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) e ao Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) que possibilitaram a realização deste trabalho,

Professor Dr. Paul De Bièvre, por ter me inspirado a realizar este trabalho, introduzindo-me dessa forma no campo da metrologia em química,

Dr. Philip Taylor, por ter me oferecido a oportunidade de trabalhar no IRMM, centro de vanguarda em espectrometria de massas e metrologia em química,

Dr. Roger Wellum, por ter me orientado no grupo de medidas nucleares do IRMM, onde aprendi como são preparados os materiais de referência isotópicos,

Mr. Willy De Bolle, por ter me ensinado as regras não escritas da espectrometria de massas para o UF_6 ,

Mr. Adolfo Munoz Alonso, que me ajudou na preparação das amostras de urânio,

Dr. Christophe Quézel e Dr. Emmanuel Ponzevera, que me ensinaram a execução das diversas correções nos resultados de razão isotópica por ICPMS,

Dr. Stephan Richter e Mr. Heinz Kühn, que me ensinaram os segredos da espectrometria por termoionização,

Dr. Rudiger Kessel, pelas discussões sobre os cálculos de incerteza de medição,

Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, pela orientação na elaboração deste trabalho,

Aos colegas do CTMSP, que mantiveram os laboratórios em pleno funcionamento durante a minha ausência do país.

“Existem cinco provocações que podem levar o homem à ciência.

Existem homens que querem saber pelo simples prazer de saber: isto é mera curiosidade.

Outros buscam conhecer para serem conhecidos: isto é pura vaidade.

Outros querem possuir a ciência para vendê-la e ganhar dinheiro e honrarias: aquilo que os move é mesquinho.

Mas alguns desejam conhecer a ciência para edificar: isto é caridade; outros para serem edificados: e isto é sabedoria”.

São Bernardo (1090 – 1153)

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CERTIFICAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA ISOTÓPICOS DE URÂNIO

Olívio Pereira de Oliveira Junior

RESUMO

Este trabalho descreve a preparação, caracterização e certificação de um conjunto de materiais de referência isotópicos de urânio na faixa de 0,5 a 20,0 % de ^{235}U em massa. Os principais conceitos da metrologia em medições químicas foram aplicados para que as propriedades certificadas nos materiais pudessem ser rastreáveis diretamente ao Sistema Internacional de Unidades (SI). Em consequência desta abordagem, estes materiais poderão ser utilizados na calibração de instrumentos de medição, avaliação da incerteza de medição, validação de métodos analíticos, avaliação da performance de analistas, rotinas de controle de qualidade e em programas de intercomparação de resultados de medição. As mais avançadas técnicas e métodos de espectrometria de massas, a saber, espectrometria de massas com fonte de gás (GSMS), espectrometria de massas por termoionização (TIMS) e espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) foram investigadas para identificar quais são os componentes dominantes na incerteza e quantificar a sua contribuição no valor final da incerteza de medição da razão isotópica. Os resultados obtidos foram comparados entre si, para verificar quais técnicas e métodos estão associados aos menores valores de incerteza de medição. A razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ nos materiais produzidos foi certificada com incertezas de medição expandidas na faixa de 0,02 a 0,10 % e as razões $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, com incertezas na faixa de 0,03 a 2,20 %. Estes valores atendem plenamente aos requisitos da caracterização isotópica do combustível nuclear, bem como aos requisitos das análises de amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CERTIFICATION OF URANIUM ISOTOPE REFERENCE MATERIALS

Olívio Pereira de Oliveira Junior

ABSTRACT

This work describes the preparation, characterization and certification of a set of uranium isotope reference materials ranging from 0.5 to 20.0 % of ^{235}U in mass. The most important concepts of metrology in chemical measurements were applied so that the certified quantities in these materials could be directly traceable to the International System of Units (SI). As a consequence of this approach, these materials can be used in the instruments calibration, estimation of measurement uncertainty, method validation, assessment of performance of analysts, quality control routines and interlaboratory comparison programmes. The most advanced methods and techniques in mass spectrometry, that is, gas source mass spectrometry (GSMS), thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) were investigated to identify which are the dominant components in the uncertainty and to quantify its contribution to the final value of the measurement uncertainty of the isotopic ratio. The results obtained were then compared to verify which are the methods and techniques associated to the lowest measurement uncertainty values. The isotope amount ratio $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ was certified in the materials produced to expanded uncertainties ranging from 0.02 to 0.10 % and the ratios $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ and $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, to uncertainties ranging from 0.03 to 2.20 %. These values fully comply to the requirements of the isotopic characterization of nuclear fuel as well as the analysis of environmental samples for nuclear safeguards.

Sumário

	Página
1. INTRODUÇÃO	18
1.1 A necessidade de um desenvolvimento sustentável para o Brasil	18
1.2 O perfil da geração de energia no Brasil e no mundo	19
1.3 O potencial da energia nuclear no Brasil	20
1.4 O enriquecimento isotópico de urânio no Brasil	22
1.5 A importância da razão isotópica do urânio	23
1.6 Técnicas para medição da razão isotópica do urânio	23
1.7 A necessidade de materiais de referência isotópicos	24
2 OBJETIVOS	27
3 FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS	29
3.1 Metrologia	30
3.1.1 Mesurando	31
3.1.2 Rastreabilidade metrológica	31
3.1.3 Validação de métodos analíticos	38
3.1.4 Avaliação de incerteza de medição	38
3.1.5 Metas da incerteza de medição	43
3.1.6 Grau de equivalência entre resultados de medição	43
3.1.7 Programas de intercomparação de resultados de medição	46
3.2 A química do urânio	49
3.2.1 Aspectos históricos	49
3.2.2 Fontes do urânio	50
3.2.3 Dados químicos, físicos e isotópicos	52
3.2.4 Compostos do urânio	54
3.2.5 Ciclo do combustível nuclear	56
3.2.6 Requisitos isotópicos para o combustível nuclear	62
3.2.7 Requisitos isotópicos do sistema de salvaguardas nucleares	64
3.3 A espectrometria de massas	68
3.3.1 Aspectos históricos	68
3.3.2 Técnicas avançadas de espectrometria de massas	73
3.3.2.1 Espectrometria de massas com fonte de gás	73

3.3.2.2	Espectrometria de massas por termoionização	77
3.3.2.3	Espectrometria de massas com fonte de plasma induzido	80
3.3.3	Modelo matemático da medição de razão isotópica	83
3.3.4	Fatores que afetam as medições de razão isotópica	88
3.3.5	A análise de razão isotópica do urânio no Brasil	91
4	METODOLOGIA	93
4.1	Preparação das amostras	93
4.1.1	Produção de amostras de urânio enriquecidas em ^{235}U	94
4.1.2	Armazenamento das amostras	94
4.1.3	Homogeneização química e isotópica	94
4.1.4	Sub-amostragem	95
4.1.5	Hidrólise das amostras	95
4.1.6	Preparação de trióxido de octaurânio	95
4.1.7	Purificação do de trióxido de octaurânio	96
4.1.8	Preparação de nitrato de urânio	96
4.2	Estratégia para a caracterização química	96
4.2.1	Medição das impurezas voláteis	96
4.2.2	Medição das impurezas não voláteis	97
4.3	Estratégia para a caracterização isotópica	98
4.3.1	Métodos utilizados na técnica de GSMS	99
4.3.2	Métodos utilizados na técnica de TIMS	104
4.3.3	Métodos utilizados na técnica de ICP QMS e MC ICPMS	110
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	113
5.1	Resultados da caracterização química	113
5.1.1	Medidas de concentração das impurezas voláteis	113
5.1.2	Medidas de concentração de impurezas não voláteis	115
5.2	Resultados da caracterização isotópica	117
5.2.1	Resultados da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	117
5.2.1.1	Resultados obtidos pela técnica de GSMS	117
5.2.1.2	Resultados obtidos pela técnica de TIMS	124
5.2.1.3	Resultados obtidos pela técnica de ICP QMS	133
5.2.1.4	Resultados obtidos pela técnica de MC ICPMS	136
5.2.1.5	Grau de equivalência dos valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	140

5.2.2	Resultados da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	150
5.2.2.1	Resultados obtidos por TIMS e MC ICPMS	150
5.2.2.2	Grau de equivalência dos valores de razão $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	160
5.3	Certificação dos materiais de referência isotópicos	163
5.3.1	Valores certificados de razão isotópica	163
5.3.2	Valores certificados de fração molar, fração mássica e massa molar	164
5.4	Acondicionamento dos materiais de referência isotópicos	166
5.5	Estabilidade dos materiais de referência isotópicos	167
5.6	Homogeneidade dos materiais de referência isotópicos	168
5.7	Certificados dos materiais de referência isotópicos de urânio	169
6	CONCLUSÕES	170
	APÊNDICES	
	Certificados dos materiais de referência isotópicos	173
	Procedimento de análise razão isotópica pela técnica de GSMS	193
	Procedimento de análise razão isotópica pela técnica de TIMS por meio do método tradicional	202
	Procedimento de análise razão isotópica pela técnica de TIMS por meio do método da evaporação total da amostra	207
	Procedimento de análise razão isotópica pela técnica de ICP QMS	213
	Procedimento de análise razão isotópica pela técnica de MC ICPMS	220
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Grandezas de base no sistema internacional	32
2	Razões isotópicas em materiais de referência certificados	34
3	Razões isotópicas em materiais de referência na forma de UF ₆	35
4	Razões isotópicas em materiais de referência do NBL	36
5	Concentração média do urânio	51
6	Reservas mundiais asseguradas de urânio	52
7	Propriedades do elemento urânio	52
8	Abundância dos isótopos naturais do urânio	53
9	Tempo de meia vida e atividade específica dos isótopos do urânio	53
10	Óxidos de urânio	54
11	Fluoretos de urânio	55
12	Propriedades do UF ₆	55
13	Plantas comerciais de enriquecimento de urânio	62
14	Valores de precisão e exatidão para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo as normas ASTM	63
15	Valores calculados da incerteza para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo as normas ASTM	63
16	Valores de precisão e exatidão para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo fabricantes de combustível nuclear	64
17	Valores calculados da incerteza para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo fabricantes de combustível nuclear	64
18	Requisitos para as incerteza aleatória $u(r)$ e sistemática $u(s)$ para a medição da abundância do ²³⁵ U na norma ITV 2000	65
19	Requisitos para a incerteza padrão combinada (u_c) e incerteza expandida (U) para a medição da abundância do ²³⁵ U na norma ITV 2000	66
20	Valores de razão isotópica do urânio determinados por Nier e recomendados pela IUPAC	72
21	Quantidades, unidades e símbolos em espectrometria de massas	86
22	Fatores de proporcionalidade (K) e incertezas padrão (u_c) típicas em espectrometria de massas	87

23	Comprimentos de onda típicos dos compostos medidos	97
24	Concentrações de impurezas voláteis em amostras de UF ₆	113
25	Concentrações de impurezas não voláteis em amostras de UF ₆	115
26	Valores de memória para diversos valores de razão isotópica	117
27	Valores de razão isotópica calculados, medidos e fator de discriminação de massas nos materiais de referência primários	119
28	Resultados de razão isotópica e incerteza de medição expandida (<i>U</i>) pela técnica de GSMS utilizando os métodos do padrão simples e duplo	121
29	Contribuição dos componentes no valor da incerteza da razão $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por GSMS utilizando o método do padrão duplo	123
30	Resultados de razão isotópica obtidos pela técnica de TIMS utilizando os métodos tradicional e evaporação total da amostra	127
31	Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela técnica de TIMS usando os métodos tradicional e evaporação total da amostra	129
32	Resultados de razão isotópica obtidos pela técnica de TIMS utilizando o método da evaporação total nos espectrômetros de massas Finnigan MAT 262 e Triton	131
33	Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão técnica combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela de TIMS-Triton usando o método da evaporação total da amostra	132
34	Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por ICP QMS utilizando os métodos do padrão simples e padrão duplo	134
35	Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por ICP QMS utilizando o método do padrão simples	135
36	Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por MC ICPMS utilizando os métodos do padrão simples e do padrão duplo	138

37	Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela técnica de MC ICPMS utilizando o método do padrão simples	139
38	Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por diversas e técnicas e métodos analíticos, incerteza expandida absoluta (U), incerteza expandida percentual ($U\%$) e contribuição relativa dos componentes da incerteza de medição	141
39	Valor médio do fator de discriminação de massas (K) e incerteza de medição expandida (U) para diversas técnicas e métodos	148
40	Resultados de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incerteza de medição expandida (U) pelas técnicas de TIMS-MAT 262 MC ICPMS e TIMS-Triton	150
41	Contribuição dos componentes no valor da incerteza associada a razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por MC ICPMS e TIMS-Triton	152
42	Resultados de razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incerteza de medição expandida (U) obtidos por TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton	155
43	Contribuição dos componentes no valor da incerteza associada a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por MC ICPMS e TIMS-Triton	157
44	Valores certificados de razões isotópicas	163
45	Valores certificados de fração molar	165
46	Valores certificados de fração mássica	165
47	Valores certificados de massa molar	166

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Cadeia de rastreabilidade metrológica	31
2	Cadeia de rastreabilidade metrológica para amostras de uranio	37
3	Etapas do processo de estimativa da incerteza	39
4	Exemplo de discordância entre resultados analíticos	45
5	Exemplo de concordância entre resultados analíticos	45
6	Resultados do programa de intercomparação IMEP 12 para o Pb	47
7	Resultados do programa de intercomparação IMEP 12 para o Mg	47
8	Ciclo do combustível nuclear	57
9	Esquema de uma ultracentrífuga	59
10	Elemento de separação básica	60
11	Estágios de uma cascata de separação isotópica	61
12	Processo de ionização da amostra por impacto de elétrons	74
13	Fragmentos de ionização da molécula do UF ₆	75
14	Esquema do coletor de íons do tipo copo de Faraday	76
15	Esquema de um espectrômetro de massas por impacto de elétrons	77
16	Processo de ionização da amostra por termoionização	78
17	Esquema de um espectrômetro de massas por termoionização	79
18	Perfil de temperaturas no interior do plasma	80
19	Esquema de um espectrômetro de massas com fonte de plasma, analisador quadrupolo e multiplicador de elétrons (ICP QMS)	80 81
20	Esquema de um espectrômetro de massas com fonte de plasma, analisador magnético e multicoletores Faraday (MC ICP MS)	82
21	Multiplicador de elétrons secundários do tipo dinodo discreto	82
22	Etapas de processamento das amostras	93
23	Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de GSMS	99
24	Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de TIMS	105
25	Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de ICPMS	110

26	Espectro no infravermelho da amostra MRI 0.7	114
27	Efeito memória em função da razão isotópica para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511	118
28	Linearidade obtida para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511 utilizando materiais de referência primários	120
29	Fator de discriminação de massa para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511	120
30	Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas ($k=2$) obtidas por TIMS usando o método tradicional	126
31	Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas ($k=2$) obtidas por TIMS usando o método da evaporação total da amostra	126
32	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas pela técnica de TIMS utilizando os métodos tradicional e evaporação total para a amostra MRI 0.7	128
33	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas pela técnica de TIMS utilizando o método tradicional e evaporação total para a amostra MRI 3.5	128
34	Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas obtidas por TIMS -Triton utilizando o método da evaporação total da amostra	130
35	Fator de discriminação de massas e incertezas de medição expandidas obtidas pela técnica de ICP QMS	133
36	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas gerados pela técnica de ICP QMS usando os métodos do padrão simples e duplo para a amostra MRI 0.7	134
37	Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas obtidas pela técnica de MC ICPMS	137
38	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição gerados por todas as técnicas para a amostra MRI 0.7	142
39	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 0.7	143

40	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 3.5	144
41	Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 20	144
42	Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ da amostra MRI 3.5 por meio de diversas técnicas e métodos de espectrometria de massas	146
43	Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de MC ICPMS	154
44	Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de TIMS-Triton	154
45	Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de MC ICPMS	159
46	Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de TIMS-Triton	159
47	Resultados da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para as amostras MRI 0.5, 0.7 e 3.5 pelas técnicas de TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton	161
48	Resultados da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para as amostras MRI 0.5, 0.7 e 3.5 pelas técnicas de TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton	162
49	Teste final de homogeneidade na amostra MRI 0.7	168

LISTA DE ABREVIATURAS

BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
CIPM	Comité Internationale des Poids et Mesures
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière
CETAMA	Commission D'Établissement des Méthodes D'Analyse
EQRAIN	Programme D'Évaluation de La Qualité du Résultat D'Analyse dans L'Industrie Nucleaire
ESARDA	European Safeguards Research and Development Association
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
FTIR	Fourier Transformed Infra Red Spectrometry
GSMS	Gas Source Mass Spectrometry
GUM	Guide to the expression of Uncertainty in Measurement
IAEA	International Atomic Energy Agency
IMEP	International Measurement Evaluation Programme
INB	Industrias Nucleares do Brasil
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IRM	Isotope Reference Material
IRMM	Institute for Reference Material and Measurements
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ITV	International Target Value for Measurement Uncertainty
ISO	International Standardization Organization
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
IUPAP	International Union for Pure and Applied Physics
NBL	New Brunswick Laboratory
NIST	National Institute of Standards and Technology
NUSIMEP	Nuclear Signatures Interlaboratory Measurement Evaluation Programme
REIMEP	Regular European Interlaboratory Measurement Evaluation Programme
SEM	Secondary Electron Multiplier
SI	Système International d'Unités
SMEP	Safeguards Measurement Evaluation Program
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry

1. INTRODUÇÃO

1.1 A necessidade de um desenvolvimento sustentável para o Brasil

O grande desafio para a sociedade brasileira consiste no estabelecimento de um modelo de desenvolvimento que permita a obtenção de taxas de crescimento econômico consistentes, de modo a poder incorporar ao mercado a grande massa populacional que se encontra a margem do consumo.

O tão desejado crescimento econômico exigirá um aumento nos índices de produção e consumo de energia, que por sua vez exercerá inevitáveis pressões sobre o meio ambiente e sobre os recursos renováveis do país.

Limitar o uso da energia em nome da preservação ambiental representaria um grande risco para o futuro do país e poderia até mesmo comprometer a sorte de algumas gerações de brasileiros.

É exatamente por essas razões que o modelo de desenvolvimento a ser adotado deve ser sustentável, ou seja, é necessário conjugar as exigências de crescimento econômico com aquelas do desenvolvimento social e da preservação ambiental, para que o país possa usufruir com sabedoria os seus grandes recursos naturais ¹.

O que a nova mentalidade do desenvolvimento sustentável recomenda é a adoção de políticas públicas para aumentar a eficiência energética, compatibilizando a oferta e demanda de energia com a proteção ambiental ².

1.2 O perfil da geração de energia no Brasil e no mundo

A disponibilidade de energia elétrica é um dos requisitos fundamentais para um crescimento econômico consistente e seguro ³. Diferentemente dos países industrialmente desenvolvidos, onde a população e o consumo de energia encontram-se estáveis há anos, os países em desenvolvimento da América Latina e da Ásia necessitam de uma oferta abundante e confiável de energia para melhorar as condições de vida de suas populações.

Uma dos sinais do vigoroso processo de urbanização e industrialização ocorrido no Brasil é o fato do consumo total de energia ter triplicado entre os anos de 1970 e 2003 ⁴. Mas esse aumento não foi suficiente para eliminar as grandes diferenças sociais existentes no país, visto que um total de mais de doze milhões de pessoas, o equivalente a população inteira de países como a Bélgica, Holanda ou Portugal, ainda não dispõem de energia elétrica em suas residências ⁵.

O atual perfil da geração de energia elétrica no Brasil, construído ao longo da história graças à abundância dos recursos hídricos do país, é caracterizado pelo uso predominante da energia hidráulica (82,8 %), seguido da energia térmica (13,5 %) e da energia nuclear (3,6 %) ⁴.

A energia hidráulica é indubitavelmente a forma de geração de energia elétrica mais adequada para o Brasil. Isto é devido não somente à disponibilidade de água na maior parte do território nacional, mas também ao fato desta forma de geração ser renovável, barata e segura. Contudo, deve-se ressaltar que mesmo a geração hidráulica, com todas as suas inegáveis vantagens, não está isenta de problemas.

Em primeiro lugar, existe a necessidade da inundação de grandes áreas para a formação do reservatório das usinas hidrelétricas, o que implica na perda de áreas agriculturáveis, além de causar grande impacto ambiental. Nos últimos anos, a retirada da população de áreas a ser inundadas tem sido fonte de grandes problemas sociais e políticos.

Em segundo lugar, existe a incontornável dependência do regime anual de chuvas na região do reservatório das usinas hidrelétricas.

Por último, existe o problema da distância existente entre usina geradora e os centros consumidores, o que acarreta em grandes perdas de energia nas linhas de transmissão.

A experiência do racionamento de energia elétrica ocorrido no Brasil entre os anos de 2001 e 2002 provocou grande distúrbio na economia brasileira, com reflexos imediatos nos índices de crescimento do país. O aspecto positivo dessa crise residiu no fato da sociedade ter percebido melhor o valor da energia, conscientizando-se sobre a necessidade de utilizá-la de maneira mais racional. Por último, tornou-se evidente a necessidade de diversificar o perfil de geração da energia elétrica existente no país⁶.

O atual perfil da geração de energia elétrica no mundo, diferentemente do que ocorre no Brasil, registra uma participação bastante significativa da energia nuclear (16,0 %), através da utilização de 440 reatores de potência, a maioria localizada em países desenvolvidos como a França (77,7 %), Bélgica (55,5 %), Suécia (44,0%), Alemanha (35,0%), Japão (34,0 %) e Estados Unidos (20,0 %)⁷.

A expansão do uso energia nuclear para gerar eletricidade está atualmente centrada na Ásia, região que apresenta o maior dinamismo econômico no mundo. Dentre os 31 reatores de potência sob construção, 18 estão localizados na Índia, Coréia do Sul e China⁸.

1.3 O potencial da energia nuclear no Brasil

A grande necessidade de energia para o pleno desenvolvimento do Brasil pode ser constatada ao verificar que o consumo de energia *per capita* em 2004 foi de 40 GJ, o que equivale a sexta parte do valor obtido nos Estados Unidos, a nação mais industrializada do planeta.

A necessidade de energia para o futuro do país fica ainda mais evidenciada pelo fato de que cerca de 30 % da população brasileira encontra-se ainda em uma faixa etária inferior a quatorze anos de idade⁴.

Dessa forma, ao analisar as várias possibilidades de diversificação da matriz energética nacional, não se pode deixar de considerar a grande potencialidade da utilização da energia nuclear, já que o Brasil possui a sexta maior reserva de urânio do planeta, domínio completo do ciclo do combustível nuclear e dois reatores de potência com um histórico de operações caracterizado pela confiabilidade e segurança.

Em que pese essa notável capacidade tecnológica, os reatores de potência instalados no país são alimentados com urânio extraído de jazidas brasileiras, mas enriquecidos no exterior. Este fato bizarro somente chegará ao fim quando o país iniciar o enriquecimento isotópico do urânio em escala comercial.

Entretanto, é muito importante ressaltar que a tecnologia nuclear não se resume somente à produção de energia elétrica, estando associada à diversas atividades científicas de grande interesse social, como, por exemplo, a produção de radiofármacos, a irradiação de sementes para aumentar a sua resistência e produtividade, a irradiação de alimentos para sua conservação e esterilização e os estudos para melhorar a qualidade do solo utilizado na agricultura.

Paralelamente, muitas técnicas nucleares ou isotópicas são cotidianamente utilizadas em benefício da sociedade, sendo aplicadas no gerenciamento dos suprimentos de água, na monitoração de mudanças no meio ambiente, nos estudos de nutrição infantil, na diagnose e no tratamento de doenças e na erradicação de pragas.

Por último, técnicas de inspeção baseadas em medidas nucleares tem sido largamente empregadas no meio industrial, como a detecção de falhas de integridade em soldas efetuadas em equipamentos metálicos.

1.4 O enriquecimento isotópico de urânio no Brasil

A história da tecnologia nuclear no Brasil apresenta dois eventos muito significativos: o início das operações do primeiro reator nuclear na América do Sul (1958) instalado no campus do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN-SP) e a primeira experiência efetiva de enriquecimento isotópico do urânio (1982), realizada nas dependências da Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP), atual Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), com grande participação e apoio científico do IPEN.

Em seguida ao sucesso da primeira experiência de enriquecimento isotópico, diversas gerações de ultracentrífugas foram desenvolvidas nos laboratórios localizados em São Paulo. Mais tarde, uma cascata de enriquecimento em escala de demonstração foi construída em Iperó (São Paulo), com o licenciamento oficial do órgão regulador, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), para atividades de enriquecimento isotópico até 20,0 % de ^{235}U em massa.

Motivado pelos promissores resultados obtidos no programa de enriquecimento, o governo brasileiro decidiu utilizar a tecnologia da ultracentrifugação para, no futuro próximo, enriquecer no país todo o urânio necessário ao pleno funcionamento das centrais nucleares de Angra I e II (Angra dos Reis, RJ), que atualmente são responsáveis por 40 % da energia elétrica consumida no estado do Rio de Janeiro.

Dessa forma, uma instalação comercial começou a ser construída pelas Industrias Nucleares do Brasil (INB) no município de Resende (RJ). A primeira unidade desse empreendimento foi inaugurada em 05 de Maio de 2006; quando for finalizado, deverá possuir uma capacidade de produção de 300.000 unidades de trabalho separativo por ano, o que permitirá a produção anual de 120 toneladas de dióxido de urânio (UO_2)⁹.

No momento em que este trabalho foi redigido, o governo brasileiro ainda não tinha tomado uma decisão quanto ao término da construção da terceira central nuclear no país, Angra III, cujos componentes e sistemas foram adquiridos há anos e se encontram estocados na expectativa de uma decisão final.

Se a decisão de terminar as obras for tomada, todas as atividades ligadas ao ciclo do combustível passarão a ter um grande impulso, criando um ambiente mais positivo para a consolidação da tecnologia nuclear no Brasil.

1.5 A importância da razão isotópica do urânio

As medições de razões isotópicas do urânio em uma instalação de enriquecimento isotópico são necessárias para:

- 1.5.1 Estimar o fator de separação isotópico de uma ultracentrífuga,
- 1.5.2 Estimar o fator de enriquecimento em um estágio de uma cascata,
- 1.5.3 Calcular os parâmetros de operação ótimos de um estágio,
- 1.5.4 Caracterizar o UF_6 nas correntes de alimentação, produto e rejeito,
- 1.5.5 Certificar o UF_6 produzido

É muito importante ressaltar que as medidas de razão isotópica no material enriquecido é que permitem calcular a sua composição isotópica, dado que determina o valor econômico do combustível nuclear.

1.6 Técnicas para medição das razões isotópicas do urânio

Existem diversas técnicas analíticas capazes de medir as razões isotópicas do urânio, a saber, espectrometria óptica, espectrometria gama, contagem de elementos físséis, ativação de nêutrons, absorção de nêutrons e espectrometria

de massas. Algumas destas técnicas são destrutivas e outras não destrutivas; como toda e qualquer técnica analítica, elas apresentam vantagens e desvantagens ¹⁰.

A técnica mais tradicional para medições precisas e exatas da composição isotópica do urânio é a análise destrutiva usando a espectrometria de massas ¹¹.

Embora exista uma ampla variedade de técnicas de espectrometria de massas, justificada pelo uso de diferentes combinações de fontes, analisadores e detectores de íons, a espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e a espectrometria de massas por termoionização (TIMS) demonstraram através dos anos a sua supremacia como as técnicas mais confiáveis quando se trata de medições isotópicas do urânio ¹².

Contudo, nos últimos anos, houve o advento de uma nova técnica analítica que ganhou grande aceitação nos laboratórios devido a sua grande versatilidade, alta precisão, alta sensibilidade, rapidez e baixo custo comparativo da análise, a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) ¹³.

Em que pese a capacidade de produzir determinações isotópicas altamente precisas, todas estas técnicas estão sujeitas a diversas fontes de incerteza, que acabam por modificar o valor medido da razão isotópica da amostra.

A principal fonte de incerteza de medição verificada na espectrometria de massas é devido ao efeito da discriminação de massas, definido como o fenômeno no qual a abundância isotópica de um elemento químico é alterada no interior de um espectrômetro de massa durante o processo de medição ^{11, 12, 13, 14}.

1.7 A necessidade de materiais de referência isotópicos

A correção do fenômeno da discriminação de massas que ocorre em um espectrômetro durante a realização de uma análise é efetuada na prática pela

utilização de materiais de referência isotópicos exatamente nas mesmas condições instrumentais em que se analisa uma amostra real.

Materiais de referência são definidos como “materiais ou substâncias com um ou mais de seus valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem caracterizados para serem utilizados na calibração de um aparato, na avaliação de um método de medição ou na atribuição de valores para materiais”¹⁵.

A certificação de materiais de referência é definida como “um procedimento que estabelece o valor de uma ou mais propriedades de um material ou substância por meio de um processo que assegura a rastreabilidade à realização exata das unidades nas quais os valores da propriedade são expressos, e que conduz obrigatoriamente na elaboração de um certificado oficial”¹⁵.

Materiais de referência isotópicos de urânio foram inicialmente produzidos pelo “National Bureau of Standards (NBS)” na forma de trióxido de octaurânio (U_3O_8) e foram certificados com uma incerteza de 0,1 % para a razão isotópica $n(^{235}U)/n(^{238}U)$ ¹⁶. Estes materiais são atualmente produzidos pelo New Brunswick Laboratory (Chigaco, IL, EUA).

Mais tarde, o “Central Bureau of Nuclear Measurements (CBNM)”, atualmente “Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)” (Geel, Bélgica) produziu um conjunto de materiais na forma de nitrato de urânio ($UO_2(NO_3)_2$) e os certificou com uma incerteza de 0,05 %¹⁷.

Os materiais de referência produzidos pelo NBL e pelo IRMM tem sido largamente utilizados pela comunidade analítica nuclear permitindo a calibração de diversos tipos de espectrômetros de massas, validação de métodos analíticos, estabelecimento de procedimentos de controle de qualidade nos laboratórios e a realização de programas internacionais de intercomparação de resultados.

Não obstante, ainda há um fato a ser considerado: plantas de enriquecimento isotópico de urânio que utilizam o método da ultracentrifugação

processam o UF_6 , um composto sólido a temperatura ambiente, mas altamente reativo e volátil.

Estas plantas possuem espectrômetros de massas por impacto de elétrons (GSMS) ao longo de suas cascatas de enriquecimento para monitorar as pequenas variações da composição do urânio entre os diversos estágios. Assim, por razões práticas, existe a necessidade de se trabalhar com materiais de referência na forma de UF_6 .

A indisponibilidade de materiais de referência isotópicos certificados na forma química desejada (UF_6) para toda a faixa de interesse das instalações brasileiras (0,5 a 20,0 % de ^{235}U em massa) e as grandes restrições internacionais atualmente encontradas para a aquisição e transporte destes materiais estratégicos fez nascer um programa científico para produzir, purificar, caracterizar e certificar, sob os mais modernos conceitos de metrologia em medições químicas^{18, 19, 20, 21, 22}, a composição isotópica de um conjunto de materiais necessários para o desenvolvimento das atividades de enriquecimento isotópico de urânio no Brasil.

Os materiais de referência isotópicos a ser produzidos poderão ser utilizados para a caracterização do combustível nuclear processado no Brasil, análises em materiais nucleares e em amostras ambientais para fins de salvaguardas.

Paralelamente, os materiais de referência isotópicos serão utilizados na calibração diária dos espectrômetros de massas, em atividades de controle de qualidade e em estudos comparativos entre diferentes instrumentos e técnicas analíticas disponíveis nas instalações de enriquecimento isotópico do país.

2 OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- 2.1 Preparação de 10 amostras de UF₆ em uma instalação de enriquecimento isotópico por ultracentrifugação contendo diferentes razões isotópicas $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na faixa de 0,5 a 20,0 % de ²³⁵U em massa,
- 2.2 Medição das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ utilizando as técnicas avançadas de espectrometria de massas GSMS, TIMS e ICPMS,
- 2.3 Avaliação da incerteza de medição dos resultados de razão isotópica de acordo como os modernos conceitos de metrologia em química,
- 2.4 Comparação dos resultados de razão isotópica produzidos pelas técnicas de espectrometria de massas investigadas,
- 2.5 Certificação dos materiais de referência isotópicos produzidos.

A meta primordial deste programa de pesquisa é a certificação das razões isotópicas dos materiais nas seguintes faixas de incertezas de medição expandida: 0,1 % para a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e 5,0 % para as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Um desafio deste programa consiste em obter, para as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, incertezas de medição menores do que aquelas atualmente encontradas nos materiais de referência comerciais.

Isto é necessário para permitir a elaboração de conclusões mais consistentes dos resultados obtidos nas análises ambientais, efetuadas em

amostras de água, solo e vegetação coletados ao redor das instalações nucleares para identificar a eventual realização de atividades não declaradas²³.

Um segundo desafio deste programa está relacionado à aplicação dos conceitos de metrologia em medições químicas^{24, 25}. Isto é necessário porque as atividades da área nuclear são supervisionadas por tratados de cooperação internacionais que tem como um de seus pilares a comparação entre os resultados de medições em materiais nucleares declarados pelo operador de uma instalação e verificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) em seus laboratórios analíticos localizados em Seibersdorf (Áustria)²⁶.

A coerência nesse sistema somente pode ser obtida por meio da adoção de bases científicas que permitam estabelecer o grau de comparabilidade entre as diversas medições experimentais efetuadas, isto é, uma abordagem estritamente metrológica deve ser utilizada^{27, 28}.

Este trabalho aborda o caso específico da preparação de materiais de referência isotópicos de urânio para demonstrar como devem ser aplicados os principais conceitos de metrologia em medições químicas, a saber, rastreabilidade metrológica, metas de incerteza de medição, avaliação da incerteza de medição, grau de comparabilidade entre resultados e programas de intercomparação de resultados de medição^{29, 30}.

Não obstante, os conceitos metrológicos e a metodologia utilizada neste programa podem ser utilizados para outros elementos químicos, já que o principal instrumento científico utilizado, o espectrômetro de massas, mede razões entre correntes iônicas, independentemente dos elementos que a geraram.

Por último, é importante recordar que a abordagem metrológica do problema das medições experimentais é um assunto de interesse mundial já que muitas decisões na esfera da agricultura, comércio, indústria, proteção ao meio ambiente e saúde são tomadas em função dos resultados de medição^{31, 32}.

3 FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS

Este trabalho foi desenvolvido com base em tres áreas de conhecimentos distintos, indispensáveis a execução deste programa científico: a metrologia, a química do urânio e a espectrometria de massas.

A metrologia é um tipo de conhecimento fundamental para atividades que visam a produção de materiais relacionados a um processo de medição. Os conceitos básicos de metrologia em medições químicas foram identificados e os requisitos metrológicos para a obtenção de resultados de medição comparáveis foram claramente formulados antes mesmo do início deste programa científico.

O conhecimento teórico e prático da química tecnológica do urânio é indispensável em um programa que tem como meta a preparação e caracterização de materiais de referência deste elemento químico.

O domínio da técnica da espectrometria de massas é essencial para a execução de análises que tem como objetivo a medição das razões isotópicas do urânio com a mais elevada confiabilidade.

È muito importante ressaltar que, além dos conhecimentos científicos descritos, a realização de um programa desta natureza apresenta dois outros requisitos: a existência de laboratórios analíticos nucleares especiais, onde possa ser exercido um grande controle sobre possíveis fontes de contaminação das amostras e a disponibilidade de espectrômetros de massas de alta performance, de forma a poder realizar medidas de razão isotópica com altíssima repetibilidade.

3.1 Metrologia

A metrologia é definida como a “ciência da medição, incluindo todos os aspectos teóricos e práticos relacionados a medições, quaisquer sejam suas incertezas e os campos tecnológicos nos quais elas ocorram”¹⁹.

A missão da metrologia é gerar confiança nas medidas experimentais executadas em qualquer campo científico ou tecnológico e isto é realizado por meio da atuação em três áreas básicas.

A primeira área de atuação da metrologia consiste na definição de unidades de medida aceitas internacionalmente, como, por exemplo, o quilograma.

A segunda área refere-se a realização das unidades de medida por meio de métodos científicos, como, o metro, através de um feixe de raios laser.

A última área de atuação consiste no estabelecimento da cadeia de rastreabilidade, registrando dessa forma as exatidões das medidas experimentais, desde as mais diretas e simples realizadas no dia a dia, até as mais sofisticadas e complexas realizadas nos institutos metrológicos nacionais.

Os conceitos da metrologia vem sendo utilizados no campo das medições físicas desde a Convenção do Metro realizada em 1875; no entanto, somente recentemente eles foram incorporados no campo das medições químicas³³. O marco desse acontecimento foi à criação do Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM) pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) em 1993. Em vista disso, a utilização de conceitos metrológicos em um programa de medidas químicas constitui uma verdadeira novidade científica no Brasil.

A utilização adequada de conceitos metrológicos é de fundamental importância em programas que tem como objetivo produzir materiais de referência que serão utilizados na análise de materiais nucleares. É por essa razão que se faz necessário demonstrar como os principais conceitos metrológicos foram utilizados neste programa.

3.1.1 Mesurando

A primeira ação em um programa metrológico consiste em definir claramente o que é o mesurando, entendido como “grandeza específica submetida a medição”¹⁹. A relação entre o mesurando e os parâmetros dos quais ele depende deve ser apresentada na forma de um modelo matemático.

3.1.2 Rastreabilidade metrológica

A rastreabilidade metrológica é definida da seguinte forma: “propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão por meio do qual ele pode ser relacionado a referências declaradas, geralmente padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia ininterrupta de comparações, todas possuindo incertezas declaradas”¹⁹. O estabelecimento da cadeia de rastreabilidade metrológica pode ser visualizada através da figura 1.

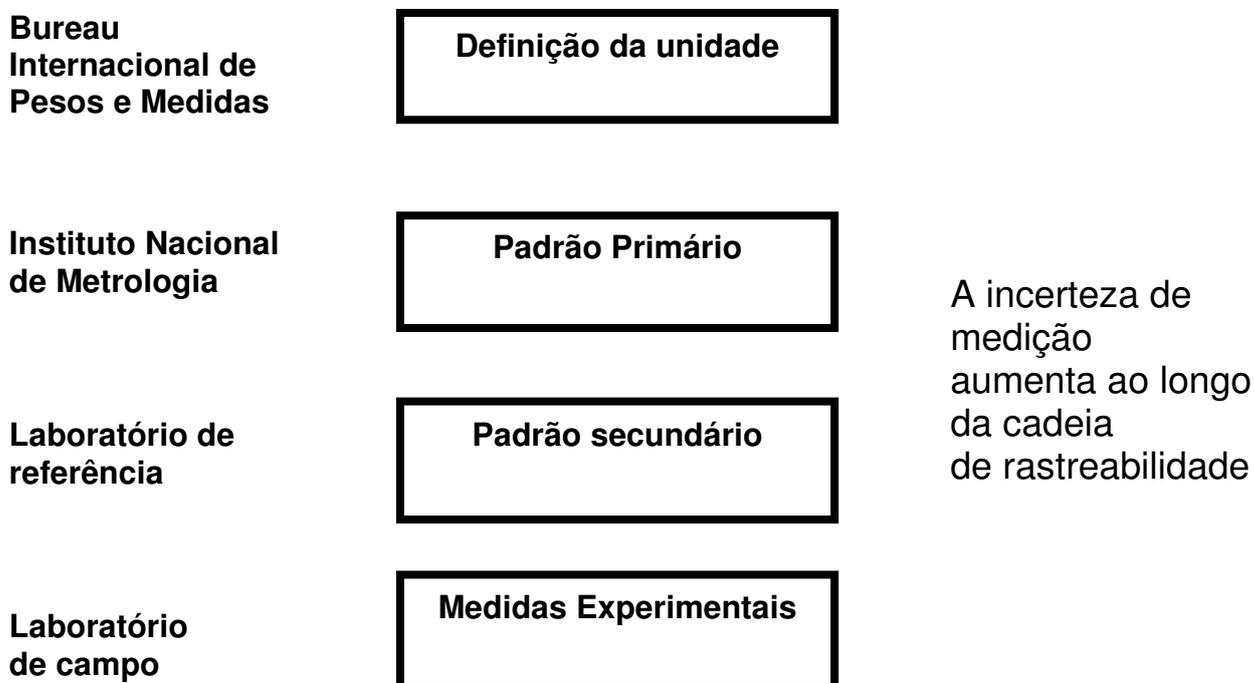


Figura 1 Cadeia de rastreabilidade metrológica

O ponto central do conceito de rastreabilidade metrológica reside na capacidade de relacionar o resultado de uma medição experimental com as referências estabelecidas, levando em conta as incertezas de medição.

A rastreabilidade sustenta todo o processo de medição, tendo sido estabelecida *a priori*, antes mesmo que o processo de medição das razões isotópicas deste programa tivesse sido iniciado. A rastreabilidade não é calculada, mas sim estabelecida, sendo uma condição necessária mas não suficiente para a obtenção de resultados de medição confiáveis³⁴.

A unidade de referência para a quantidade de matéria no sistema internacional de unidades (SI) é o mol¹⁸. As outras quantidades ou grandezas de base que compõem o SI estão descritas na tabela 1.

Tabela 1 Grandezas de base no sistema internacional

Grandeza	Símbolo	Unidade	Símbolo
Tempo	t	segundo	s
Comprimento	l	metro	m
Massa	m	quilograma	kg
Intensidade de corrente elétrica	I	ampere	A
Temperatura termodinâmica	T	kelvin	K
Quantidade de matéria	n	mol	mol
Intensidade luminosa	I_v	candela	cd

A rastreabilidade ao SI dos materiais de referência preparados no Brasil foi planejada para se realizar por meio dos materiais de referência isotópicos certificados produzidos pelo IRMM. Este instituto de pesquisas, possuidor de uma longa tradição na produção deste tipo de materiais nas mais diversas áreas tecnológicas, purificou, homogeneizou e caracterizou química e isotopicamente cinco lotes de U_3O_8 contendo cada um em torno de 30 kg³⁵.

As razões isotópicas do urânio nesses cinco lotes de materiais foram obtidas utilizando-se a técnica de espectrometria de massas por impacto de

elétrons (GSMS) associada ao método do duplo padrão ³⁶. Como já foi exposto, esta técnica utiliza dois materiais de referência primários que possuem razões isotópicas ligeiramente superior e ligeiramente inferior a razão isotópica de cada material do a ser analisado.

A preparação destes dois materiais de referência se deu por meio de um método conhecido como o método da mistura isotópica sintética. Proposto por Nier e desenvolvido por outros pesquisadores, este método baseia-se em última instância na técnica primária da gravimetria.

Cada material de referência primário foi preparado da seguinte forma: duas amostras de U₃O₈ de altíssima pureza, contendo 3 g cada, altamente enriquecidas (99,9 %), uma somente no isótopo ²³⁵U e outra somente no isótopo ²³⁸U, foram calcinadas conjuntamente a temperatura de 900 °C para assegurar a obtenção da mesma estequiometria. Em seguida, as amostras foram pesadas com o maior rigor metrológico para poder obter resultados com a menor incerteza possível. Por último, elas foram misturadas e homogeneizadas.

O valor da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ nessa mistura pode ser calculada por meio da equação 1, onde os únicos valores experimentais são as massas das duas amostras. A incerteza foi estimada como sendo igual a 0,01%.

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = \frac{n(^{235}\text{U})}{n(^{238}\text{U})} = \frac{[m(^{235}\text{U})/M(^{235}\text{U})]}{[m(^{238}\text{U})/M(^{238}\text{U})]} \quad (1)$$

onde,

$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ = razão isotópica entre os isótopos ²³⁵U e ²³⁸U

$n(^{235}\text{U})$ = número de moles do isótopo ²³⁵U

$n(^{238}\text{U})$ = número de moles do isótopo ²³⁸U

$m(^{235}\text{U})$ = massa da amostra contendo o isótopo ²³⁵U (g)

$m(^{238}\text{U})$ = massa da amostra contendo o isótopo ²³⁸U (g)

$M(^{235}\text{U})$ = peso molecular do isótopo ²³⁵U (g/mol)

$M(^{238}\text{U})$ = peso molecular do isótopo ²³⁸U (g/mol)

Com a preparação de dois materiais de referência isotópicos primários para cada lote de material, as razões isotópicas $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ dos cinco materiais de partida puderam ser medidas e os resultados experimentais obtidos são apresentados na tabela 2. A incerteza de medição expandida está apresentada nesta tabela entre parênteses, com fator de cobertura igual a 2, o que equivale a um nível de confiança de 95 %.

Tabela 2 Razões isotópicas em materiais de referência certificados

Material de referência	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ <i>K=2</i>
IRMM 031	0,0032157 (16)
IRMM 071	0,0072623 (22)
IRMM 194	0,0200552 (60)
IRMM 295	0,0307711 (92)
IRMM 446	0,0473245 (14)

Uma vez que estes cinco materiais foram relacionados com os materiais de referência primários, eles podem a partir deste momento ser chamados de materiais de referência isotópicos certificados.

A mistura isotópica controlada destes cinco materiais de partida gerou novos materiais de referência certificados na forma de UF_6 , como pode ser visto na tabela 3.

Os materiais de referência certificados produzidos pelo IRMM tem sido utilizados ao longo dos anos em diversos programas internacionais de comparação de resultados, comprovando a consistência dos valores apresentados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 3 Razões isotópicas em materiais de referência na forma de UF₆

Material de referência	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ $k=2$
IRMM 021	0,0044036 (22)
IRMM 022	0,0072535 (36)
IRMM 023	0,033863 (17)
IRMM 024	0,053235 (27)
IRMM 025	0,020426 (10)
IRMM 026	0,025663 (13)
IRMM 027	0,041688 (21)
IRMM 028	0,037560 (19)

As restrições internacionais à posse de amostras de urânio altamente enriquecidas, as limitações à manipulação de amostras com elevada atividade e o altíssimo custo dos materiais de referência primários impedem a freqüente reprodução do método descrito. Assim, novas bateladas de materiais preparados pelo próprio IRMM, bem como os materiais preparados no Brasil tiveram que estabelecer a sua rastreabilidade ao SI por meio dos conjunto de cinco amostras de partida relacionadas na tabela 2 e de seus derivados da tabela 3.

Uma vez que os valores de razão de isotópica dos cinco materiais de partida da tabela 2 são rastreáveis aos valores dos materiais de referência primários, pode-se dizer que eles são materiais de referência secundários. A maior parte dos materiais de referência certificados existentes comercialmente pode ser classificada como materiais de referência secundários ¹⁵.

Por sua vez, os valores de razão de isotópica dos materiais apresentados na tabela 3 são rastreáveis aos valores dos materiais de partida, de forma que eles também podem ser considerados como materiais de referência secundários.

Os materiais de referência produzidos no Brasil no âmbito deste programa, por serem rastreáveis aos valores dos materiais das tabelas 2 e 3, também devem ser considerados como materiais de referência secundários.

A cadeia de rastreabilidade metrológica completa na qual se insere os materiais de referência isotópicos certificados de urânio preparados no Brasil e certificados no IRMM é apresentada na figura 2.

É muito importante observar que os materiais de referência isotópicos produzidos pelo IRMM apresentam um valor máximo de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ igual a 0,053235, como pode ser visto nas tabelas 2 e 3.

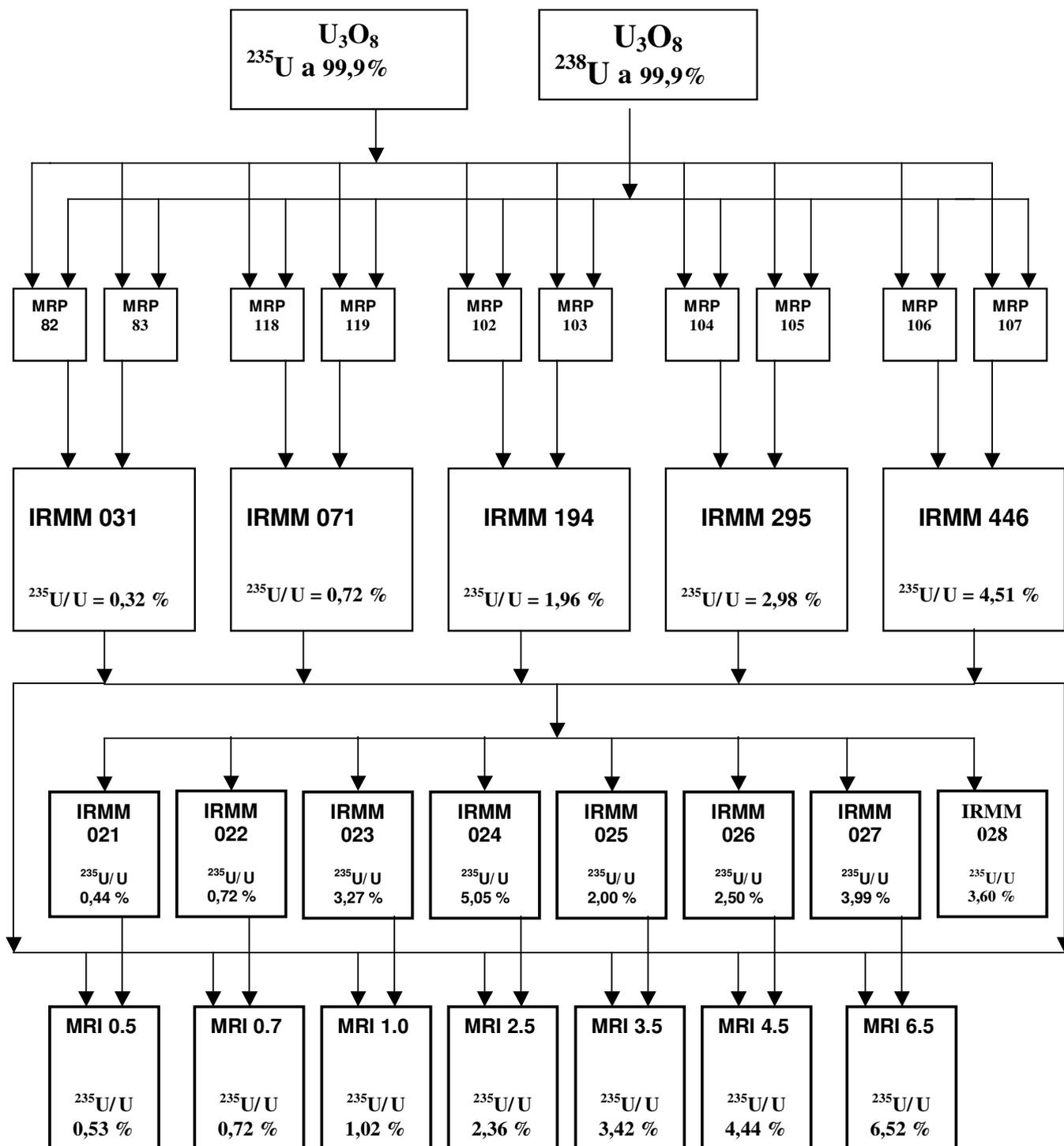
Entretanto, a existência três amostras preparadas no Brasil com valores de razão isotópica bem acima desse limite, fez com que a rastreabilidade ao SI fosse estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos produzidos no NBL e indicados na tabela 4.

Tabela 4 Razões isotópicas em materiais de referência do NBL

Material de referência	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$
	$K=2$
NBL U 100	0,11360 (11)
NBL U 150	0,18109 (18)
NBL U 200	0,25126 (26)

Os materiais listados na tabela 4 também possuem rastreabilidade direta com o SI ¹⁶, tendo sido amplamente utilizados nos laboratórios nucleares.

Contudo, o fato de possuírem uma incerteza de medição maior que os materiais produzidos pelo IRMM trará conseqüências para as incertezas dos materiais de referencia produzidos no Brasil, como será demonstrado ao longo deste trabalho.



Hierarquia metrológica

Material de referência isotópico

Primário
 Secundário
 Secundário
 Secundário

Identificação

82, 83, 118, 119, 102, 103, 104, 105, 106, 107
 IRMM 031, 071, 194, 295, 446
 IRMM 021, 022, 023, 024, 025, 026, 027, 028
 MRI 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 3.5, 4.5, 6.5

Figura 2 Cadeia da rastreabilidade metrológica para amostras de urânio

3.1.3 Validação de métodos analíticos

A validação de um método analítico é definida como a “confirmação por exame e apresentação de evidências objetivas de que os requisitos particulares para uma utilização específica pretendida foram atendidos”³⁷.

Validar um método analítico significa então realizar uma série de testes para conhecer suas principais características como precisão, desvio, linearidade, limite de detecção, robustez, seletividade e faixa de medição. Com estes dados, pode-se avaliar se o método pode ou não gerar resultados analíticos coerentes com a meta de incerteza proposta³⁸.

Como os métodos analíticos utilizados para a certificação dos materiais de referência produzidos neste programa são todos baseados em técnicas de espectrometria de massas altamente sofisticadas (GSMS, TIMS e ICPMS), optou-se por selecionar métodos já validados anteriormente pelo IRMM e que apresentem um histórico de geração de resultados analíticos comprovadamente consistentes^{36, 39, 40}.

3.1.4 Avaliação da incerteza de medição

A incerteza de medição é definida como um “parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mesurando”¹⁹. Assim, ela é a quantificação da confiabilidade do resultado de uma medição experimental.

Com a introdução da norma ISO-GUM²⁰ em 1993, a antiga prática de somente utilizar técnicas estatísticas para calcular os erros sistemático e aleatório foi substituída por uma nova filosofia para o conceito da medição e da sua incerteza. Foram também introduzidas regras precisas para a estimativa, propagação e expressão da incerteza de medição.

A norma ISO-GUM sugere 5 etapas para a estimativa da incerteza de medição, conforme indicado na figura 3.

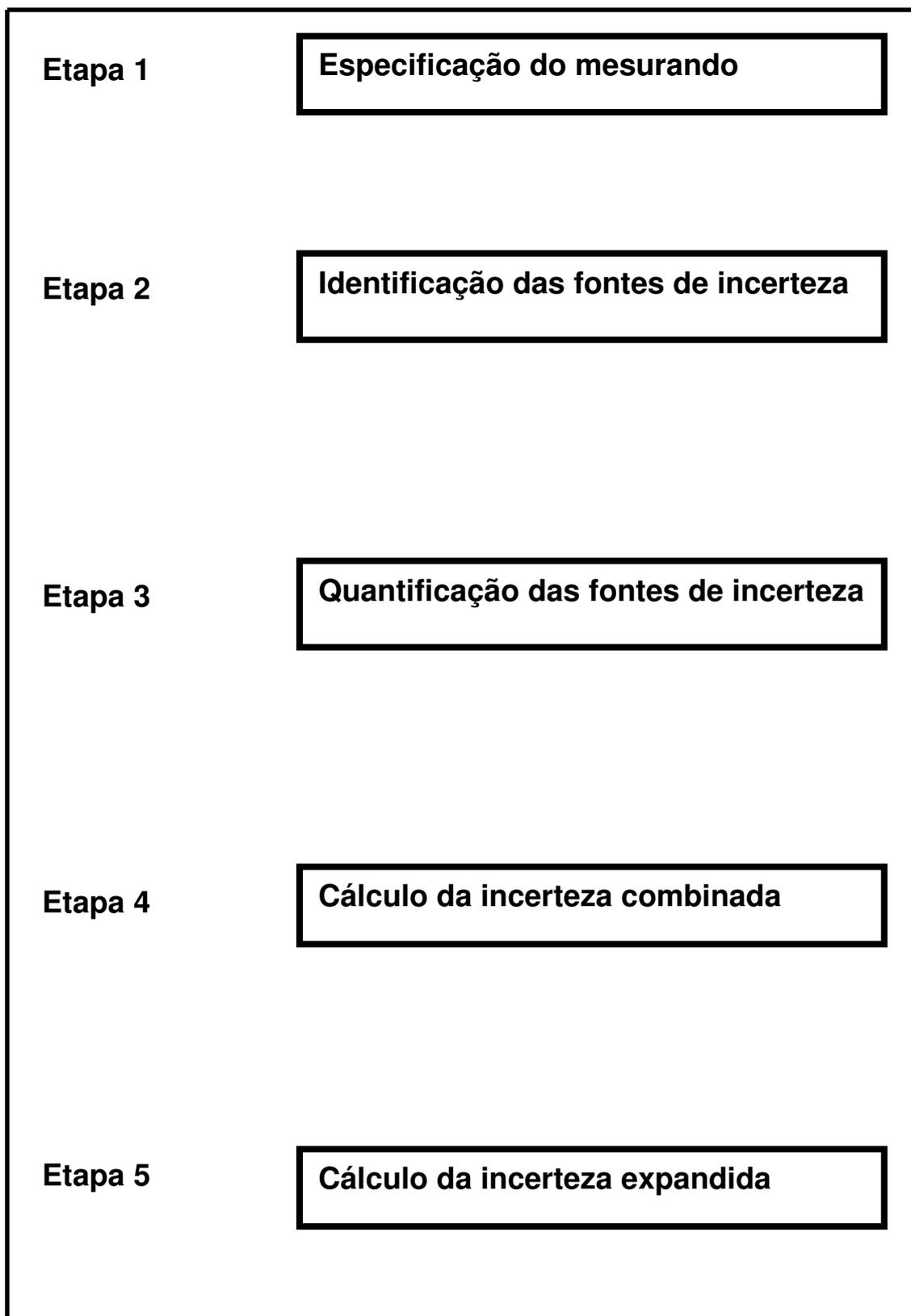


Figura 3 Etapas do processo de estimativa da incerteza

A primeira etapa do processo de estimativa da incerteza consiste em definir claramente o mesurando. É necessário formular um modelo matemático para a medição a ser efetuada onde todas as quantidades que influenciam o resultado da medição sejam explicitadas, tal como indica a equação 2. Quando não se consegue formular esse modelo, o método é considerado como empírico²⁰.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2)$$

onde,

Y = resultado da medição experimental

X_1, \dots, X_n = quantidades que influenciam o resultado da medição

É importante assinalar que a incerteza de medição reflete a falta de um conhecimento exato do valor do mesurando, dessa forma, o resultado é apenas uma estimativa do valor do mesurando.

Na segunda etapa, os diversos componentes da incerteza devem ser identificados e agrupados em duas categorias de acordo com o seu método de sua avaliação.

Os componentes da incerteza avaliados por meio de uma análise estatística de uma série de observações experimentais são considerados do tipo A; aqueles componentes avaliados por outros meios são considerados do tipo B. Neste último grupo se enquadram os resultados provenientes de ensaios efetuados anteriormente, de dados provenientes de certificados de calibração ou mesmo da literatura técnica.

A terceira etapa consiste na quantificação dos componentes da incerteza, associando a cada componente uma incerteza padrão, definida como sendo o desvio padrão experimental.

Na quarta etapa, as incertezas padrão dos diversos componentes são combinadas para gerar a incerteza padrão combinada. No caso onde as

quantidades de entrada são independentes ou não correlacionadas, a incerteza combinada é calculada de acordo com a equação 3:

$$u_c(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (3)$$

onde,

$u_c(y)$ = incerteza padrão combinada

$u^2(x_i)$ = incerteza padrão dos componentes

Na quinta etapa, a incerteza padrão combinada (u_c) é multiplicada por um fator de abrangência (k) de modo a garantir que um certo nível de confiança seja alcançado. Na grande maioria dos casos um nível de confiança de 95 % é suficiente, de modo que se utiliza o valor de $k = 2$.

Para exemplificar como a incerteza de medição expandida é obtida segundo a norma ISO-GUM, considere-se como exemplo o caso da análise isotópica em uma amostra de urânio.

Os espectrômetros de massas em geral fornecem como resultado da análise um valor médio de n leituras de razão isotópica e o respectivo desvio padrão. Assim, antes da introdução da norma ISO-GUM, o resultado era geralmente apresentado de acordo com a seguinte equação:

$$R = r \pm s \quad (4)$$

onde,

R = valor da razão isotópica

n = número de leituras efetuadas

s = desvio padrão das leituras efetuadas

Com a introdução da norma ISO-GUM, todas as etapas descritas na figura 3 devem ser obedecidas. A contribuição da repetibilidade das leituras de razão

isotópica é levada em conta calculando o desvio padrão experimental da média, de acordo com a seguinte equação:

$$u(r) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

onde,

$u(r)$ = desvio padrão experimental da média

As demais contribuições ao valor incerteza de medição deste processo são usualmente incorporadas na incerteza de medição do fator de correção (K), determinado experimentalmente por meio da análise em uma série de materiais de referência. Suponhamos que esse termo apresente o valor igual a $K \pm u(k)$

O valor corrigido da razão isotópica e a incerteza padrão combinada são calculados de acordo com as equações abaixo.

$$R_c = K \cdot r \quad (6)$$

$$\left(\frac{u_c}{R_c}\right)^2 = \left(\frac{u(K)}{K}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 \quad (7)$$

A incerteza de medição expandida é então obtida pela relação abaixo.

$$U = k \cdot u_c \quad (8)$$

Para poder efetuar mais rapidamente os cálculos matemáticos envolvidos na estimativa da incerteza da grande quantidade de resultados experimentais obtidos neste programa, utilizou-se o programa de cálculo de incertezas GUM Workbench, (Metrodata, Grenzach Whylen, Alemanha)⁴¹, que se baseia em um método numérico de derivadas diferenciais, descrito por Kragten⁴².

3.1.5 Metas de incerteza de medição

Para saber se um determinado método de análise pode ser aplicado em uma determinada solicitação específica de análise, é necessário em primeiro lugar confrontar a incerteza típica do método com a incerteza de medição estipulada pelo solicitante da análise.

Um dos exemplos mais interessantes da aplicação desse conceito encontra-se na área de salvaguardas de materiais nucleares, onde as metas de incerteza de medição estão claramente definidas no documento ITV 2000⁴³.

O grande sucesso do conceito de metas de incerteza de medição na área nuclear, aliada a crescente aplicação dos conceitos da metrologia em medições químicas em diversas outras áreas, faz ver que este conceito será em breve estendido para as outras áreas tecnológicas que requerem medições experimentais⁴⁴.

3.1.6 Grau de equivalência entre resultados de medição

A comparação entre dois resultados experimentais para a verificação de seu grau de equivalência ou concordância pode ser efetuada por diferentes técnicas estatísticas²⁵.

Entretanto, os conceitos metrológicos introduzidos pela norma ISO-GUM sugerem um interessante critério, adotado neste trabalho, para poder comparar um resultado experimental com um valor certificado de um material de referência ou mesmo comparar entre si resultados produzidos por diferentes técnicas ou métodos analíticos.

O teste de equivalência entre dois resultados experimentais requer que em primeiro lugar sejam conhecidas as suas respectivas incertezas de medição. Em seguida, a diferença absoluta entre eles é comparada com a incerteza da diferença. Assim, esses resultados somente serão assumidos como equivalentes ou concordantes se satisfizerem a seguinte condição:

$$|R_1 - R_2| \leq k \cdot u_c(R_1 - R_2) \quad (9)$$

onde,

R_1 = valor da razão isotópica 1

R_2 = valor da razão isotópica 2

k = fator de cobertura, usualmente igual a 2

u_c = incerteza padrão combinada da diferença das razões isotópicas

O teste de equivalência pode ser exemplificado por meio de dois casos hipotéticos. Consideremos dois valores de razão isotópica R_1 e R_2 e suas respectivas incertezas u_{c1} e u_{c2} . No caso A, os valores de razão isotópica possuem incertezas que não se sobrepõem, de forma que os resultados são discordantes. No caso B, os valores possuem incertezas maiores, que se sobrepõem, o que permite declarar que eles são concordantes ou equivalentes. Esses casos podem ser vistos nas figuras 4 e 5.

È necessário afirmar claramente que a comparação entre resultados obtidos por meio de técnicas, métodos ou laboratórios diferentes, somente poderá ser efetuada se houver a referência explícita a um sistema de referências global e estável ao longo do tempo. È exatamente por essa razão que o Sistema Internacional de Unidades é tão importante no âmbito da metrologia.

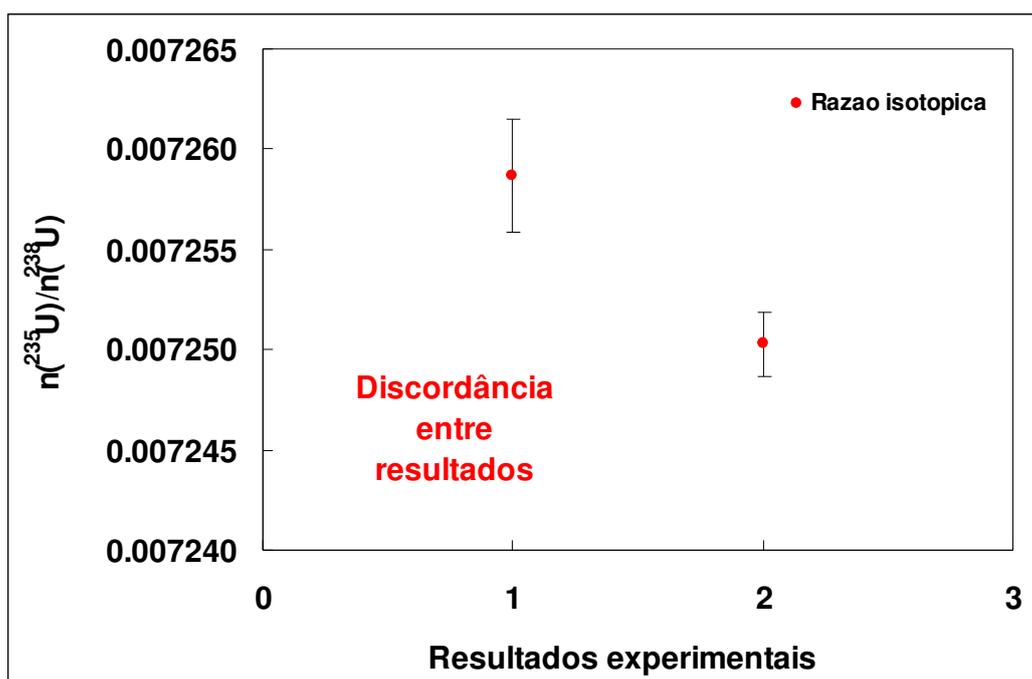


Figura 4 Exemplo de discordância entre resultados analíticos

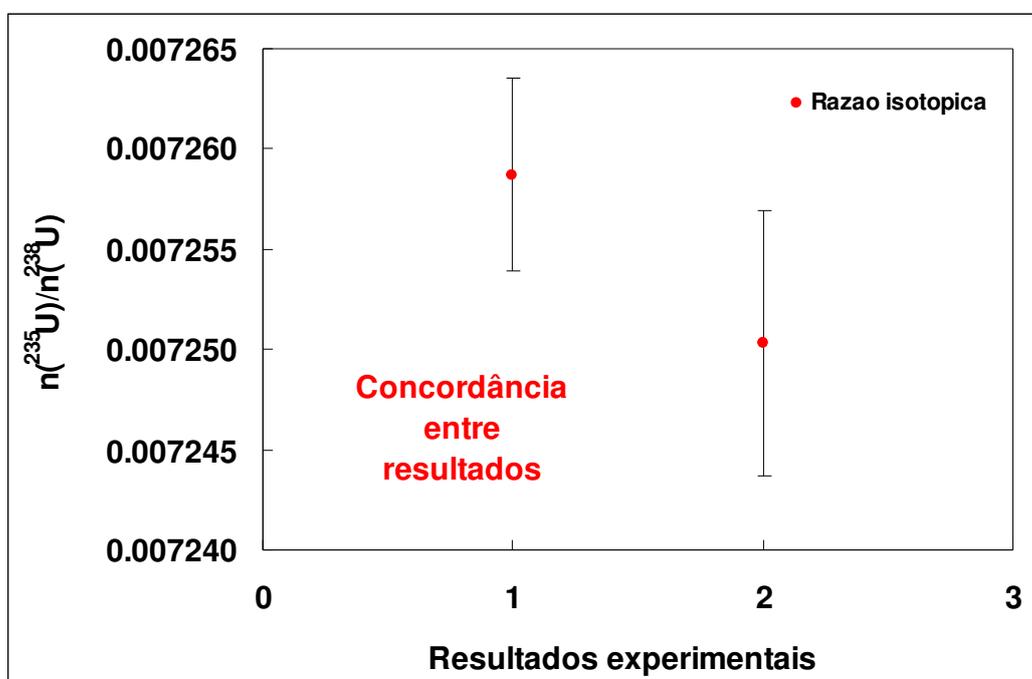


Figura 5 Exemplo de concordância entre resultados analíticos

3.1.7 Programas de intercomparação de resultados de medição

Os programas de intercomparação de resultados são exercícios analíticos que tem como objetivo registrar o grau de concordância ou equivalência entre os resultados analíticos produzidos pelos diversos laboratórios participantes.

Estes programas fornecem uma visão sintética da qualidade com que os laboratórios de uma mesma região, país ou setor tecnológico podem medir um determinado elemento ou composto químico.

O grau de concordância obtido é alto se os resultados estão concordantes em uma faixa estreita de valores ao redor do valor certificado da amostra; o grau de concordância é baixo se os resultados são concordantes somente em uma faixa muito ampla de valores.

A participação em programas de intercomparação de resultados é muito valiosa para os analistas, na medida em que estes podem identificar a sua posição no quadro geral dos resultados e dessa forma avaliar a sua performance.

A demonstração da capacidade de medição de um laboratório em programas de intercomparação internacionais regularmente organizados cria um clima de confiança para todos as pessoas envolvidos no processo: analistas, responsáveis legais e usuários dos resultados gerados pelo laboratório.

È exatamente por esse motivo que a participação nestes programas passou a ser uma das exigências da norma técnica ISO 17025³⁷, redigida especialmente para os laboratórios de teste e calibração.

Para ilustrar a importância de tais programas de intercomparação, os resultados da participação de diversos laboratórios da América do Sul no programa IMEP 12 - Elementos (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni) em baixas concentrações (traços) na água⁴⁵ são apresentados nas figura 6 e 7.

Os resultados apresentados na figura 6 para o elemento Pb revelam a existência de um baixo grau de concordância ou equivalência, pois existe uma grande dispersão dos resultados ao redor do valor certificado do Pb na amostra ($42,27 \cdot 10^{-9} \pm 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$).

Já os resultados apresentados na figura 7 para o elemento Mg, revelam a existência de um alto grau de equivalência, pois existe somente uma pequena dispersão dos resultados ao redor do valor certificado do Mg na mesma amostra ($1,590 \cdot 10^{-3} \pm 0,032 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Estes resultados tão díspares obtidos em uma matriz tão simples como a da água mostram como que não é uma tarefa simples produzir resultados de medição consistentes do ponto de vista metrológico.

Entretanto, por melhores que sejam os resultados obtidos por um laboratório em um programa de intercomparação de resultados, isto não se constitui na demonstração da rastreabilidade do seu resultado de medição ao SI porque a demonstração da rastreabilidade deve ser estabelecida *a priori*, ao passo que as informações de um programa de intercomparação de resultados somente são oferecidas *a posteriori* ⁴⁶.

Existe também uma grande diferença entre programas de intercomparação de resultados laboratoriais, tais como os apresentados nas figuras 6 e 7 e os assim chamados testes de proficiência.

Os primeiros apresentam o valor de referência do elemento certificado por um método de medição primário, o que confere grande qualidade metrológica aos programas. Os últimos, somente apresentam a dispersão dos resultados individuais em relação a média dos resultados dos participantes nos programas.

A medição de uma determinada grandeza por meio de um método de medição primário é uma tarefa que exige muitos recursos humanos, instrumentais e laboratoriais, razão pela qual, na maior parte dos casos, está reservada aos institutos de metrologia nacionais.

3.2 A química do urânio

3.2.1 Aspectos históricos

O elemento urânio foi descoberto pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth quando ele tentava extrair um estranho metal associado a uma amostra de mineral conhecida pelos garimpeiros como “pitchblende” (do alemão “pech”, má sorte e “blende”, mineral). A comunicação dessa importante descoberta foi realizada em 24 de Setembro de 1789 na Academia de Ciências de Berlim. O nome urânio, que na mitologia romana significa “Pai dos céus”, foi escolhido em homenagem a descoberta do planeta Uranus, realizada em 1781 pelo astrônomo anglo-saxão Wiliam Hershel ⁴⁷.

Entretanto, o que Klaproth tinha extraído do mineral não era urânio metálico, mas sim dióxido de urânio (UO_2). O isolamento do metal somente foi realizado em 1841 pelo químico francês Eugene Peligot, que reduziu cloreto de urânio anidro (UCl_4) com potássio em um cadinho de platina ⁴⁸.

Por muitas décadas, o urânio não teve grande importância comercial, tendo sido empregado somente como aditivo na fabricação de objetos de cerâmica e vidro, pois permitia o aparecimento de colorações amarelo-esverdeadas, com efeitos fluorescentes. Mais tarde passou-se a usar o nitrato de uranilo para fixar as chapas fotográficas.

A descoberta da natureza radioativa do urânio somente foi realizada em 1896 por Henri Becquerel, que, na verdade, não entendeu plenamente o significado profundo de sua descoberta. Deve-se a uma de suas alunas, Marie Curie, a correta interpretação do novo fenômeno e a atribuição do nome radioatividade ⁴⁸.

Mais tarde, em 1898, Marie e Pierre Curie descobriram o elemento rádio, utilizando toneladas de urânio para obter somente alguns miligramas desse novo elemento, considerado naquela época como terapêutico para o tratamento do câncer ⁴⁹.

A descoberta da fissão do urânio foi realizada em 1938 pelos químicos Otto Hahn e Fritz Strassmann. Eles demonstraram que o bombardeamento do urânio gerava bário e outros elementos, cuja soma das massas era exatamente igual à massa do urânio.

Entretanto, a explanação científica do fenômeno da fissão foi realizada por Lisa Meitner e Otto Frisch nos primeiros dias de 1939. Eles calcularam e demonstraram experimentalmente a quantidade de energia liberada durante o processo da fissão nuclear. Este trabalho teve grande mérito por ter confirmado experimentalmente a equivalência entre massa e energia proposta em 1905 por Albert Einstein ⁵⁰.

Niels Bohr logo propôs que a fissão nuclear deveria ocorrer no isótopo ²³⁵U e não no ²³⁸U e que o processo seria mais efetivo se nêutrons lentos fossem utilizados ao invés de nêutrons rápidos. Isto foi confirmado por Szilard e Fermi. Este último cientista propôs a utilização de materiais que pudessem moderar a velocidade de nêutrons ⁵¹.

A segunda guerra mundial decretou o início da utilização da tecnologia nuclear para fins militares, o que infelizmente acabou por levar a explosão da primeira bomba atômica em Hiroshima (Japão) em 6 de Agosto de 1945. Este evento inaugurou uma nova era, trazendo desafios técnicos, econômicos, filosóficos, políticos e morais para toda a humanidade.

3.2.2 Fontes de urânio

O urânio é um dos mais abundantes elementos encontrados na crosta terrestre, estando presente em tanto nas rochas como no solo, rios e oceanos. A sua presença é tão grande a ponto de se detectarem traços de urânio em alimentos e até mesmo em tecidos humanos:

O urânio é mais abundante que o mercúrio, antimônio, prata, e cádmio e tão abundante quanto o molibdênio e o arsênio ⁵².

A concentração do urânio varia de acordo com o material no qual ele está misturado e no local do globo terrestre no qual foi encontrado. As concentrações médias do urânio em alguns materiais são indicadas na tabela 5.

Tabela 5 Concentração média do urânio

Ocorrência	Concentração ($\mu\text{gU/g}$)
Jazida de alto teor	200 000
Jazida de baixo teor	1 000
Granito	4
Rocha sedimentar	2
Solo	1,4
Água do mar	0,003

A extração comercial do urânio se faz a partir de minerais que apresentam grandes concentrações desse elemento como a “pitchblende”, rocha ígnea onde o urânio aparece na forma de UO_2 e U_3O_8 ou a carnotita, rocha sedimentar onde ele aparece na forma de $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A percepção de que o urânio é um elemento raro na natureza é, portanto, totalmente equivocada. As reservas mundiais razoavelmente asseguradas de urânio são apresentadas na tabela 6⁵³.

Tabela 6 Reservas mundiais asseguradas de urânio

País	Toneladas de U₃O₈	Total (%)
Austrália	889 000	27
Cazaquistão	558 000	17
Canadá	511 000	15
África do Sul	354 000	11
Namíbia	256.000	8
Brasil	232 000	8
Rússia	157 000	5
USA	125 000	4
Ubequistão	125 000	4
Total	3 340 000	-

3.2.3 Dados físicos, químicos e isotópicos

O urânio é um elemento radioativo natural pertencente à série dos actinídeos. Entre os elementos naturais, é o que apresenta a maior densidade, 1,7 vez maior do que a do Pb e 1,4 vez maior que a do Hg . Ele é maleável, dúctil e levemente paramagnético. Na forma pura ele apresenta uma coloração cinza-metálico. Algumas de suas propriedades são apresentadas na tabela 7⁵⁴.

Tabela 7 Propriedades do elemento urânio

Propriedade	Valor
Número atômico	92
Símbolo	U
Peso atômico (g/mol)	238,028 91 (3)
Ponto de fusão (°C)	1 135
Ponto de ebulição (°C)	4 131
Densidade (g/cm ³)	18,9
Valências	4, 5, 6

O urânio possui um total de dezesseis isótopos, todos radioativos. As abundâncias dos seus três isótopos naturais são apresentadas na tabela 8⁵⁵.

Tabela 8 Abundância dos isótopos naturais do urânio

Isótopo	Massa atômica (u.m.a.)	Fração molar (%)	Fração mássica (%)
²³⁴ U	234,040 9447 (22)	0,005 4 (5)	0,0053
²³⁵ U	235,043 9222 (21)	0,720 4 (6)	0,711
²³⁸ U	238,050 7835 (22)	99,27 (10)	99,284

Entre os isótopos artificiais dois são particularmente importantes. O ²³³U é um isótopo físsil, podendo ser utilizado como combustível nuclear ou como traçador nas análises de espectrometria de massas por diluição isotópica (IDMS), método selecionado nos laboratórios nucleares quando se necessita determinar com grande confiabilidade a concentração de urânio em uma amostra.

O isótopo ²³⁶U é produzido nos reatores por meio da reação ²³⁵U (n γ) ²³⁶U, permanecendo como indicador inequívoco de que um dado material foi irradiado.

Os isótopos ²³⁵U e ²³⁸U são os geradores de duas séries de decaimento cujos núclídeos finais são o ²⁰⁷Pb e o ²⁰⁶Pb respectivamente. Ambos emitem radiação alfa. O ²³⁴U é um dos produtos de decaimento da série do ²³⁸U. Os dados de radioatividade para o urânio são apresentados na tabela 9⁵⁴.

Tabela 9 Tempo de meia-vida e atividade específica dos isótopos do urânio

Isótopo	Tempo de meia-vida (anos)	Atividade específica (Bq/g)
²³⁴ U	244 500	231,3
²³⁵ U	7,038 x 10 ⁸	80 011
²³⁸ U	4,468 x 10 ⁹	12 445

3.2.4 Compostos do urânio

O urânio metálico é um forte agente redutor, formando compostos com muitos elementos. No estado sólido, ele forma compostos muito bem conhecidos, nos quais a valência é (III), (IV), (V) ou (VI). Em soluções aquosas, a valência é (IV) ou (VI), sendo esta última a forma mais estável, na qual existe o íon urânio (UO_2)⁺². O urânio (VI) também se separa de soluções alcalinas na forma de diuranato (U_2O_7)⁻² ou uranato (UO_4)²⁻. O íon urânio é responsável pela coloração típica amarelo-esverdeada fluorescente. Este efeito é muito forte quando o íon encontra-se no estado cristalino, porém, fraco quando o íon está em solução aquosa⁵⁶.

Os óxidos de urânio mais utilizados no âmbito da espectrometria de massas são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 Óxidos de urânio

Composto	Coloração
U_3O_8	Preto ou verde oliva
UO_2	Preto ou cinza escuro
UO_3	Vermelho ou laranja
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	Amarelo

O urânio forma também os diversos fluoretos apresentados na tabela 11.

O UF_6 é o composto utilizado na etapa do enriquecimento isotópico por ser o único fluoreto do urânio estável a temperatura ambiente. Além disso, as suas propriedades físicas o tornam muito conveniente para os processos dentro da indústria nuclear, já que ele pode ser manuseado na forma gasosa durante a etapa de enriquecimento, na forma líquida durante as operações de amostragem e na forma sólida para o armazenamento⁵⁷.

Tabela 11 Fluoretos de urânio

Composto	Coloração
UF ₃	Preto ou violeta escuro
UF ₄	Verde
U ₂ F ₉	Preto
U ₄ F ₁₇	Preto
UF ₅	Branco
UF ₆	Incolor

O UF₆ é um composto incolor, inflamável, inerte em meio seco, sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil, reagindo com a água para formar fluoreto de hidrogênio (HF) e fluoreto de urânio (UO₂F₂). Ele reage vagorosamente com a maioria dos metais e ligas (Fe, Co, Cr e Al) para formar fluoretos metálicos não voláteis, que acabam por formar depósitos sobre as superfícies. Os metais Ni, Pt e suas ligas são muito resistentes ao UF₆, mesmo no caso de temperaturas ao redor de 100 °C. Resinas sintéticas de fluorcarbono como o PTFE (politetrafluoretileno), PFA (polifluor alcoxi etileno), popularmente conhecidos com Teflon, são muito resistentes ao UF₆. Algumas propriedades do UF₆ são apresentadas na tabela 12⁵⁸.

Tabela 12 Propriedades do UF₆

Propriedade	Valor
Peso molecular (g/mol)	352,07
Pressão de vapor (Pa) a 20 °C	10 670
Ponto de sublimação (°C) a 101 350 Pa	56,4
Ponto triplo (°C) a 151 600 Pa	64,02
Ponto de ebulição (°C)	4 131
Densidade (g/cm ³) a 20,7 °C	5,09
Pressão crítica (Pa)	45,6·10 ⁵

3.2.5 Ciclo do combustível nuclear

O ciclo do combustível nuclear engloba todas as atividades que concorrem para a produção da energia nuclear, com o envolvimento de aspectos técnicos, econômicos, de segurança física e operacional e de proteção ambiental⁵⁹.

A etapa inicial do ciclo do combustível nuclear é a mineração, seguida pela moagem, concentração, refino, conversão, enriquecimento, reconversão, fabricação do elemento combustível, geração de eletricidade, reprocessamento, gerenciamento e armazenamento dos rejeitos, descontaminação, e finalmente descomissionamento das instalações que processaram materiais nucleares^{60, 61}. Este encadeamento de atividades é apresentado na figura 8.

O elemento urânio é submetido a sucessivas etapas de transformação física, química e isotópica no ciclo do combustível nuclear. Estas etapas são tão complexas e sofisticadas que é necessário um período de cerca de vinte anos para que o urânio obtido na mineração seja armazenado adequadamente após o reprocessamento final⁶².

O enriquecimento isotópico do urânio é considerado como um das mais importantes etapas do ciclo do combustível nuclear devido a sua complexidade tecnológica e ao seu valor econômico agregado. Esta grande complexidade tecnológica advém do fato de que os isótopos apresentam propriedades químicas e físicas muito semelhantes, o que torna sua separação uma tarefa muito difícil⁶³.

A necessidade de produzir urânio enriquecido no único isótopo físsil (^{235}U), motivou o desenvolvimento de diversos processos de separação: difusão gasosa, eletromagnético, laser, difusão térmica, jato centrífugo, aerodinâmico e ultracentrifugação. Desde os anos sessenta, instalações de enriquecimento isotópico que utilizam estes processos vem competindo entre si com base em sua confiabilidade industrial, eficiência técnica e rentabilidade econômica⁶⁴.

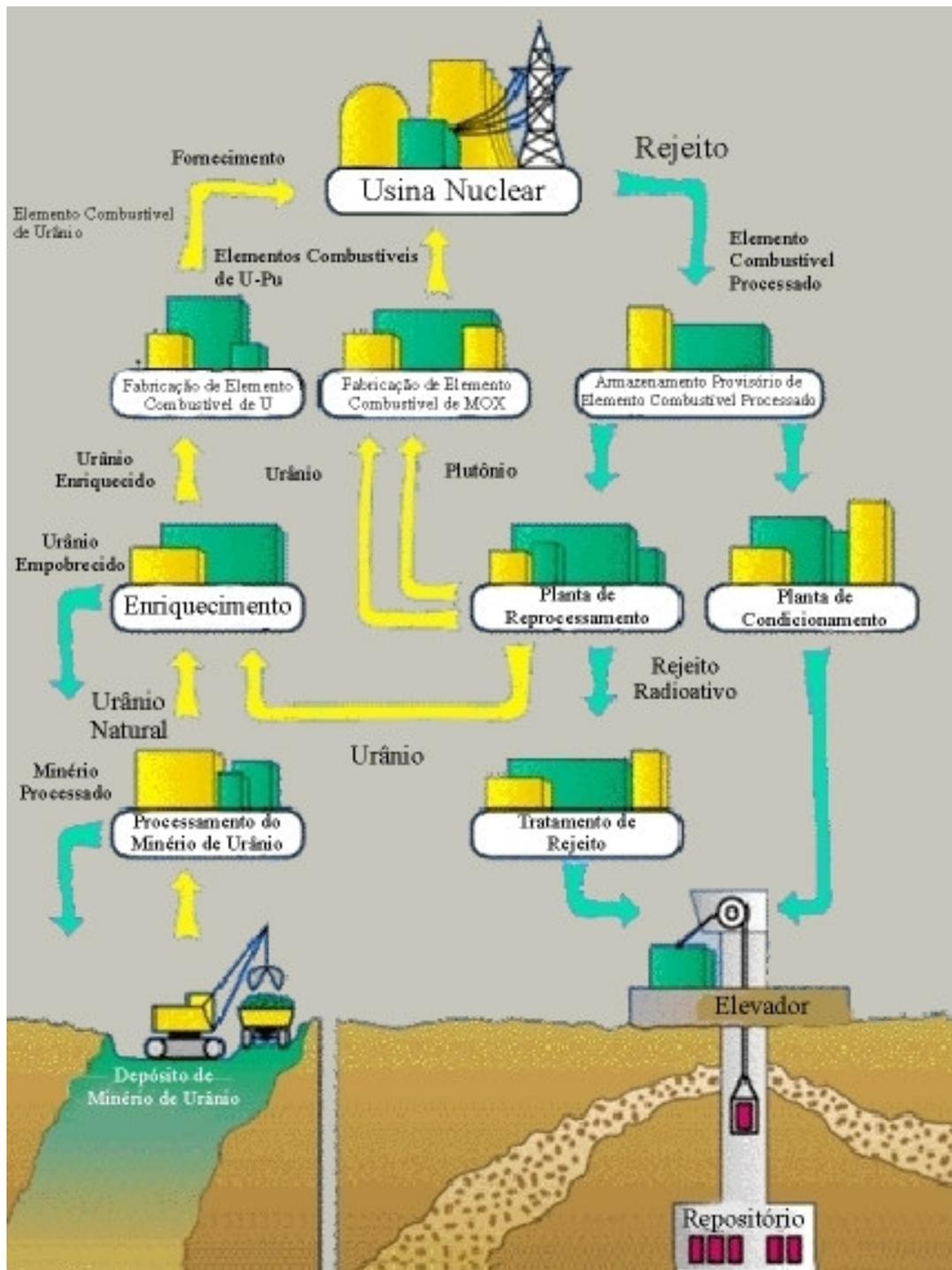


Figura 8 Ciclo do combustível nuclear

Porém, dentre estes diversos processos de separação citados acima, somente quatro foram utilizados em instalações para produção de urânio enriquecido em larga escala. Os outros permaneceram em escalas de pesquisa ou de demonstração ⁶⁵.

O primeiro processo a ser utilizado foi a separação eletromagnética, também conhecido como “Calutron”, utilizado na instalação de Oak Ridge (Tennessee, EUA), construída somente para enriquecer parte do urânio utilizado na primeira bomba atômica.

A separação eletromagnética baseia-se no bombardeamento de tetracloreto de urânio (UCl_4) na forma sólida por um feixe de elétrons. Os íons de urânio resultantes são acelerados e encaminhados a um campo magnético que ira provocar a separação dos isótopos do urânio de acordo com a sua relação massa-carga (m/e). O fato deste processo permitir um fator de separação muito pequeno, além de requerer uma grande quantidade de energia para manter o campo magnético, o torna altamente anti-econômico. Por essas razões ele foi abandonado logo após o término da segunda guerra mundial.

A difusão gasosa foi o processo de separação utilizado na planta K-25 em Oak Ridge, onde também se enriqueceu parte do urânio utilizado na primeira bomba atômica. No período de sua construção, essa instalação foi a maior unidade industrial do mundo.

O processo consiste no bombeamento de UF_6 na forma gasosa em direção a membranas que permitem a separação isotópica. O elevado consumo de energia elétrica dos compressores tem sido a principal razão de sua crescente perda de competitividade econômica em face do processo da ultracentrifugação. Mesmo assim, ela ainda é responsável por 36 % da produção mundial de urânio enriquecido.

A ultracentrifugação é o processo de separação de maior eficiência técnica e rentabilidade econômica nos dias de hoje, sendo responsável por 64 % da produção mundial de urânio enriquecido.

Este processo consiste na introdução do UF_6 no cilindro interno de uma ultracentrífuga, mantida em alto vácuo pela ação de bombas moleculares. O cilindro gira em altíssima velocidade, forçando a separação entre os isótopos mais leves e mais pesados do urânio, que são recolhidos nos coletores superior e inferior respectivamente. Nos modelos antigos de ultracentrífugas, o cilindro apoiava-se em mancais mecânicos; porém, nos modelos mais modernos ele apoia-se em mancais magnéticos como indica a figura 9⁶⁶.

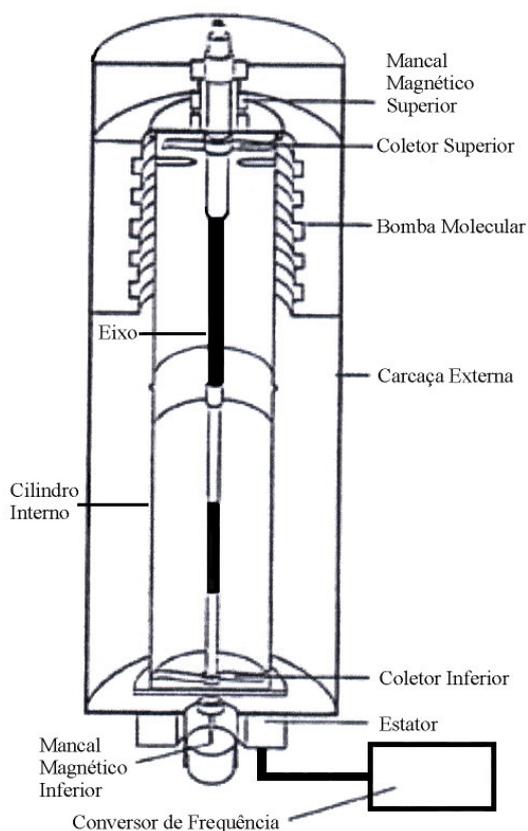


Figura 9 Esquema de uma ultracentrífuga

O processo aerodinâmico, que engloba os processos do jato centrífugo e helicon, baseia-se no bombeamento do UF_6 em direção a um bocal de separação curvo, onde ocorre a separação isotópica do urânio. Este processo também é anti-econômico, devido a grande quantidade de energia consumida nos compressores, ao grande volume de gás refrigerante necessário à refrigeração dos compressores e ao elevado custo da fabricação e manutenção dos bocais de separação.

Embora utilizem diferentes princípios físicos, todos estes processos apresentam em comum um elemento de separação básica, que recebe uma corrente de alimentação contendo uma certa composição isotópica e o separa em duas frações, uma enriquecida e a outra empobrecida no isótopo de interesse, como pode ser visto na figura 10.

A corrente de alimentação é caracterizada por meio de duas variáveis, a vazão molar (L) e a composição isotópica (N); a corrente enriquecida, pela vazão (L') e pela composição isotópica (N') e a corrente empobrecida, pela vazão (L'') e composição isotópica (N''), de forma que $N' > N$ e $N'' < N$ como indica a figura 10.

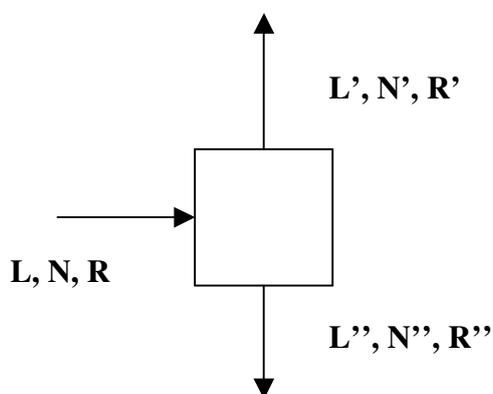


Figura 10 Elemento de separação básica

Como os elementos de separação somente são capazes de produzir uma alteração muito pequena na composição isotópica do urânio, é necessário agrupá-los em um estágio de separação, onde todas as frações produzidas pelos diversos elementos são iguais. A ligação ordenada de diversos estágios de separação, como pode ser visto na figura 11, forma uma cascata de separação isotópica, onde a alteração da composição passa a ser realmente significativa.

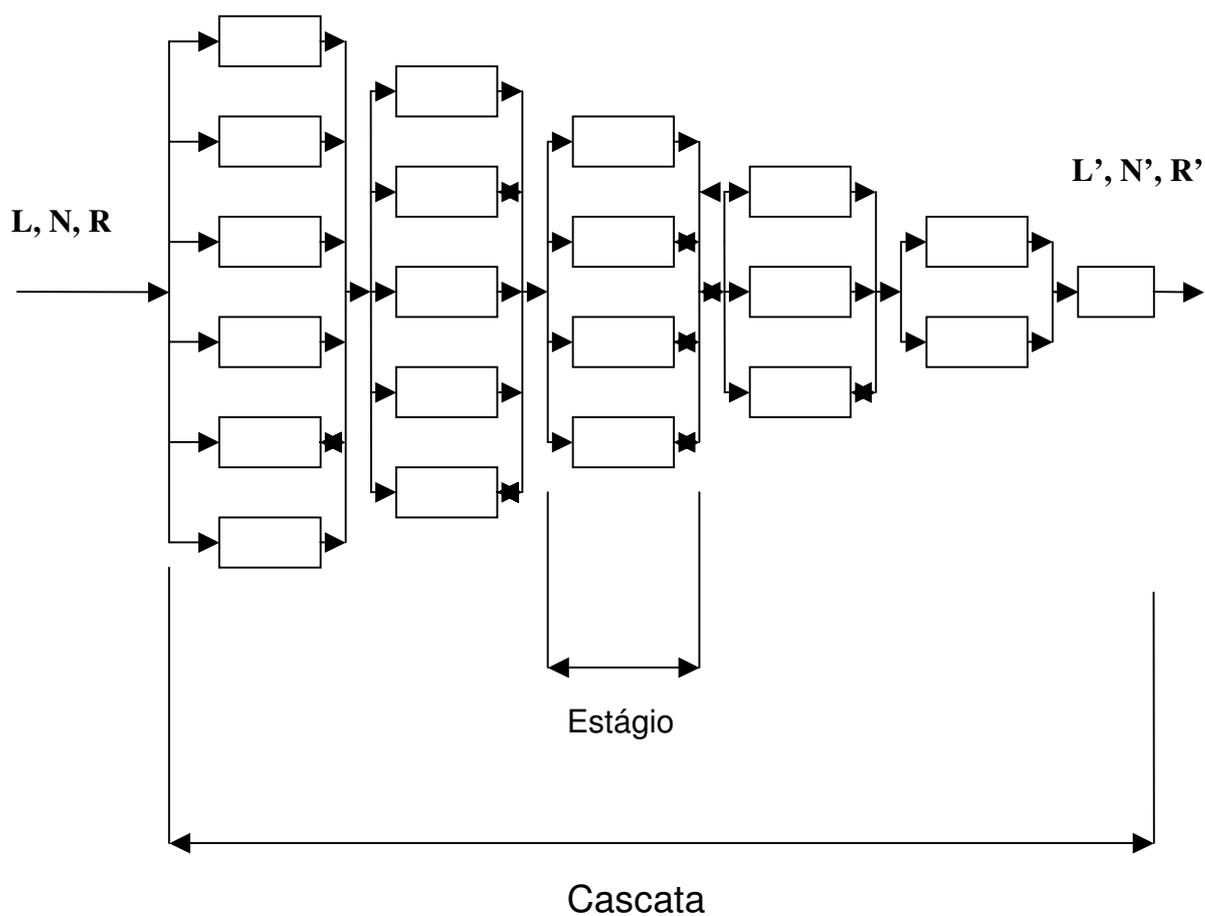


Figura 11 Estágios de uma cascata de separação isotópica

Os processos de enriquecimento isotópicos utilizados em instalações comerciais e suas respectivas capacidades de produção são apresentados na tabela 13^{65, 67}.

Não é demais recordar que as instalações de enriquecimento isotópico construídas do Brasil se encontram em escala de pesquisa ou de demonstração, não tendo sido ainda atingido a escala de produção comercial.

Tabela 13 Plantas comerciais de enriquecimento de urânio

Processo	Pais	Localização	Capacidade (SWU/ano)
Difusão gasosa	China	Lanzhou	900
	Estados Unidos	Oak Ridge, Paducah	11 300
	França	George Besse I, Tricastin	10 800
Ultracentrifugação	Alemanha	Gronau	1 462
	China	Lanzhou	500
	China	Hanzhong, Shaanxi	500
	Holanda	Almelo	1 950
	Inglaterra	Capenhurst	2 437
	India	Ratthalli, Mysore	3
	Japão	Rokkasho	1 050
	Paquistão	Kahuta	5
	Rússia	Novouralsk, Ekaterinburg	7 000
	Rússia	Seversk	4 000
	Rússia	Zelenogorsk	3 000
Rússia	Angarsk	1 000	

SWU = Unidades de trabalho separativo

3.2.6 Requisitos isotópicos para o combustível nuclear

A comunidade científica, agências regulatórias governamentais e a indústria nuclear desenvolveram uma série de normas técnicas estabelecendo requisitos químicos, físicos, e isotópicos para os materiais de interesse do ciclo do combustível nuclear. Esta bem sucedida aliança faz com que a comunidade nuclear seja uma das mais bem organizadas comunidades científicas do mundo.

Uma das mais prestigiosas sociedades, a “American Society for Testing Materials (ASTM)”⁶⁸ publica anualmente um conjunto de normas técnicas descrevendo diversos métodos relacionados ao urânio. Em que pese a variação existente nas faixas de razão isotópica descritas nessas normas⁶⁹, pode-se dizer

que os valores típicos para a precisão e exatidão dos resultados de medidas de razão isotópica são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 Valores de precisão e exatidão para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo as normas ASTM

Normas ASTM	Material	Precisão	Exatidão
		%	%
C 1413-99	UO ₂	0,05	0,01
C 761-01	UF ₆	0,04 – 0,10	0,04 – 0,10
C 698-98	(U, Pu)O ₂	0,05 – 1,0	0,03 – 0,07

Os valores apresentados na tabela acima não estão expressos de acordo com as recomendações da norma ISO-GUM²⁰, que é a mais atualizada norma técnica para expressão da incerteza de medição.

Ainda assim, é possível converter os valores reportados na tabela 14 para os termos que a norma ISO-GUM define como incerteza padrão combinada (u_c) e incerteza de medição expandida (U), valores são apresentados na tabela 15.

Tabela 15 Valores calculados da incerteza para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo as normas ASTM

Normas ASTM	Material	u_c	U
		%	%
		$k = 1$	$k = 2$
C 1413-99	UO ₂	0,05	0,10
C 761-01	UF ₆	0,10	0,20
C 698-98	(U, Pu)O ₂	0,25	0,50

É também importante registrar os requisitos estabelecidos por tradicionais fabricantes de combustível nuclear como a Siemens AG (Lingen, Alemanha)⁷⁰ e ABB Atom (Hamburgo, Alemanha)⁷¹. Da mesma forma que a ASTM, estes

fabricantes ainda não se adequaram a nova maneira de expressar as incertezas de medição.

Assim, os valores de precisão e exatidão para medidas de razão isotópica são apresentados na tabela 16 e os valores de incerteza padrão combinada (u_c) e incerteza expandida (U), na tabela 17.

Tabela 16 Valores de precisão e exatidão para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo fabricantes de combustível nuclear

Fabricante	Material	Precisão	Exatidão
		%	%
ABB Atom	UO ₂	0,03	0,03
Siemens	UO ₂	0,03	0,03

Tabela 17 Valores calculados da incerteza para medidas de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ segundo fabricantes de combustível nuclear

Fabricante	Material	u_c	U
		%	%
		$k = 1$	$k = 2$
ABB Atom	UO ₂	0,04	0,08
Siemens	UO ₂	0,04	0,08

3.2.7 Requisitos isotópicos do sistema de salvaguardas nucleares

A eficiência do sistema de salvaguardas de materiais nucleares depende da qualidade das medidas experimentais realizadas nas instalações nucleares e nos laboratórios analíticos da IAEA.

Com o intuito de ajudar na melhoria global do sistema de salvaguardas, um documento descrevendo um inovador conceito de metas de incerteza de medição para cada método de análise foi preparada pela ESARDA em 1979⁷².

O novo conceito e as metas de incerteza propostas ganharam grande aceitação, a ponto dessa abordagem ter sido adotada pela IAEA em 1993⁷³.

A meta de incerteza é definida como a incerteza de medição a ser considerada na avaliação da confiabilidade de uma técnica analítica empregada em salvaguardas de material nuclear. Esse conceito é muito importante para o analista na medida em que propõe uma meta a ser atingida nas medições experimentais do dia a dia.

A versão atualizada desse documento, “International Target Values 2000 for Measurement Uncertainties in Safeguarding Nuclear Materials (ITV 2000)”⁴³, apresenta metas para os dois componentes da incerteza padrão: aleatória $u(r)$ e sistemática $u(s)$.

Os requisitos expressos para a norma ITV 2000 para as medidas da abundância de ^{235}U realizadas pelas técnicas de GSMS e TIMS são apresentadas na tabela 18.

Tabela 18 Requisitos para as incerteza aleatória $u(r)$ e sistemática $u(s)$ para a medição da abundância do ^{235}U na norma ITV 2000

Método	Material	Incerteza padrão (%)	
		$u(r)$	$u(s)$
GSMS	UF ₆ empobrecido-natural	0,1	0,1
	UF ₆ levemente enriquecido	0,05	0,05
	UF ₆ altamente enriquecido	0,02	0,02
TIMS	U empobrecido	0,5	0,5
	U	0,2	0,2
	U levemente enriquecido	0,1	0,1
	U altamente enriquecido	0,05	0,05

Este documento não foi redigido de forma totalmente coerente com a filosofia e a terminologia empregada na norma ISO-GUM. Termos como

“componentes aleatório $u(r)$ e sistemático $u(s)$ ” da incerteza ainda aparecem no ITV 2000, prática que é evitada na norma ISO-GUM.

De qualquer forma, o ITV 2000 afirma que a combinação dos dois componentes da incerteza resulta em um valor equivalente a incerteza padrão (u_s), tal como ela é definida pela ISO-GUM. Assim, tomando-se os dados da tabela 18 foi possível calcular a incerteza padrão combinada (u_c) e a incerteza expandida (U), como pode ser visto na tabela 19.

Tabela 19 Requisitos para a incerteza padrão combinada (u_c) e incerteza expandida (U) para a medição da abundância do ^{235}U na norma ITV 2000

Método	Material	Incerteza (%)	
		u_c	U
		$k = 1$	$k = 2$
GSMS	UF ₆ empobrecido-natural	0,14	0,28
	UF ₆ levemente enriquecido	0,07	0,14
	UF ₆ altamente enriquecido	0,03	0,06
TIMS	U empobrecido	0,71	1,41
	U	0,28	0,57
	U levemente enriquecido	0,14	0,28
	U altamente enriquecido	0,07	0,14

Ainda não existem normas técnicas com requisitos de incerteza de medição para as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ no sistema de salvaguardas porque essas estas razões sempre foram consideradas de importância secundária em face à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Entretanto, com o crescente desenvolvimento das técnicas para análise de amostras ambientais, água, solo ou vegetação, colhidas ao redor de instalações nucleares, as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ passaram a ser fonte de valiosas informações sobre o regime de funcionamento dessas instalações. Dessa forma, quanto menor a incerteza de medição dessas razões, maior é a confiabilidade do resultado obtido em uma amostra real.

O sistema de salvaguardas requer que os laboratórios analíticos nucleares demonstrem sua capacidade em atingir as metas de incerteza listadas nas tabelas 18 e 19, o que é realizado por meio da participação em programas de intercomparação de resultados, como o Safeguards Measurement Evaluation Program (SMEP)^{74, 75}, organizado pelo NBL (Chicago, IL, Estados Unidos da América), Programme D'Evaluation de la Qualité du Resultat D'Analyse dans L'Industrie Nucleaire (EQRAIN)^{76, 77}, organizado pelo CETAMA (Bagnols-sur-Ceze, França) e o Regular European Interlaboratory Measurement Evaluation Programme (REIMEP)⁷⁸ e o Nuclear Signatures Interlaboratory Measurement Evaluation Programme (NUSIMEP)⁷⁹ organizados pelo IRMM (Geel, Belgium).

Todos estes programas são extremamente úteis para o analista e para o sistema de salvaguardas. Porém, não pode se deixar de observar diferenças significativas na compreensão e na aplicação dos conceitos metrológicos, o que resulta em uma forma organizativa diferente para cada um desses programas.

Os programas do NBL e do CETAMA ainda estão determinados pela mentalidade pré ISO-GUM, onde se avalia a qualidade de um método analítico somente pela repetição dos resultados por ele produzidos. Em muitos casos esses programas não informam nem mesmo os valores de referência e suas incertezas para as amostras utilizadas no programa.

Já os programas do IRMM, por estarem de acordo com a filosofia e com as recomendações da norma ISO-GUM, não requerem a repetição das medições para avaliar o método analítico.

O critério de valor utilizado para julgar a qualidade das medições é o grau de equivalência entre os resultados. Compara-se o valor certificado da amostra preparada no IRMM com o resultado do laboratório participante, levando-se em conta as respectivas incertezas de medição expandidas. O valor certificado da amostra é sempre produzido por um método primário de medição, o que demonstra a rastreabilidade ao SI.

3.3 A espectrometria de massas

3.3.1 Aspectos históricos

Os pesos atômicos dos elementos químicos são quantidades fundamentais na química analítica porque eles permitem relacionar a massa (m) com a quantidade de uma matéria (n). Eles servem como referência básica para o comércio de materiais porque esta atividade envolve transações de quantidade de matéria.

A determinação do peso atômico de um elemento que possui diversos isótopos requer o conhecimento de duas quantidades de entrada: a massa atômica e a abundância absoluta de cada isótopo. A técnica analítica mais confiável para medir essas quantidades é a espectrometria de massas, que substituiu o método químico estequiométrico largamente utilizado no passado⁸⁰.

A obtenção de valores de peso atômicos exatos e precisos é também importante porque permite uma determinação mais confiável de outras constantes fundamentais para a ciência como a constante universal dos gases (R), a constante de Faraday (F) e o número de Avogadro (N_A)⁸¹.

Pode-se definir sinteticamente o espectrômetro de massas como um instrumento que tem recursos para produzir, acelerar, transmitir, separar, coletar e medir íons, de tal forma que a razão das correntes iônicas medidas é proporcional à fração molar dos isótopos da amostra.

A espectrometria de massas teve seu início em 1912 quando John Joseph Thompson (Universidade de Cambridge, Inglaterra) introduziu uma amostra do gás neônio em um tubo de raios catódicos.

Thompson observou a existência de duas parábolas, com relação massa-carga (m/e) igual a 20 e 22 respectivamente. A primeira parábola era

intensa e inequivocamente associada aos íons do neônio ($^{20}\text{Ne}^+$); a segunda era tênue e inicialmente não se soube ao certo do que se tratava.

A primeira hipótese levantada era que a parábola era gerada pelo composto NeH_2 . Depois de purificar a amostra e repetir o ensaio, Thompson concluiu que a segunda parábola era devida a um isótopo do neônio ($^{22}\text{Ne}^+$).

Embora a existência dos isótopos já tivesse sido revelada por Frederick Soddy utilizando elementos radioativos, o experimento de Thompson representou a descoberta do primeiro isótopo estável. Por esse motivo Thompson, que já havia sido agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1906, foi considerado o pai da espectrometria de massas⁸².

A continuidade do trabalho de Thompson ocorreu por meio de seu assistente Francis Willian Aston, que utilizando sistemas de vácuo mais eficientes, confirmou os estudos anteriores e descobriu o terceiro isótopo do néon ($^{21}\text{Ne}^+$).

Aston otimizou o sistema de colimação de íons utilizado por Thompson e acrescentou um engenhoso mecanismo para focalizar o feixe iônico, dando a esse instrumento o nome de espectrógrafo de massa. Tendo dedicado toda a sua vida à construção de espectrógrafos, Aston descobriu 212 dos 287 isótopos naturais. Ele também mediu a massa dos isótopos com uma precisão em torno de 0,1 % e determinou a sua abundância isotópica, o que permitiu o cálculo do peso atômico de muitos elementos químicos.

A apurada intuição científica de Aston permitiu que ele observasse que os isótopos não apresentam um valor de massa integral como se pensava até então, mas eram caracterizados por um “defeito de massa”, denominado por ele como “fração de empacotamento”.

O monumental trabalho de desenvolvimento instrumental realizado por Aston foi merecidamente reconhecido através da outorga do prêmio Nobel de Química em 1922⁸³.

Nesse mesmo período, Arthur Jeffrey Dempster (Universidade de Chicago, EUA) também trabalhava com raios positivos, com a diferença de que estes eram produzidos por sais depositados em filamentos aquecidos ou pelo bombardeamento de elétrons emitidos por filamentos metálicos.

Em 1920 Dempster determinou com grande exatidão a abundância isotópica dos elementos Mg e K; logo em seguida, a abundância dos elementos Li, Ca, e Zn. Por último, em 1935, determinou a abundância de Pt e Ir ⁸².

Enquanto que Aston concentrou-se prioritariamente na determinação da massa dos isótopos, Dempster dedicou-se na medição da abundância dos isótopos. Na verdade, a diferença de enfoque entre os dois cientistas era devido a diferente concepção dos instrumentos que eles utilizavam. O instrumento de Aston focalizava a velocidade dos íons ao passo que o de Dempster focalizava a sua energia.

Dempster construiu em 1929 o primeiro instrumento com dupla focalização dos íons, arranjo que consiste em um analisador eletrostático de 90° seguido por um analisador magnético de 180°, permitindo um altíssimo poder de separação dos íons.

Nesse tipo de instrumento, o ponto focal dos íons que saem do analisador eletrostático coincide exatamente com o ponto focal dos íons que entram no analisador magnético. O primeiro analisador focaliza todos os íons com a mesma energia cinética e o segundo os separa de acordo com a relação massa-carga ⁸³.

O princípio da focalização iônica dupla foi posteriormente aperfeiçoado por Brainbridge e Jordan em 1936. No mesmo ano, Mattauch e Herzog introduziram o sistema óptico iônico, que permitiu a obtenção de um foco perfeito sobre a chapa fotográfica do detector ⁸³.

Até aos anos quarenta, as medidas da massa dos isótopos eram feitas medindo-se a distância entre as linhas registradas sobre chapas fotográficas. Alfred Otto Carl Nier (Universidade de Minnesota, EUA) revolucionou essa

metodologia ao propor a utilização de um dispositivo elétrico, de forma a eliminar erros sistemáticos obtidos.

Paralelamente, Nier propôs a utilização de um sistema com dois coletores de íons para a medição simultânea de duas correntes iônicas, o que permitiu uma melhoria significativa na precisão de medição da razão isotópica.

Mais tarde, ele e Johnson propuseram um sistema de separação de íons composto por analisador eletrostático de 90° e analisador magnético de 60° , atualmente conhecido por “sistema óptico com geometria Nier-Johnson”, base de todos os modelos de espectrômetros de alta resolução atualmente em uso⁸⁴.

Nier revolucionou profundamente os rumos da espectrometria de massas. Ele desenvolveu o método da mistura sintética de isótopos enriquecidos de argônio (^{36}Ar e ^{40}Ar), necessário para realizar a primeira medição absoluta da abundância isotópica desse elemento, descobriu quatro novos isótopos (^{36}S , ^{46}Ca , ^{48}Ca e ^{184}Os), demonstrou a grande variação existente na composição isotópica do chumbo, enriqueceu isótopos de carbono para uso em estudos biológicos e médicos e assentou as bases para o desenvolvimento da técnica da geocronologia, ciência que permite medir a idade de materiais terrestres⁸⁴.

Uma das maiores realizações de Nier foi a separação entre os isótopos de ^{235}U e ^{238}U utilizando um espectrômetro de massas com fonte de gás (GSMS). A realização deste experimento em 1940 permitiu o estabelecimento da natureza físsil do ^{235}U , passo decisivo para o sucesso do Projeto Manhattan⁸⁵.

A identificação dos isótopos do urânio foi realizada por Dempster em 1935; porém, o seu espectrógrafo não possuía resolução suficiente para determinar as abundâncias isotópicas. Foi Nier quem conseguiu pela primeira vez determinar esses valores, obtendo resultados incrivelmente bons se comparados com aqueles atualmente recomendados pela IUPAC⁵⁵ e apresentados na tabela 20.

Tabela 20 Valores de razão isotópica do urânio determinados por Nier e recomendados atualmente pela IUPAC

Razão isotópica	Valores de Nier	Valores atuais da IUPAC	Diferença (%)
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,0072	0,007 204 (6)	0,06
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,000 059	0,000 054 (5)	9,26

Uma outra grande demonstração da intuição científica de Nier foi a proposta do estabelecimento do ^{12}C como unidade para a escala de massa atômica, terminando com o infundável desacordo científico entre químicos e físicos, que propunham a adoção do oxigênio elementar (O) e do isótopo ^{16}O respectivamente.

A proposta original de Nier foi aceita pela “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) e pela “International Union of Pure and Applied Physics” (IUPAP), que aceitaram unificar as duas escalas em 1959 e 1960 respectivamente ⁸⁰.

Aproveitando os seus conhecimentos de espectrometria de massas, Nier também projetou e construiu um detector de vazamentos para sistemas de vácuo utilizando o hélio como gás de teste. Esse instrumento foi muito importante para detectar as falhas na integridade do sistema de tubulações da famosa usina de enriquecimento isotópico de urânio K-25 em Oak-Ridge ^{84, 85}.

Entre os outros tantos desenvolvimentos originais no campo da espectrometria, merece destaque o analisador quadrupolo proposto por Wolfgang Paul, pesquisador que foi agraciado com o prêmio Nobel em 1989.

Esse dispositivo consiste em quatro barras metálicas cilíndricas que são montadas equidistantes ao eixo. Tensões DC e RF são aplicadas em cada par de barras, de forma tal que somente íons que possuem uma certa relação massa-carga (m/e) conseguem atravessar todo o percurso entre as barras. Ao variar a tensão, os íons são selecionados seqüencialmente para atravessar o percurso, o que permite a separação e posterior identificação dos componentes da amostra ⁸⁶.

Espectrômetros de massa com analisador quadrupolo possuem alta sensibilidade e rapidez na seleção das massas, mas não possuem a mesma resolução e sensibilidade de abundância que os espectrômetros com analisador magnético.

Por serem compactos, simples e flexíveis, os analisadores quadrupolos podem ser montados com os mais diferentes sistemas de introdução de amostras como o cromatógrafo a gás (GC QMS), cromatógrafo líquido (LC QMS), fonte de plasma induzido (ICP QMS) ou descarga luminescente (GD QMS). Esta grande versatilidade permitiu que eles pudessem ser utilizados na análise de substâncias de interesse das mais diversas áreas de tecnológicas⁸⁷.

3.3.2 Técnicas avançadas de espectrometria de massas

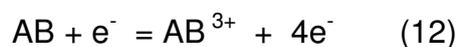
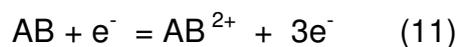
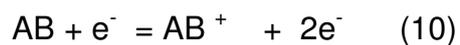
O fato dos materiais de referência isotópicos darem consistência a cadeia metrológica implica na necessidade de que eles possuam valores de razões isotópicas não somente exatos e precisos, mas que também estejam associados a baixos valores de incertezas de medição.

Para atingir este objetivo, é necessário utilizar técnicas avançadas de espectrometria de massas conjuntamente com os mais recentes desenvolvimentos na área de instrumentação e métodos de análise. Em vista disto, selecionou-se as seguintes técnicas para este programa científico:

3.3.2.1 Espectrometria de massas com fonte de gás

A técnica da espectrometria de massas por impacto de elétrons ou com fonte de gás (GSMS) consiste na introdução de uma amostra gasosa em regime de fluxo molecular em uma câmara de ionização mantida em vácuo¹².

As moléculas do gás são ionizadas ao serem bombardeadas por um feixe de elétrons emitidos por um filamento metálico⁸⁸. Íons simples, duplos ou triplos são formados neste processo, como mostram as reações abaixo:



O processo de ionização pode ser descrito quantitativamente por meio da equação abaixo:

$$i = J \cdot l \cdot i_e \cdot p \quad (13)$$

onde,

i = corrente iônica (mA)

J = constante de ionização ($\text{mA} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$)

l = comprimento do feixe iônico (mm)

i_e = largura do feixe iônico (mm)

p = pressão na câmara de ionização (Pa)

O esquema do processo de ionização da amostra gasosa por impacto de elétrons pode ser visto na figura 12.

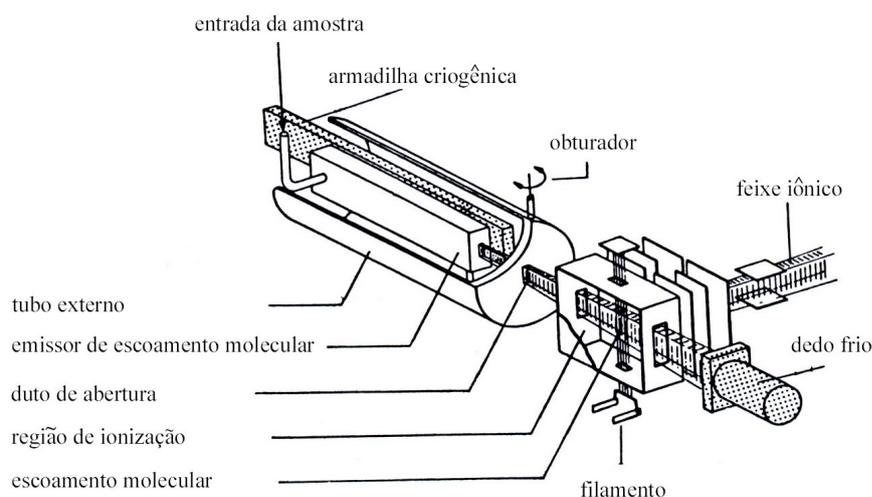


Figura 12 Processo de ionização da amostra por impacto de elétrons

O processo de ionização do UF_6 resulta na produção vários íons para cada isótopo do urânio. Para o isótopo ^{235}U são produzidos os seguintes íons: $^{235}\text{UF}_6^+$, $^{235}\text{UF}_5^+$, $^{235}\text{UF}_4^+$, $^{235}\text{UF}_3^+$, $^{235}\text{UF}_2^+$, $^{235}\text{UF}^+$, $^{235}\text{U}^+$, $^{235}\text{UF}_4^{2+}$, $^{235}\text{UF}_3^{2+}$, $^{235}\text{UF}_2^{2+}$, $^{235}\text{UF}^{2+}$ e $^{235}\text{U}^{2+}$.

A figura 13 mostra o espectro de massas do UF_6 obtido em um espectrômetro com analisador quadrupolo. Pode-se observar os diversos íons formados para os isotopos ^{235}U e ^{238}U na faixa de 300 a 350 daltons (m/e).

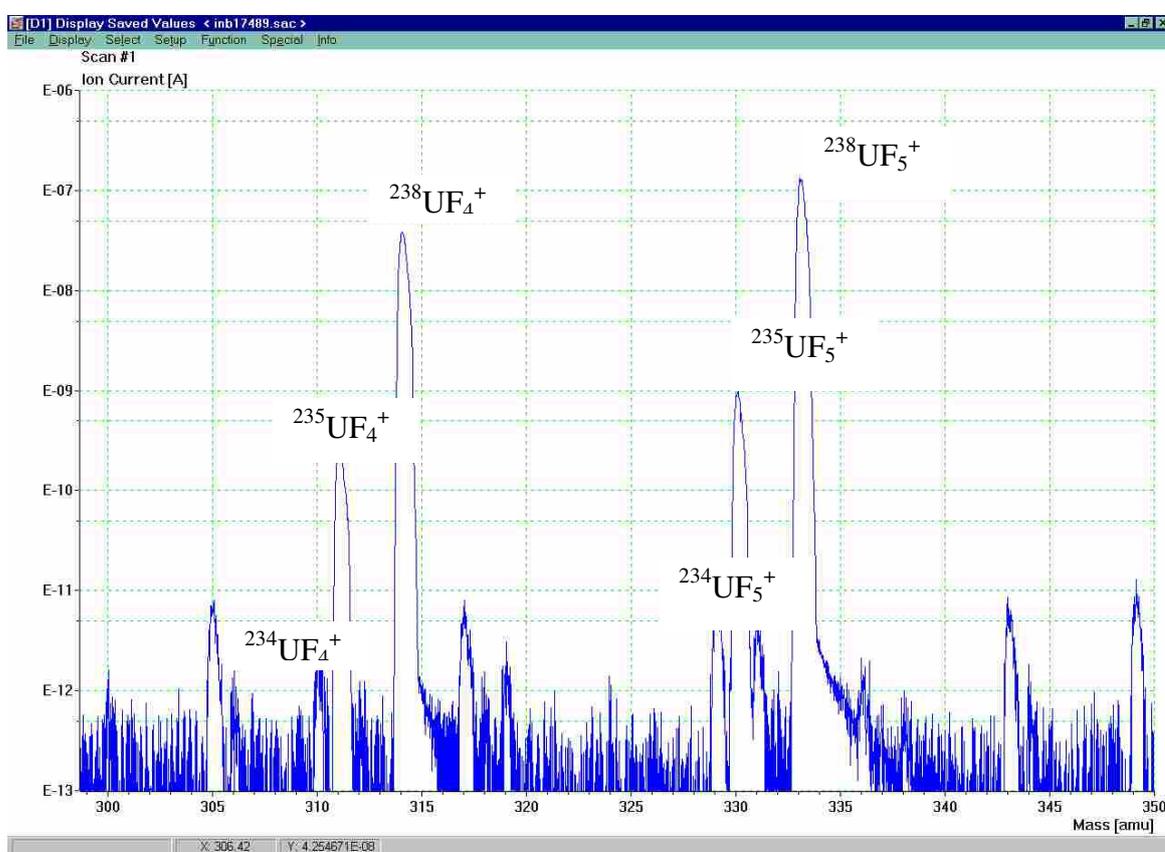


Figura 13 Fragmentos de ionização da molécula do UF_6

Embora haja um grande numero de picos formados para a molécula do UF_6 , somente é necessário focalizar e medir os picos que apresentam maior intensidade de sinal, neste caso o $^{235}\text{UF}_5^+$ e o $^{238}\text{UF}_5^+$, com valores de massa iguais a 330 e 333 daltons respectivamente.

O feixe iônico gerado é acelerado e focalizado ainda dentro da câmara de ionização. Em seguida, ele é extraído e transmitido para a região do analisador magnético, onde os íons são separados de acordo com a sua relação massa-carga.

Os feixes iônicos resultantes são independentemente transmitidos para um sistema duplo de coletores, do tipo copo de Faraday, como é apresentado esquematicamente na figura 14.

Após terem sido coletadas, as correntes iônicas resultantes são amplificadas e medidas em um eletrômetro.

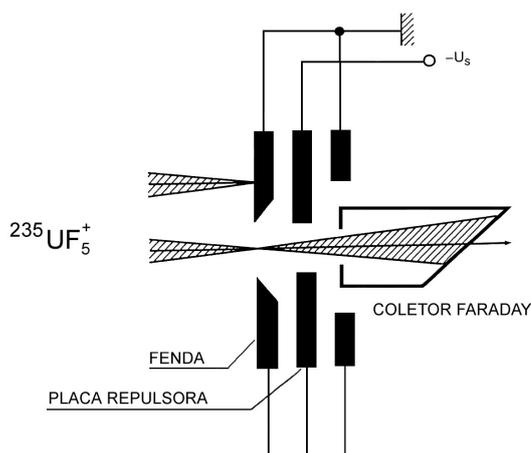


Figura 14 Esquema do coletor de íons do tipo copo de Faraday

O esquema geral de espectrômetro de massas por impacto de elétrons (GSMS) é apresentado na figura 15.

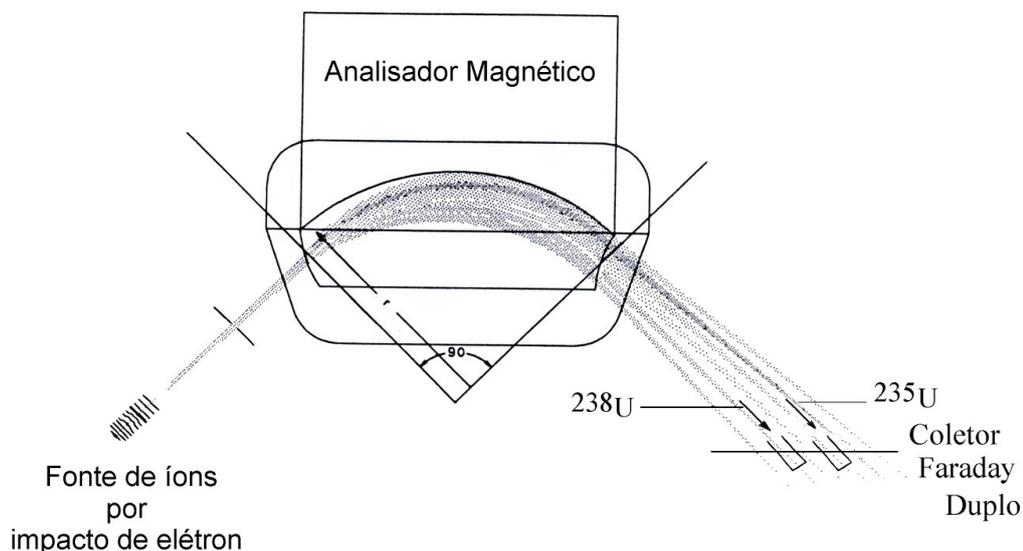


Figura 15 Esquema de um espectrômetro de massas por impacto de elétrons

3.3.2.2 Espectrometria de massas por termoionização

A técnica da espectrometria de massas por termoionização (TIMS) consiste na geração de íons através da evaporação controlada de uma amostra de nitrato de urânio depositada sobre um filamento de rênio aquecido por meio da passagem de uma corrente elétrica ¹².

As espécies evaporadas encontram-se principalmente nas formas de UO e UO_2 , porque estes óxidos são mais voláteis que o urânio metálico. Em seguida, um feixe de elétrons emitido por um segundo filamento metálico, colocado em paralelo com relação ao primeiro filamento, ioniza estas espécies produzindo o íon U^+ . O esquema do processo de ionização por termoionização ⁸⁸ utilizando a técnica do filamento duplo é apresentado na figura 16.

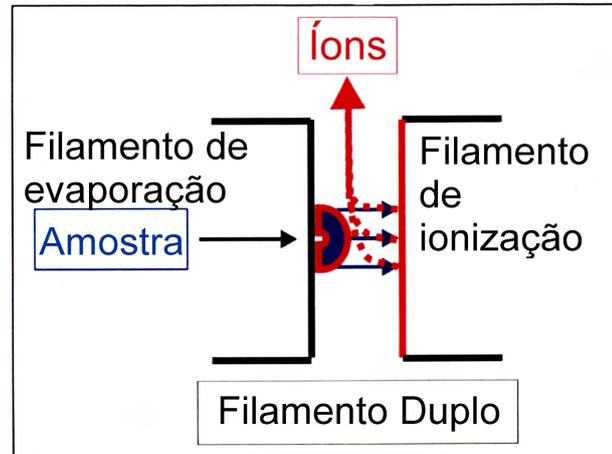


Figura 16 Processo de ionização da amostra por termoionização

O processo de evaporação da amostra é descrito matematicamente pela equação de Langmuir-Saha, apresentada na equação 14.

$$\beta^+ = N^+ / (N^0 + N^+) = [1 + (\gamma_+ / \gamma_0) \varepsilon \xi \pi [(I - \Omega) / \kappa T]^{-1}]^{-1} \quad (14)$$

onde,

β^+ = grau de ionização

N^+ = número de íons positivos produzidos

N^0 = número de átomos

γ_+ = fator estatístico do estado iônico

γ_0 = fator estatístico do estado atômico

I = potencial primário de ionização do urânio

Ω = função de trabalho de elétrons para o material do filamento (J)

k = constante de Boltzman (J.K⁻¹)

T = temperatura absoluta (K)

Os íons U^+ gerados são extraídos da região da fonte de íons, focalizados, separados em um analisador magnético e coletados preferencialmente em um sistema de multicoletores do tipo copo de Faraday, como mostra a figura 17. Um dispositivo multiplicador de elétrons secundários (SEM) está disponível para os casos de baixa intensidade de corrente iônica.

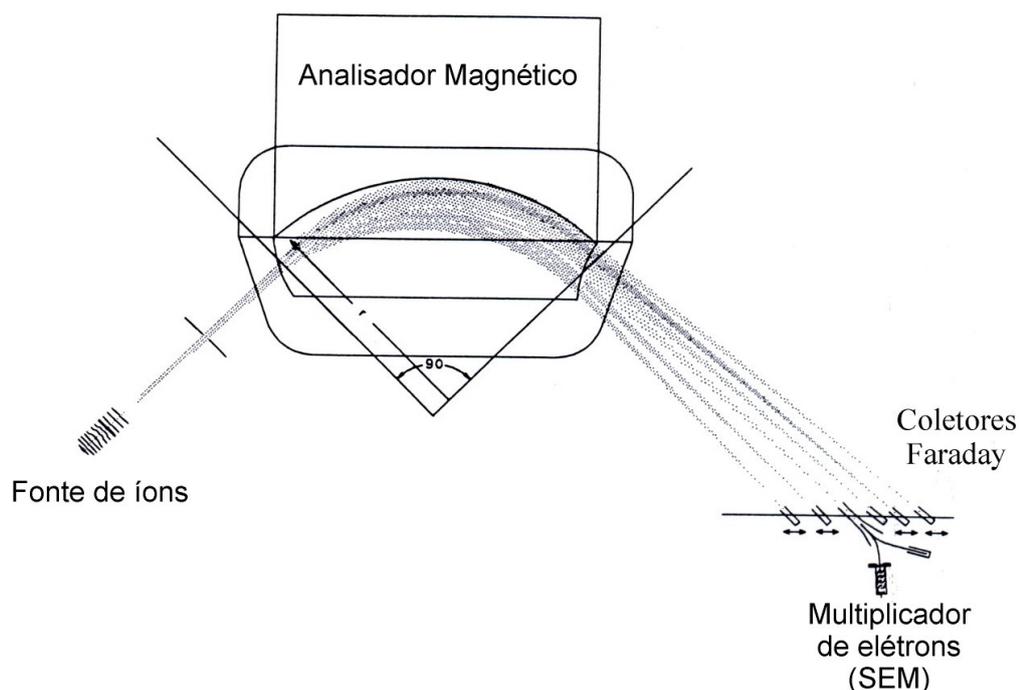


Figura 17 Esquema de um espectrômetro de massas por termoionização

Neste trabalho foram utilizados dois modelos de espectrômetros de massas por termoionização. A primeira parte do trabalho, voltada para medição da razão $n(^{235}U)/n(^{238}U)$, foi realizada utilizando o modelo MAT 262 fabricado por Finnigan (Bremen, Alemanha). A segunda parte, voltada principalmente para a medição nas razões $n(^{234}U)/n(^{238}U)$ e $n(^{236}U)/n(^{238}U)$, foi realizada utilizando o modelo Triton fabricado por Thermo Electron (Bremen, Alemanha).

A diferença entre estes dois instrumentos reside nos valores de sensibilidade de abundância, resolução, faixa de sinal de operação, estabilidade de medição e número de filamentos disponíveis no carrossel do instrumento.

3.3.2.3 Espectrometria de massas com fonte de plasma induzido

A técnica da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) consiste no uso de uma fonte de plasma para gerar os íons que serão focalizados, separados, transmitidos e medidos de acordo com as técnicas usuais de espectrometria de massas^{12, 13}.

O plasma é gás altamente ionizado, que contém o mesmo número de íons e elétrons, além de átomos neutros e moléculas. Ele é gerado a partir do escoamento em pressão atmosférica de um gás condutor, geralmente argônio, através de um campo magnético induzido por uma bobina que envolve o tubo no interior do qual o gás escoa. Ele é sustentado pela energia gerada por uma fonte de radio-freqüência (usualmente 27 ou 40 MHz), operando em uma potência de cerca de 1 300 W.

As elevadas temperaturas existentes no interior do plasma permitem que a grande maioria dos elementos possa ser facilmente ionizada, resultando principalmente em íons primários (M^+), mas também em íons secundários (M^{++}) e óxidos (MO^+)⁸⁸. A figura 18 mostra o perfil de temperaturas existente no plasma.

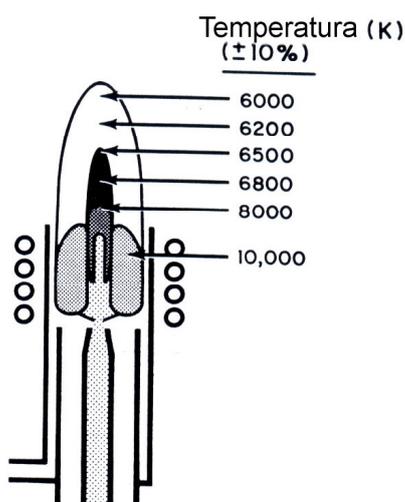


Figura 18 Perfil de temperaturas no interior do plasma

Uma solução de nitrato de urânio é introduzida no instrumento, sendo vaporizada ao passar por um nebulizador microconcêntrico. O vapor de água é retirado na câmara de nebulização e o urânio é atomizado e ionizado no interior do plasma.

Os íons positivos produzidos são atraídos por um sistema eletrostático e transportados por diferença de pressão para o interior da câmara do instrumento, onde são focalizados, separados de acordo com a relação massa-carga (m/e). Por último, eles são transmitidos para um sistema de detecção de íons.

Neste trabalho foram utilizados dois modelos de espectrômetros de massas com fonte de plasma induzido. A primeira parte do trabalho, visando a medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, foi realizada utilizando um ICP QMS, modelo Elan 6 000, fabricado por Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA) como mostra a figura 19. A segunda parte, visando a medição das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, foi realizada utilizando um espectrômetro de massas MC ICPMS, modelo Nu Plasma fabricado por Nu Instruments (Wrexham, North Wales, UK), como mostra a figura 20.

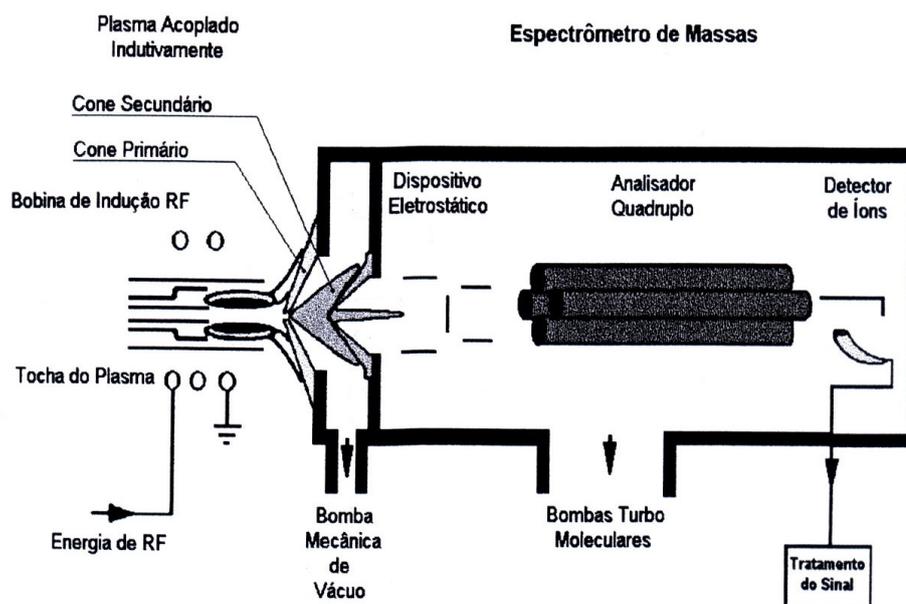


Figura 19 Esquema de um espectrômetro de massas com fonte de plasma, analisador quadrupolo e multiplicador de elétrons (ICP QMS)

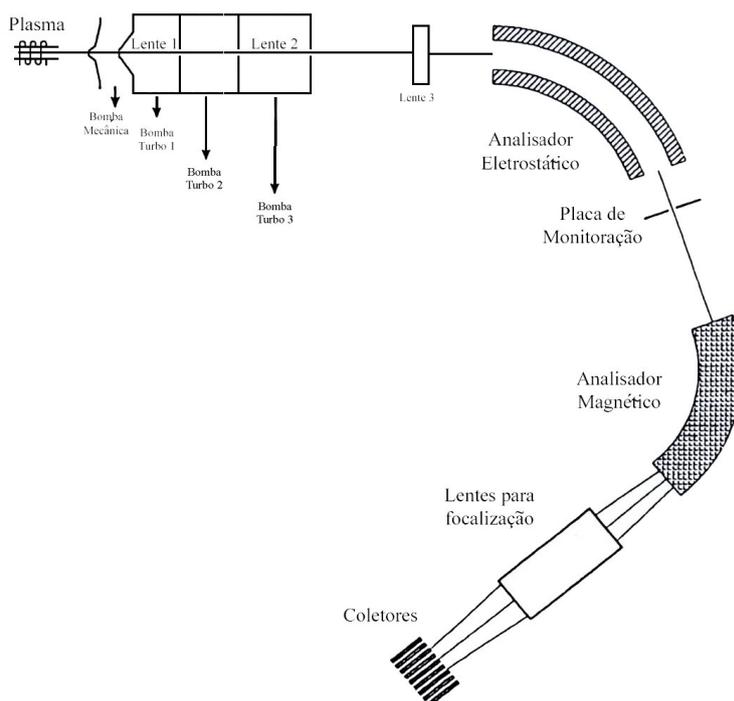


Figura 20 Esquema de um espectrômetro de massas com fonte de plasma, analisador magnético e multicoletores Faraday (MC ICP MS)

O sistema de detecção de íons do ICP QMS utiliza um dispositivo multiplicador de elétrons secundários (SEM), do tipo dinodo discreto, como mostra o esquema apresentado na figura 21.

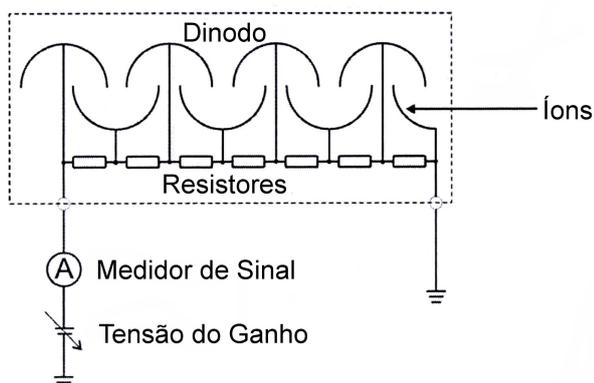


Figura 21 Multiplicador de elétrons secundários do tipo dinodo discreto

Uma diferença de tensão é aplicada nas extremidades do dispositivo. Quando um íon chega nas proximidades do detector, ele é atraído por ação de forças eletrostáticas e atinge a primeira parede interna do dispositivo, gerando elétrons secundários. Estes, por sua vez, atingem outras paredes internas produzindo, por efeito cascata, um número ainda maior de elétrons. Para cada íon incidente são gerados aproximadamente 10^{+8} elétrons no coletor instalado na parte final do dispositivo.

O sistema de detecção de íons do MC ICPMS possui dois dispositivos: um sistema de multicoletores Faraday e um dispositivo SEM. O sistema de multicoletores Faraday permite a medição simultânea de até 8 feixes iônicos, recurso necessário quando se deseja medidas altamente precisas e exatas de razão isotópica em amostras que possuem diversos isótopos como Sn, Ba e Gd.

Com a utilização do sistema de multicoletores, as intensidades dos feixes iônicos podem ser monitoradas simultaneamente, não havendo necessidade de interromper a medição para monitorar um outro feixe, o que implica em perda da precisão de medição. Ele é utilizado quando a corrente iônica encontra-se na faixa de 10^{-7} a 10^{-15} A. Para valores de corrente inferiores a 10^{-15} A é necessário utilizar o dispositivo SEM.

Nos casos de amostras que possuam dois isótopos com abundâncias muito diferentes, de forma que é necessário medir um feixe iônico no coletor Faraday e o outro no SEM, é necessário efetuar a intercalibração desses dois detectores. Esse é o caso típico da medição da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

3.3.3 Modelo matemático para medição da razão isotópica

Se um elemento químico (E) é composto por $n(^1E)$ átomos do isótopo 1, $n(^jE)$ átomos do isótopo j e $n(^iE)$ átomos do isótopo i , pode-se definir a fração molar ou abundância de cada isótopo por meio das seguintes equações:

$$x(^1E) = \frac{n(^1E)}{n(^1E) + \dots + n(^jE) + n(^iE)} = \frac{n(^1E)}{n(E)} \quad (15)$$

$$x(^jE) = \frac{n(^jE)}{n(^1E) + \dots + n(^jE) + n(^iE)} = \frac{n(^jE)}{n(E)} \quad (16)$$

$$x(^iE) = \frac{n(^iE)}{n(^1E) + \dots + n(^jE) + n(^iE)} = \frac{n(^iE)}{n(E)} \quad (17)$$

onde,

$n(^1E)$ = número de moles do isótopo 1

$x(^1E)$ = fração molar do isótopo 1

$n(^jE)$ = número de moles do isótopo j

$x(^jE)$ = fração molar do isótopo j

$n(^iE)$ = número de moles do isótopo i

$x(^iE)$ = fração molar do isótopo i

O peso atômico do elemento é definido como sendo a soma ponderada das massas de seus isótopos, ou seja,

$$A_r(E) = \sum [x(^iE) \cdot A_r(^iE)] \quad (18)$$

onde,

$A_r(E)$ = peso atômico do elemento E

$x(^iE)$ = fração molar do isótopo i

$A_r(^iE)$ = massa atômica do isótopo iE

O peso atômico pode também ser expresso em termos de massa molar do elemento, tal como indica a relação abaixo. Nesse caso ele não é mais adimensional, mas deve ser expresso em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M(E) = \sum [x({}^i E) \cdot M({}^i E)] \quad (19)$$

onde,

$M(E)$ = peso atômico do elemento E em g.mol⁻¹

$x({}^i E)$ = fração molar do isótopo i

$M({}^i E)$ = massa atômica do isótopo ⁱE em g.mol⁻¹

Estas equações baseiam-se em frações molares ou abundâncias; contudo, na prática da espectrometria de massas medem-se razões de abundâncias, ou seja, a razão da abundância de um isótopo i com relação à razão de abundância do isótopo j, como indica a relação abaixo ⁴¹.

$$R_{i/j} = \frac{x({}^i E)}{x({}^j E)} = \frac{n({}^i E)}{n({}^j E)} \quad (20)$$

onde,

$R_{i/j}$ = Razão isotópica i/j

Assim, o peso atômico pode ser escrito com base em quantidades efetivamente medidas, ou seja,

$$A_r(E) = \frac{\sum [A_r({}^i E) \cdot R_{i/j}({}^i E)]}{\sum R_{i/j} \cdot ({}^i E)} \quad (21)$$

Por um outro lado, a fração mássica de cada isótopo é definida da seguinte forma:

$$w({}^1 E) = \frac{[x({}^1 E) \cdot A_r({}^1 E)]}{A_r(E)} \quad (22)$$

$$w({}^j E) = \frac{[x({}^j E) \cdot A_r({}^j E)]}{A_r(E)} \quad (23)$$

$$w({}^iE) = \frac{[x({}^iE) \cdot A_r({}^iE)]}{A_r(E)} \quad (24)$$

onde,

$w({}^1E)$ = fração mássica do isótopo 1

$w({}^jE)$ = fração mássica do isótopo j

$w({}^iE)$ = fração mássica do isótopo i

A tabela 21 apresenta de forma resumida as principais unidades e símbolos que, de acordo com as regras da IUPAC, devem ser utilizados em espectrometria de massas⁸⁹.

Tabela 21 Quantidades, unidades e símbolos em espectrometria de massas

Quantidade	Símbolo	Unidade
Quantidade de matéria	n	mol
Massa molar	M	g/mol
Razão isotópica	R	-
fração molar	x	-
fração mássica	w	-

Como este trabalho tem por objetivo efetuar medições de carácter metrológico, faz-se necessário descrever com rigor as quantidades que estão sendo efetivamente medidas neste processo.

È portanto extremamente necessário explicitar o fato de que um espectrômetro de massas é um instrumento que mede a razão entre dois valores de corrente iônicas. Estas, por sua vez, são proporcionais as abundâncias dos isótopos presentes na amostra⁹⁰.

O modelo matemático deste processo está descrito na equação abaixo.

$$R_{i/j} = \left[\frac{I(iE)}{I(jE)} \right] = K \cdot \left[\frac{n(iE)}{n(E)} \right] \quad (25)$$

Essa mesma equação pode ser interpretada de uma outra forma. O valor de uma quantidade inacessível (a razão entre as frações molares dois isótopos presentes na amostra) pode ser obtido por meio da medição de uma quantidade facilmente acessível ou mensurável (a razão das correntes iônicas dos isótopos), como mostra a equação abaixo.

$$\frac{n(iE)}{n(jE)} = K \cdot \frac{I(iE)}{I(jE)} \quad (26)$$

O fator de proporcionalidade ou fator de correção (K) é então muito importante no processo de medição, devendo ser medido cuidadosamente. Além disso, a sua incerteza de medição deve ser avaliada por meio de procedimentos transparentes e objetivos.

Levando-se em conta estes argumentos, pode-se afirmar que do ponto de vista estritamente metrológico, as diferenças entre as técnicas de espectrometria de massas se resumem aos valores típicos do fator de correção K e suas incertezas de medição combinada (u_c)⁹¹, como pode ser visto na tabela 22.

Tabela 22 Fatores de proporcionalidade (K) e incertezas padrão (u_c) típicas em espectrometria de massas

Técnica	Temperatura (K)	Energia íons (eV)	K	u_c
GSMS			0,995 – 1,000	0,00005 – 0,00003
TIMS	1 ^o Pot ionização	< 1	0,9930 – 1,0000	0,002 0 – 0,0001
ICPMS	8 000	< 5	0,99 – 1,02	0,002 – 0,001
SSMS	50 000	1 000	0,95 – 1,03	0,005 – 0,003
GDMS	5 000	10 - 15	0,98 – 1,02	0,002 – 0,001

3.3.4 Fatores que afetam a medição da razão isotópica

Mesmo que se utilizem as mais avançadas técnicas de espectrometria de massas, pode-se observar que os resultados de razão isotópica obtidos raramente coincidem com o valor real deste mesurando na amostra. Isto ocorre porque o processo de medição nunca é perfeito, isto é, existem diversos fatores que afetam a precisão e a exatidão da medição da razão isotópica .

Os principais fatores que afetam o processo de medição e contribuem para a incerteza da razão isotópica são: instabilidade no feixe iônico, variação na escala de massa, magnitude do sinal de fundo, branco analítico, efeito memória, interferências isobáricas, sensibilidade de abundância, eficiência dos coletores, intercalibração dos coletores Faraday e discriminação de massas ^{12, 14, 16, 17, 81}. Quando o SEM é utilizado, outros fatores adicionais devem ser considerados como o valor do ganho, tempo morto do detector e desvio da linearidade ⁹².

Esses fatores contribuem em maior ou menor escala para o valor da incerteza final, dependendo da técnica que esta sendo utilizada. Contudo, o efeito da discriminação de massas é decididamente o fator responsável pela maior contribuição em todas as técnicas utilizadas.

Devido a dificuldade na compreensão e avaliação destes fatores, a grande maioria dos trabalhos acadêmicos não revela a contribuição dos diversos componentes no valor da incerteza associada aos resultados da medição.

Visto que em espectrometria de massas costuma-se trabalhar com repetição de medidas de razão isotópica, faz necessário definir claramente os conceitos de repetibilidade, reprodutibilidade e exatidão utilizados ¹⁹.

Considere-se o caso em que uma amostra é admitida em um espectrômetro e são efetuadas uma serie de n medidas consecutivas. O resultado da medição é a média aritmética das medidas experimentais obtidas e a repetibilidade ou precisão interna é definida como sendo o desvio padrão

experimental, termo que pode ser expresso em termos percentuais, como indicam as equações 27, 28 e 29.

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} R_i \quad (27)$$

$$s_{\text{int}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (R_i - \bar{R})^2}{n-1} \quad (28)$$

$$RISD = \frac{s_{\text{int}} \times 100}{\bar{R}} \quad (29)$$

onde,

\bar{R} = média aritmética de n medidas experimentais

R_i = razão isotópica experimental

n = número de razões isotópicas medidas

s_{int} = desvio padrão experimental interno

$RISD$ = desvio padrão experimental interno (%)

Quando um número de m alíquotas da amostra são introduzidas no instrumento pode-se executar uma série de m análises independentes em condições de medição diferentes. O resultado da medição é a média aritmética das m medidas experimentais e a reprodutibilidade ou precisão externa é definida como sendo o desvio padrão experimental, como indicado abaixo:

$$\bar{R} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{j=m} R_j \quad (30)$$

$$s_{ext}^2 = \frac{\sum_{j=1}^{j=m} (R_j - \bar{R})^2}{m-1} \quad (31)$$

$$RESD = \frac{s_{ext} \times 100}{\bar{R}} \quad (32)$$

onde,

\bar{R} = média aritmética de m razões experimentais

R_j = razão isotópica media em cada uma das m amostras

m = número de condições experimentais independentes

s_{ext} = desvio padrão experimental externo

$RESD$ = desvio padrão experimental interno (%)

A exatidão de medição, por sua vez, é definida como a concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro do mesurando.

É importante salientar que é prática comum em espectrometria de massas apresentar resultados de precisão interna ou externa como se eles fossem as incertezas de medição dos resultados de razão isotópica. Essa atitude ignora a contribuição de outros componentes na avaliação da incerteza de medição e acaba por gerar um valor subestimado para a incerteza final, dado que os valores de precisão em geral são muito reduzidos.

A conseqüência desta prática aparece na falta de concordância entre os resultados experimentais publicados em muitos trabalhos ou mesmo nos gráficos de programas de intercomparação de resultados.

3.3.5 A análise isotópica do urânio no Brasil

As primeiras análises isotópicas do urânio realizadas no Brasil foram executadas por Jordan e colaboradores em 1966, no contexto das incipientes experiências com enriquecimento isotópico do urânio ⁹³.

O espectrômetro de massas utilizado era composto por uma fonte de íons por impacto de elétrons, analisador magnético e um coletor Faraday. Utilizou-se uma amostra de urânio natural para determinar os valores típicos de repetibilidade (0,12 %), reprodutibilidade (0,27 %) e exatidão (0,5 %) ⁹⁴.

Uma década mais tarde, Moraes ⁹⁵ estudou os parâmetros ideais para a análise isotópica de urânio utilizando um espectrômetro de massas por termoionização composto por analisador magnético, um coletor Faraday e um SEM. Isto permitiu obter valores de repetibilidade igual a 0,7 % para amostras de urânio natural.

Paralelamente, Kusuhara ⁹⁶ otimizou os parâmetros de operação de um espectrômetro de massas por impacto de elétrons composto por analisador quadrupolo e um coletor Faraday, o que possibilitou determinar os valores típicos para a repetibilidade (0,01 %), reprodutibilidade (0,1 %) e exatidão (0,3 %) para amostras de UF₆ natural.

Nesse mesmo período, Kakazu ⁹⁷ otimizou os parâmetros da emissão termiônica do urânio gerada em filamentos simples de rênio. Ele demonstrou que a adição de grafite coloidal a uma amostra de nitrato de urânio depositada no filamento resultava em uma eficiência de ionização da ordem de 100 % para o íon UO⁺. Valendo-se da técnica de diluição isotópica, ele determinou a concentração de traços de urânio em rochas graníticas provenientes dos Estados Unidos da América, obtendo valores de repetibilidade em torno de 1,0 %.

Utilizando o mesmo instrumento, Shihomatsu ⁹⁸ estudou a emissão termiônica do urânio utilizando filamentos de rênio simples e duplos e desenvolveu a técnica da diluição isotópica utilizando como traçadores ²³³U e

^{235}U . Com isso, determinou a concentração de traços de urânio em rochas graníticas, obtendo valores típicos de repetibilidade (0,5 %) e exatidão (1,0 %).

A introdução da técnica de ICPMS na química analítica permitiu a realização de uma série de novos trabalhos nos laboratórios nucleares brasileiros.

Furusawa ⁹⁹, utilizando um espectrômetro de massas composto por analisador magnético e SEM, demonstrou que resultados de razão isotópica com exatidão menor que 0,2 % podem ser obtidos.

Nesse mesmo período, Oliveira Junior ¹⁰⁰ otimizou os parâmetros instrumentais de um espectrômetro de massas composto por analisador quadrupolo e SEM. Isto permitiu a realização de análises da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ com valores típicos de repetibilidade (0,5 %), reprodutibilidade (0,7 %) e exatidão (0,5 %) ¹⁰¹.

Mais tarde, Buchmann ¹⁰² utilizou um espectrômetro de massas composto por analisador magnético e SEM para desenvolver um método que permitiu medir a concentração e as razões isotópicas do urânio em agulhas de pinheiro colhidas das vizinhanças de instalações de enriquecimento isotópico.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação das amostras

As amostras foram submetidas as etapas de processamento indicadas na figura abaixo.

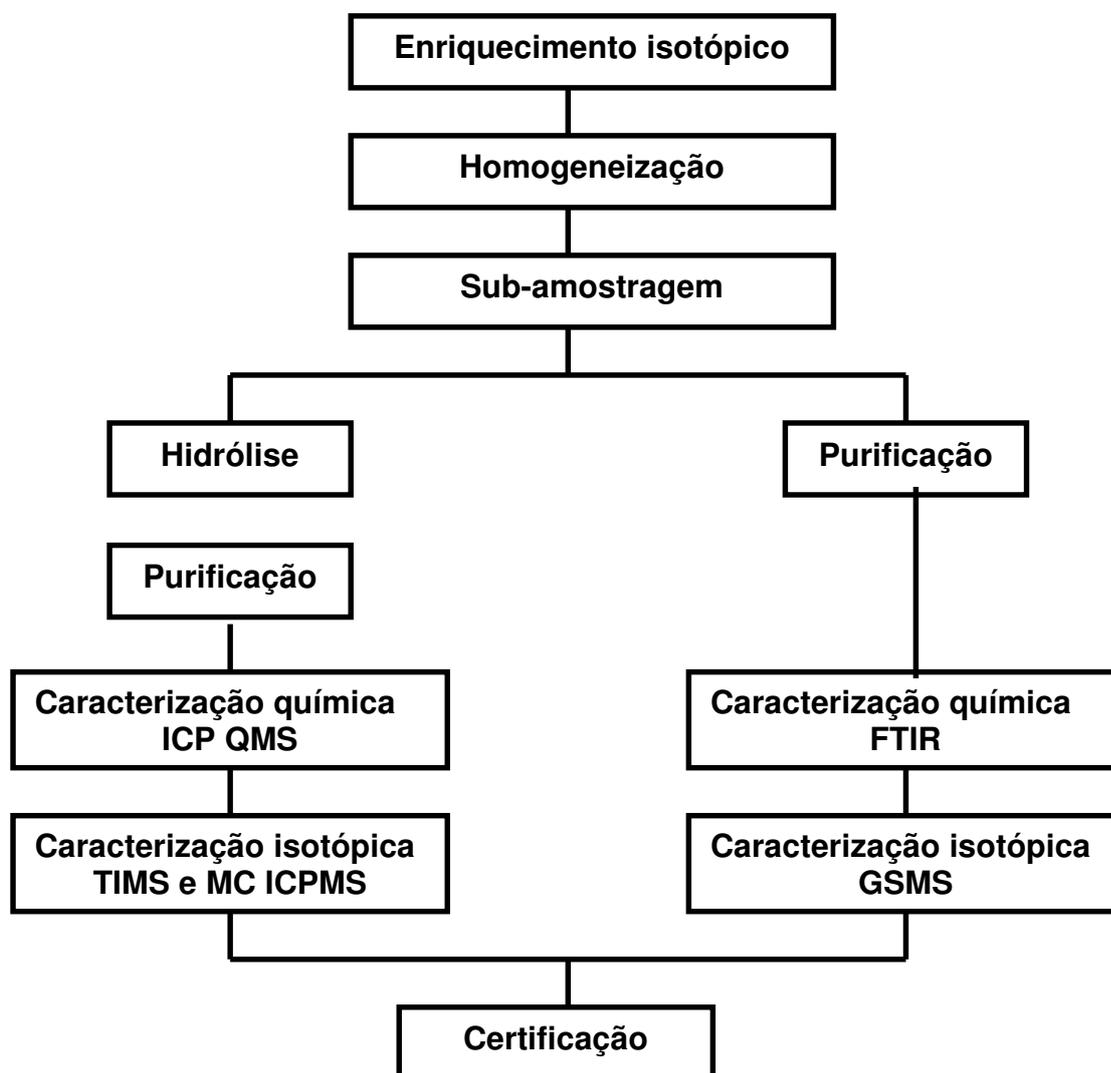


Figura 22 Etapas de processamento das amostras

4.1.1 Produção de amostras de urânio enriquecidas em ^{235}U

Uma instalação de enriquecimento isotópico de urânio no país foi selecionada para produzir quantidades apropriadas de UF_6 para este programa de pesquisa. As vazões e pressões dos estágios internos dessa instalação foram ajustadas para produzir amostras contendo composição isotópica na faixa de 0,5 a 20,0 % de ^{235}U em massa.

4.1.2 Armazenamento das amostras

Ampolas metálicas do tipo 1S ¹⁰³, fabricadas em monel, foram submetidas a um ensaio de estanqueidade em alto vácuo que resultou em uma taxa de vazamentos igual a $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Com isto, espera-se minimizar ao máximo a entrada da umidade do ar atmosférico nas ampolas, o que acarretaria na decomposição do material base armazenado.

As frações de UF_6 produzidas na instalação de enriquecimento foram recolhidas nas ampolas 1S por criogenia. Cada ampola recebeu aproximadamente 300 g de material.

4.1.3 Homogeneização química e isotópica

A homogeneização química e isotópica do UF_6 contido nas ampolas foi obtida em duas etapas. Inicialmente as ampolas foram resfriadas a temperatura de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ por meio de uma mistura de acetona e CO_2 para que os gases leves presentes, especialmente H_2 , N_2 , O_2 e HF se desprendessem e pudessem ser eliminados por bombeamento em alto vácuo.

Em seguida as ampolas foram aquecidas à temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e mantidas sob agitação mecânica. Nessas condições, o UF_6 encontra-se no estado líquido, o que garante uma completa homogeneização química e isotópica.

4.1.4 Sub-amostragem

Uma sub-amostra contendo aproximadamente 3,0 g de UF₆ foi transferida por criogenia de cada ampola 1S para uma ampola metálica do tipo 3S para a realização das análises isotópicas por meio da técnica de GSMS.

4.1.5 Hidrólise das amostras

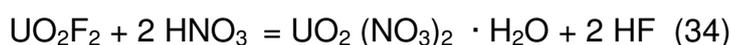
Uma outra sub-amostra contendo aproximadamente 0,5 g de UF₆ foi transferida por criogenia de cada ampola 1S para uma ampola de vidro instalada em um sistema de amostragem e resfriada a temperatura de -196 °C pelo contacto com o nitrogênio líquido.

Em seguida, retirou-se a ampola de vidro e nela se introduziu 30 mL de água desionizada (18 MΩ·cm) para promover a formação de fluoreto de urânio segundo a reação abaixo:



4.1.6 Preparação de trióxido de octaurânio

A solução de fluoreto de urânio foi levada à secura em chapa aquecedora mantida a 60 °C por 12 h para eliminação do HF. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico Suprapur 65% 8M fabricado por Merck (Darmstad, Alemanha) para permitir a formação de nitrato de urânio de acordo com a reação abaixo:



Em seguida, a solução de nitrato de urânio foi colocada em uma mufla à temperatura de 900 °C por 1 h para permitir a formação de trióxido de octaurânio, de acordo com a reação abaixo:



4.1.7 Purificação do trióxido de octaurânio

O U_3O_8 produzido foi pesado, dissolvido pela adição de ácido nítrico Suprapur 65% 8M e purificado por meio da passagem em coluna de troca iônica Dowex 1 x 4, quadratura 100-200, produzida por Dow Chemical (Midland, MI, EUA). A solução de urânio eluída foi levada à secura em chapa aquecedora.

4.1.8 Preparação do nitrato de urânio

O óxido resultante foi novamente dissolvido com ácido nítrico Suprapur 65% 8M resultando em $UO_2(NO_3)_2$. A concentração desta solução foi ajustada para o valor de 5,0 mgU/mL, requisito necessário para a execução da análise isotópica por meio da espectrometria de massas por termoionização (TIMS).

4.2 Estratégia para a caracterização química

A caracterização química do UF_6 processado em instalações de enriquecimento consiste na medição da concentração das impurezas voláteis e das impurezas não voláteis⁶⁹.

4.2.1 Medição das impurezas voláteis

A técnica mais adequada para a determinação de compostos voláteis presentes no UF_6 é a espectrometria no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)⁵⁸, capaz de determinar concentrações na faixa de mg/gU, com uma reprodutibilidade em torno de 5 a 10 %^{104, 105, 106}.

Para realizar esta tarefa utilizou-se o espectrômetro modelo 1750 fabricado por Perkin-Elmer (Norwalk, CT, EUA) acoplado a uma célula de aço inoxidável estanque em alto vácuo, na qual se introduziu a amostra de UF_6 a ser analisada.

A energia radiante emitida pela fonte do instrumento atravessa uma janela óptica de KBr e atinge as moléculas dos gases presentes na célula, as quais absorvem energia na região espectral de 4 200 a 380 cm^{-1} .

O método analítico utilizado na técnica de FTIR consiste na elaboração de misturas controlada do UF₆ e gases puros em diferentes concentrações, de forma a poder obter curvas de calibração que serão depois utilizadas para a medição da concentração das impurezas voláteis em amostras reais de UF₆¹⁰⁷.

Os comprimentos de onda (λ) onde se localizam os picos característicos dos compostos medidos pela técnica de FTIR são apresentados na tabela 23.

Tabela 23 Comprimentos de onda típicos dos compostos medidos

Compostos	Comprimento de onda (λ)
	cm ⁻¹
HF	4 039
CoF₂	1 944
BF₃	1 445
CF₄	1 282
SiF₄	1 029
PF₅	952
SF₆	948
WF₆	710
UF₆	677

4.2.2 Medição das impurezas não voláteis

A técnica mais tradicional para a determinação dos elementos não voláteis presentes no urânio é a espectrometria de emissão óptica (ICP-AES), capaz de determinar concentrações na faixa mg/gU¹⁰⁸.

Entretanto, essa técnica vem sendo paulatinamente substituída pela espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS), capaz de determinar elementos em concentrações na faixa de $\mu\text{g/gU}$, com a vantagem de poder determinar todos os elementos do grupo das terras raras, tarefa para a qual a técnica de ICP-AES não apresenta sensibilidade e resolução adequadas⁶⁹.

Para realizar esta tarefa, utilizou-se um espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido (ICP QMS), modelo PQII, fabricado por Fisions (Winsford, Cheshire, Inglaterra). O método analítico utilizado, conhecido como “matrix matching”, baseia-se da utilização da mesma concentração da matriz de urânio nos padrões de calibração e na amostra ¹⁰⁹.

4.3 Estratégia para a caracterização isotópica

A caracterização isotópica das amostras é o trabalho de medição mais importante neste programa, visto que os mesurandos são exatamente as razões isotópicas $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ que permitem o cálculo da composição isotópica molar e mássica de cada amostra.

O objetivo primordial nesta etapa do trabalho é obter as menores incertezas de medição para as razões isotópicas considerando os recursos laboratoriais, instrumentais e metodológicos disponíveis.

Para atingir esse objetivo, para cada espectrômetro selecionou-se as condições que produzissem as maiores intensidades de sinal nos detectores de íons. E, sempre que possível, utilizou-se os coletores Faraday porque permitem medir a corrente iônica com maior exatidão do que os dispositivos SEM.

Como já foi afirmado, o principal fator que impede a obtenção de medidas de razão isotópica exatas em espectrometria de massas é o fenômeno da discriminação de massas. Por esse motivo, houve grande interesse em entender a origem deste fenômeno, medir a sua magnitude, avaliar a sua incerteza e comparar os resultados produzidos em cada uma das técnicas utilizadas.

A estratégia empregada para obter a caracterização isotópica das amostras pode ser sintetizada da seguinte forma: medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em um material de referência certificado, determinação do fator de discriminação de massas, cálculo do fator de discriminação por unidade de massa, medição das razões isotópicas $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra e cálculo das razões isotópicas corrigidas.

Como para cada técnica de espectrometria de massas existem diversos métodos para medir e corrigir o efeito provocado pela discriminação de massas, faz-se necessário discorrer sobre os métodos que foram utilizados.

4.3.1 Métodos utilizados na técnica de GSMS

Os principais fatores que influenciam as medidas de razão isotópica na técnica de GSMS são apresentados no diagrama de causa-efeito na figura 23.

Os fatores mais importantes entre os listados são o fenômeno da discriminação de massas, o efeito memória e a instabilidade do feixe iônico.

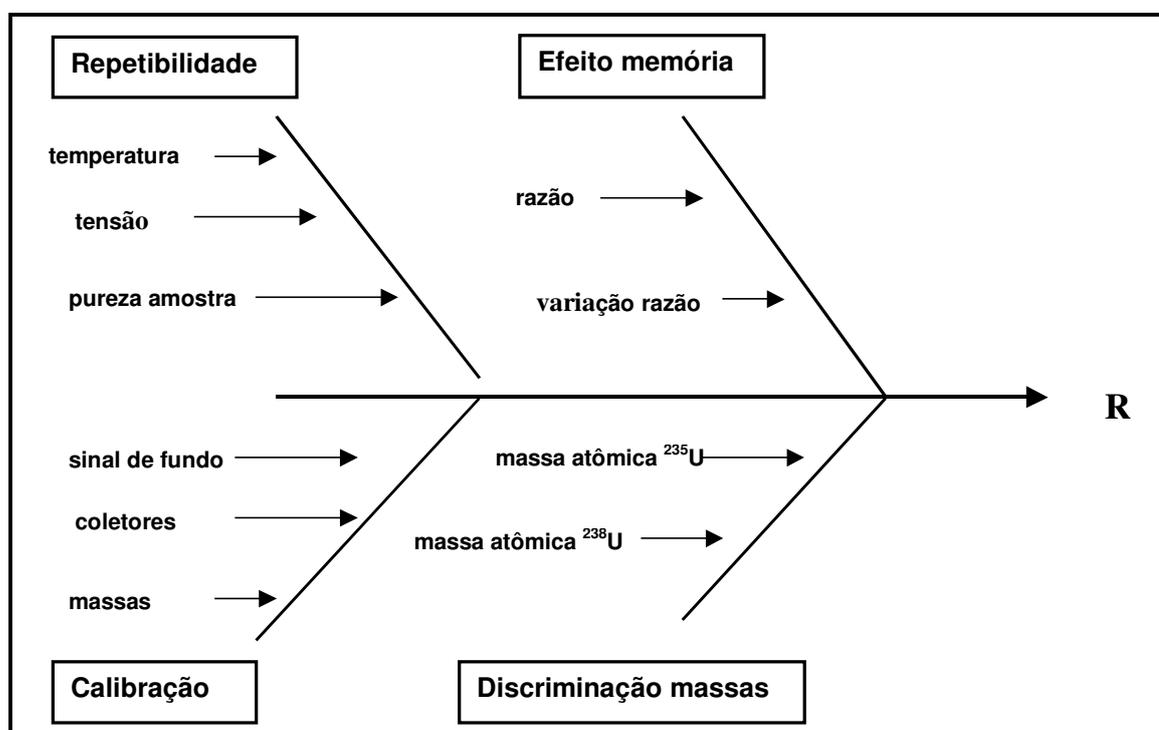


Figura 23 Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de GSMS

A discriminação de massas na técnica de GSMS ocorre de maneira especial no tubo capilar, exatamente no momento em que o gás esco do tanque de amostras do espectrômetro para a fonte de íons¹². A passagem do regime de escoamento viscoso para molecular em uma restrição determina uma discriminação de massas conforme descreve a seguinte equação:

$$\alpha_{GS} = \sqrt{\frac{A_r(^{238}\text{U})}{A_r(^{235}\text{U})}} \quad (36)$$

onde,

α_{GS} = fator de discriminação de massas na técnica de GSMS

$A_r(^{235}\text{U})$ = Massa atômica do isótopo ^{235}U

$A_r(^{238}\text{U})$ = Massa atômica do isótopo ^{238}U

A forma usual de corrigir o efeito da discriminação de massas nesta técnica é através do método do padrão simples ¹¹⁰. Neste método, ampolas contendo a amostra e o material de referência isotópico certificado (MR1) são conectados ao tanque de amostras do espectrômetro, de forma a permitir a execução da seqüência de medições “amostra-MR1-amostra”. O fator de discriminação de massas é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\alpha_1 = \frac{(r_1 + r_3)}{2r_2} \quad (37)$$

onde,

α_1 = fator de discriminação de massas

r_1 = razão isotópica medida na amostra

r_2 = razão isotópica medida no material de referência certificado

r_3 = razão isotópica medida na amostra

Esta seqüência de medições é executada no mínimo 6 vezes, para que se possa obter um fator de correção médio (α_a), como indica a equação abaixo:

$$\alpha_a = \sum_{i=1}^{i=6} \alpha_i \quad (38)$$

onde,

α_a = fator de discriminação de massas médio para GSMS

α_i = fator de discriminação de massas para a análise *i*

O valor da razão corrigida (R_c) é obtido por meio da equação abaixo:

$$R_c = \alpha_a \cdot R_1 \quad (39)$$

onde,

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

R_1 = razão isotópica do material de referência isotópico certificado

A análise dos resultados produzidos por este método revelou que a introdução de amostras sucesivas com valores de razão isotópica muito diferentes entre si acarreta um desvio no valor da razão isotópica corrigida.

Este fenômeno é conhecido como efeito memória, fruto da decomposição do UF_6 e posterior aderência de moléculas de compostos como o UO_2F_2 , UF_5 , U_2F_9 e U_4F_{17} nas paredes internas do espectrômetro^{11,110, 111, 112}. A interação das moléculas destes compostos com moléculas de UF_6 recém introduzidas conduz irremediavelmente a uma distorção no valor da razão isotópica da nova amostra.

O valor do efeito memória (M) em um espectrômetro de massas com fonte de gas (GSMS)¹¹ pode ser determinado utilizando dois materiais de referência isotópicos certificados, como indica a equação abaixo:

$$M = \frac{\frac{R_1}{R_2} - 1}{\frac{r_1}{r_2} - 1} \quad (40)$$

onde,

M = efeito memória

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado MR1

R_2 = razão isotópica do material de referência certificado MR2

r_1 = razão isotópica medida no material de referência certificado MR1

r_2 = razão isotópica medida no material de referência certificado MR2

O valor da razão isotópica pode ser corrigida do efeito memória através da seguinte equação:

$$R_{corr} = M \left(\frac{r_1}{r_2} \right) - (M - 1) \quad (41)$$

onde,

R_{corr} = razão isotópica corrigida do efeito memória

A tentativa de corrigir matematicamente a distorção no valor razão isotópica causada pelo efeito memória nunca foi bem sucedida porque a decomposição do UF_6 e a adsorção de compostos de urânio nas paredes internas do espectrômetro variava muito ao longo do tempo¹¹³.

O modelo apresentado acima também não oferecia bons resultados quando as faixas de razão isotópica utilizadas eram subitamente alteradas. Assim, a solução prática encontrada foi a de restringir o uso dos espectrômetros, utilizando-os somente certas faixas de razões isotópicas do urânio.

Para contornar as dificuldades decorrentes do efeito memória foi desenvolvido o método do padrão duplo, que baseia-se na realização de medições alternadas da razão isotópica $n(^{235}U)/n(^{238}U)$ na amostra e em dois materiais de referência isotópicos certificados¹¹⁴.

O primeiro material de referência (IRM 1) deve apresentar razão isotópica ligeiramente superior ao valor da amostra e o segundo material (IRM 2), um valor ligeiramente inferior. A razão entre as razões molares dos materiais de referência utilizados deve ser menor que 1,3¹¹⁵. A seqüência de medições utilizada é a seguinte: “amostra-MR1-amostra” e “amostra-MR2-amostra”.

A grande vantagem da utilização do método do padrão duplo é que ele, ao trabalhar com razões de razões isotópicas medidas, permite eliminar qualquer erro sistemático presente nas medições experimentais¹¹⁵.

O valor corrigido da razão isotópica (R_c) na amostra é obtido através da interpolação linear dos valores das razões dos dois materiais de referência utilizados, sendo expresso através da seguinte equação³⁶:

$$R_c = \frac{(\alpha_b - \alpha_a)}{\frac{1}{R_1} \cdot (1 - \alpha_a) + \frac{1}{R_2} \cdot (\alpha_b - 1)} \quad (42)$$

onde,

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado MR1

R_2 = razão isotópica do material de referência certificado MR2

α_a = Fator de discriminação de massas médio em relação ao MR1

α_b = Fator de discriminação de massas médio em relação ao MR2

A instabilidade do feixe iônico é um fator que se aplica a todos os espectrômetros de massas sem exceção, variando somente a intensidade com que se apresenta em cada tipo de instrumento. É um fenômeno que se origina na fonte de íons, estando intimamente associado ao próprio mecanismo de geração de íons utilizado. A instabilidade pode ser quantificada através da repetibilidade das medidas de razão isotópica efetuadas¹¹⁶.

Outras fontes de incerteza na técnica de GSMS foram adequadamente controladas, de forma a não apresentarem grande influência nas medições.

A temperatura ambiente (23 ± 1 °C) e a umidade (60 ± 5 %) foram controladas para evitar flutuações indesejáveis nas medidas de corrente iônica.

A tensão e frequência da alimentação elétrica (220 ± 10 V, 50hz), foram controladas por meio de um estabilizador de tensão, permanecendo estáveis durante todo o período de medição experimental.

As amostras de UF₆ introduzidas no espectrômetro foram previamente purificadas, de forma a não permitir que a presença de HF e outros gases voláteis que sabidamente causam distúrbios no processo de medição¹¹⁷.

As ampolas metálicas contendo o UF₆ foram mantidas a temperatura constante de - 25 °C durante processo de medição, o que permitiu manter a pressão de vapor do UF₆ estável.

A calibração de massas e a subtração do sinal de fundo foram efetuadas automaticamente pelo programa operacional no início de cada ciclo de medição, o que não permitiu desvios nos valores medidos de razão isotópica.

A ocorrência de contaminação cruzada entre as amostras processadas foi evitada por meio de medidas como a descontaminação das ampolas metálicas e de qualquer recipiente ou frasco que viesse a ter contacto com as amostras.

A descrição técnica do espectrômetro de massas e o procedimento experimental completo encontram-se no Apêndice.

4.3.2 Métodos utilizados na técnica de TIMS

Os principais fatores que influenciam as medidas de razão isotópica na técnica de TIMS estão apresentados no diagrama de causa-efeito na figura 24.

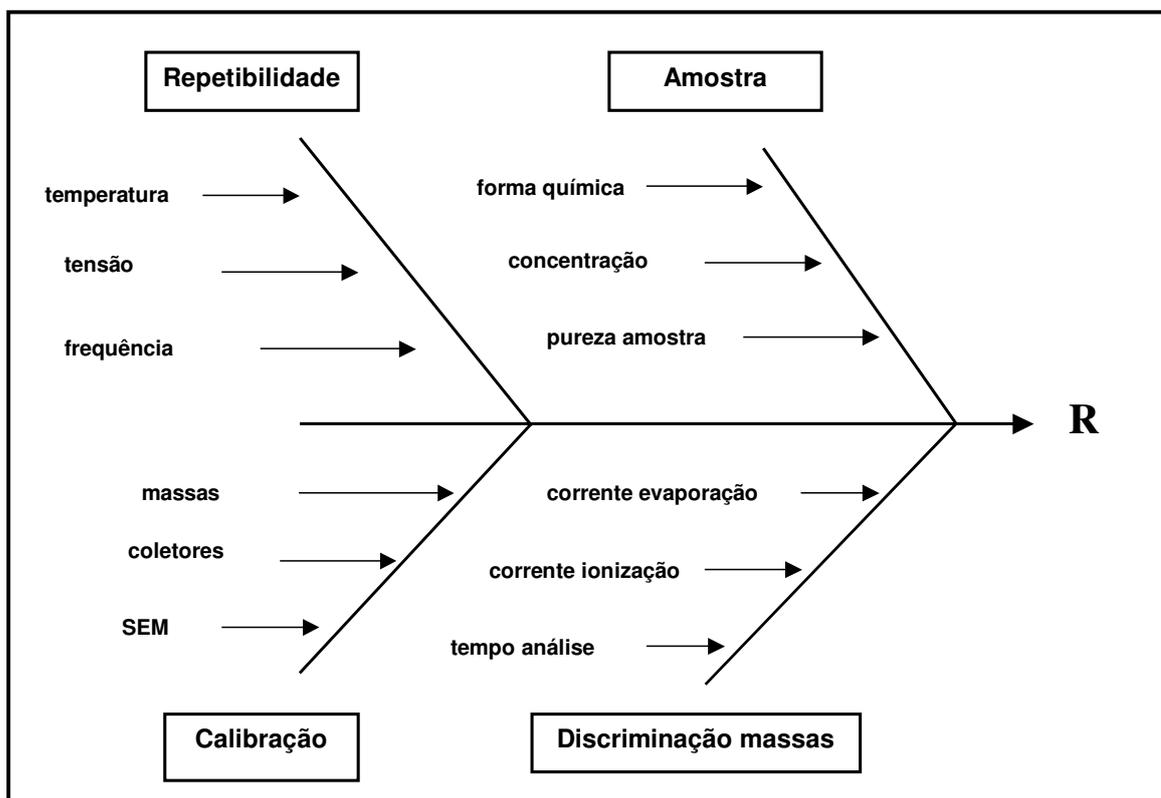


Figura 24 Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de TIMS

Os fatores mais importantes dentre os listados na figura 24 são o fenômeno da discriminação de massas e a instabilidade do feixe iônico.

O fenômeno da discriminação de massas nesta técnica é devido principalmente à evaporação preferencial dos isótopos mais leves da amostra, mas o fenômeno ocorre também durante a extração e a transmissão dos íons ¹¹⁸.

Como é muito difícil medir cada parcela do efeito da discriminação de massas em curso em um instrumento, costuma-se somar todos esses efeitos, de modo a poder definir um único valor para o fator de discriminação.

Existem dois métodos para corrigir o efeito da discriminação de massas na técnica de TIMS: o método tradicional ou clássico e o método da evaporação total da amostra.

O método tradicional baseia-se na medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em uma série de materiais de referência certificados para poder determinar o fator de discriminação de massas (K_1) e sua incerteza¹¹⁸, tal como indicam as equações abaixo:

$$K_1 = \frac{R}{r_1} \quad (43)$$

onde,

K_1 = fator de discriminação de massas

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado

r_1 = razão isotópica medida no material de referência certificado

Na prática, a análise de uma série de materiais de referência certificados permite obter um fator de discriminação médio (K_t), a ser utilizado na correção do valor da razão isotópica da amostra, como indicam as equações abaixo:

$$K_t = \sum_{i=1}^{i=n} K_i / n \quad (44)$$

$$R_c = K_t \cdot r_1 \quad (45)$$

onde,

K_t = fator de discriminação de massas médio para termoionização

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

r_1 = razão isotópica medida na amostra

n = numero de filamentos utilizados

O fator de discriminação por unidade de massa é o termo que expressa a magnitude do fenômeno da discriminação, sendo calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{(K_t - 1)}{\Delta M} \quad (46)$$

onde,

ε = fator de discriminação por unidade de massas

ΔM = diferença de massa entre os isótopos envolvidos na medição

Como no método tradicional a razão isotópica medida diminui constantemente com o decorrer do tempo, a análise é realizada somente em um período limitado do processo de evaporação da amostra. Como consequência, somente uma parte da amostra depositada no filamento é utilizada. É exatamente por esse motivo que é necessário comparar as intensidades de sinal medidas na amostra real com àquelas geradas em um material de referência isotópico.

Para poder reproduzir o mesmo perfil de fracionamento isotópico entre a amostra e o material de referência, todos os parâmetros que afetam a intensidade de sinal (forma química, volume da amostra depositada, material do filamento, procedimento para aquecimento do filamento e tempo de análise) devem ser rigidamente controlados^{119, 120}.

O método da evaporação total da amostra baseia-se no princípio de que se toda a amostra depositada no filamento for evaporada, ionizada e coletada nos detectores, não haveria razão para a existência do fenômeno da discriminação de massas¹²¹. Porém, na prática, um fator de discriminação residual ainda permanece presente nas medições, de modo que as mesmas equações do método anterior ainda devem ser aplicadas¹²².

A correção das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na técnica de TIMS técnica pode ser realizada pelo método externo ou pelo método interno^{12, 118}.

No método externo, o efeito da discriminação de massas é corrigido utilizando os valores das razões $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ dos materiais de referência certificados. Entretanto, essa não é a melhor solução, já que as incertezas dessas razões nos materiais de referência estão entre 5,0 a 10,0 %.

O IRMM vem preparando um conjunto de materiais de referência com incertezas menores para as razões $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$; contudo, até o presente momento, eles ainda não estão disponíveis comercialmente ¹²³.

No método interno, a correção do efeito da discriminação é realizada utilizando o fator de discriminação por unidade de massa obtido durante a medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, como indicam as equações abaixo:

$$K_{4/8} = \varepsilon \cdot \Delta M + 1 \quad (47)$$

$$K_{6/8} = \varepsilon \cdot \Delta M + 1 \quad (48)$$

onde,

$K_{4/8}$ = fator de discriminação de massas para a razão $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

$K_{6/8}$ = fator de discriminação de massas para a razão $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

ΔM = diferença de massa entre os isótopos envolvidos na medição

$$R_{4/8} = K_{4/8} \cdot r_{4/8} \quad (49)$$

$$R_{6/8} = K_{6/8} \cdot r_{6/8} \quad (50)$$

onde,

$r_{4/8}$ = razão isotópica medida $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

$R_{4/8}$ = razão isotópica corrigida $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

$r_{6/8}$ = razão isotópica medida $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

$R_{6/8}$ = razão isotópica corrigida $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

A grande vantagem da utilização do método interno reside no fato de que a incerteza de medição expandida da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ nos materiais de referência certificados comerciais situa-se entre 0,05 e 0,10 %, fato que permitirá a obtenção de valores de incerteza para as razões isotópicas corrigidas menores do que aqueles proporcionados pelo método externo.

As amostras de nitrato de urânio foram purificadas, como foi descrito no item 4.1.7, para eliminar a presença de elementos que pudessem interferir na medição da razão isotópica. A contribuição do efeito memória entre amostras depositadas em filamentos vizinhos no carrossel é desprezível nesta técnica.

A intercalibração entre os diversos coletores Faraday foi executada no início de cada experimento. O ganho e o tempo morto do dispositivo SEM foram ajustados e a intercalibração coletor Faraday-SEM foi efetuada para os casos de medições de razões onde um isótopo foi medido em cada tipo de detector. A correção devido à falta de linearidade nesse dispositivo também foi executada.

A sensibilidade de abundância é um fator que trata da contribuição da cauda do pico majoritário sobre a intensidade de sinal do pico minoritário adjacente. Ela é muito importante quando se trata de medir de valores de razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ muito reduzidos. Essa contribuição foi medida nos picos localizados nas massas (m/e) 235,7 e 236,4 no início de cada ciclo de medição. O valor médio das intensidades obtidas nessas posições foi considerado como a contribuição do pico do ^{238}U sobre o pico do ^{236}U ¹²⁴.

A influência de alguns fatores listados na figura 24 já foi comentada no item 4.3.1. Os demais foram efetivamente controlados, de sorte que contribuem apenas marginalmente para o valor da incerteza de medição final.

A descrição técnica dos espectrômetros de massas utilizados e os procedimentos experimentais completos encontram-se no Apêndice.

4.3.3 Métodos utilizados na técnica de ICP QMS e MC ICPMS

Os principais fatores que influenciam as medidas de razão isotópica na técnica de ICPMS estão apresentados no diagrama de causa-efeito na figura 25.

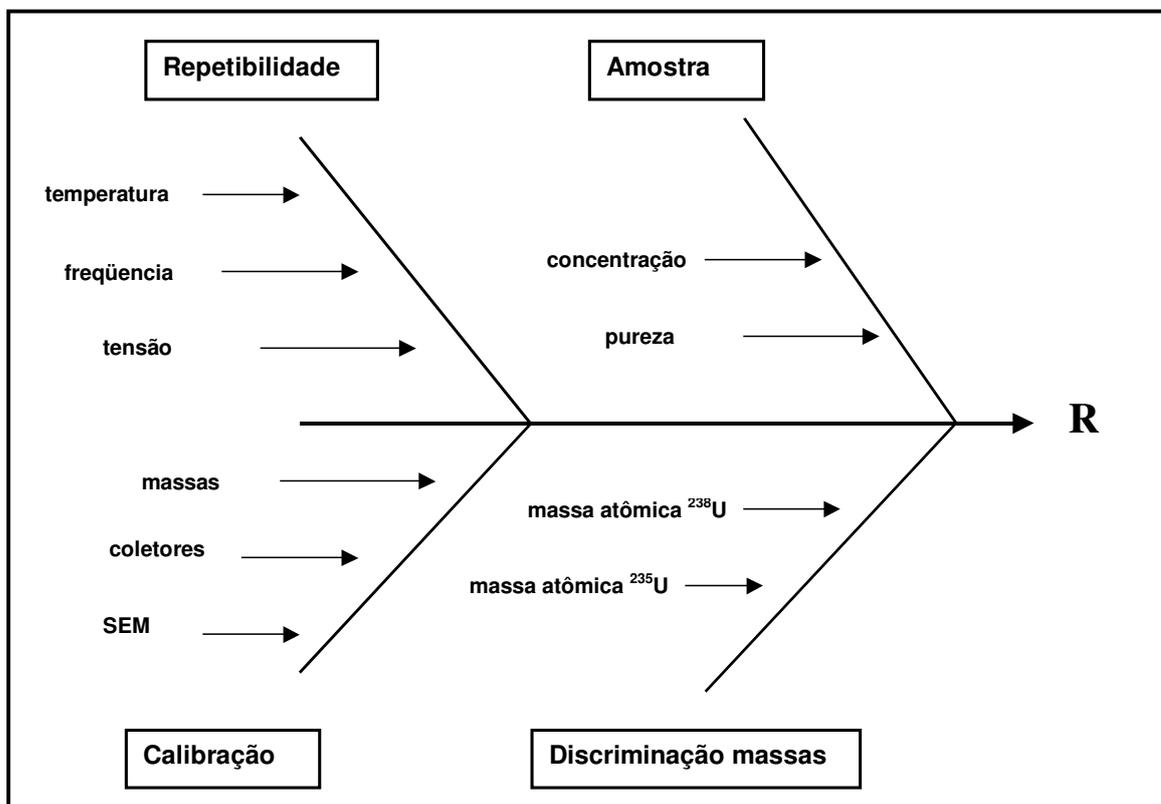


Figura 25 Diagrama de causa-efeito para medidas de razão isotópica no urânio por meio da técnica de ICPMS

Os fatores mais importantes quando se trata de medir a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ são o fenômeno da discriminação de massas, a instabilidade do feixe iônico e a subtração do branco analítico, que se refere ao aumento de intensidade de sinal devido ao processamento de amostras anteriores⁹².

A discriminação de massas na técnica de ICPMS é devido ao efeito de cargas espaciais, também conhecido como forças de repulsão de Coloumb entre íons na região dos cones primário e secundário. Este fenômeno acaba resultando em uma diminuição da transmissão dos íons mais leves da amostra^{13, 92}.

Quando se trata de medir as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, passam a ter importância as calibrações e correções devidas ao uso do dispositivo SEM, como o ajuste no ganho e o tempo morto.

A sensibilidade de abundância também passa a ser muito importante se a razão isotópica for menor que 10^{-6} , já que nesse nível o efeito da cauda do pico do ^{238}U e a formação da espécie iônica $^{235}\text{UH}^+$ dificultam a medição da intensidade do pico devido ao ^{236}U ^{125, 126, 127}.

Na técnica de ICPMS existem dois métodos para corrigir o efeito da discriminação de massas, o método do padrão simples e o do padrão duplo.

O método mais amplamente utilizado é o método do padrão simples ¹²⁸, onde um material de referência isotópico certificado é processado para se determinar o fator de discriminação de massas (K_s). Em seguida, a amostra é processada para se obter o valor da razão isotópica medida.

O valor da razão isotópica corrigida (R_c) da amostra é obtida conforme indicam as equações abaixo:

$$K_s = \frac{R_1}{r_1} \quad (51)$$

onde,

K_s = fator de discriminação de massas

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado

r_1 = razão isotópica medida no material de referência certificado

$$R_c = K_s \cdot r_a \quad (52)$$

onde,

r_a = razão isotópica medida na amostra

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

No método do padrão duplo, a seqüência de medições “MR-amostra-MR” é executada de forma a permitir a determinação de um fator de discriminação de massas médio ¹²⁹, como indicam as seguintes equações:

$$K_1 = \frac{R_1}{r_1} \quad (53)$$

$$K_2 = \frac{R_2}{r_2} \quad (54)$$

$$K_d = \frac{(K_1 + K_2)}{2} \quad (55)$$

$$R_c = K_d \cdot r_a \quad (56)$$

onde,

K_1 = fator fator de discriminação de massas relativo ao MR1

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado MR1

r_1 = razão isotópica medida no material de referência certificado MR1

K_2 = fator fator de discriminação de massas relativo ao MR2

R_2 = razão isotópica do material de referência certificado MR2

r_2 = razão isotópica medida no material de referência certificado MR2

K_d = fator de discriminação de massas médio para ICPMS

r_a = razão isotópica medida na amostra

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

Os espectrômetros com analisador magnético e multicoletores, com fonte de íons por termoionização ou plasma induzido, apresentam as mesmas fontes de incerteza ¹³⁰. Assim, a correção das razões isotópicas é realizada segundo o método descrito no item 4.3.2. A descrição técnica destes espectrômetros e os procedimentos experimentais completos encontram-se nos Apêndice.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Resultados da caracterização química

A caracterização química das amostras foi realizada por meio de análises das impurezas voláteis e não voláteis, cujos resultados são descritos a seguir.

5.1.1 Medição da concentração de impurezas voláteis

Os resultados das concentrações de impurezas voláteis medidas nas amostras são apresentadas na tabela 24 para um grupo de 3 amostras, representativas das classes de urânio natural, empobrecido e enriquecido em ^{235}U . A apresentação dos resultados somente para um grupo de amostras ocorre porque não foi observada nenhuma variação significativa nos valores de concentração para o restante das amostras preparadas.

Tabela 24 Concentrações de impurezas voláteis em amostras de UF_6

Impurezas voláteis	MRI 0.5	MRI 0.7	MRI 3.5
	mg/100g	mg/100g	mg/100g
HF	$4,7 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$
CF₄	$0,004 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,002$
SiF₄	$0,003 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,002$

A tabela 24 mostra que a concentração total das impurezas voláteis é menor que 5,0 mg em 100 g de amostra, mesma faixa de valores obtida para os materiais de referência produzidos pelo IRMM. Isto comprova assim a eficiência no processo de purificação do material de partida apresentado no item 4.1.3.

A impureza volátil presente em maior concentração foi o HF, formado por meio da decomposição do UF_6 em presença da umidade do ar atmosférico.

Contudo, desde que ampolas sejam resfriadas a temperatura de -80°C , o HF pode ser facilmente removido por bombeamento em alto vácuo.

A concentração do HF nas ampolas aumenta lentamente com o tempo, visto que as ampolas não são totalmente estanques, o que acaba por permitir a entrada de uma pequena quantidade de ar. Assim, sempre haverá necessidade de remover o HF presente nas ampolas antes do início do processo de medição da razão isotópica.

O espectro no infravermelho para a amostra MRI 0.7 é apresentado na figura 26. No eixo das abscissas é apresentado o comprimento de onda (cm^{-1}), enquanto que nas ordenadas é apresentada a transmitância (T %). Os picos que aparecem à direita do espectro são todos característicos do UF_6 .

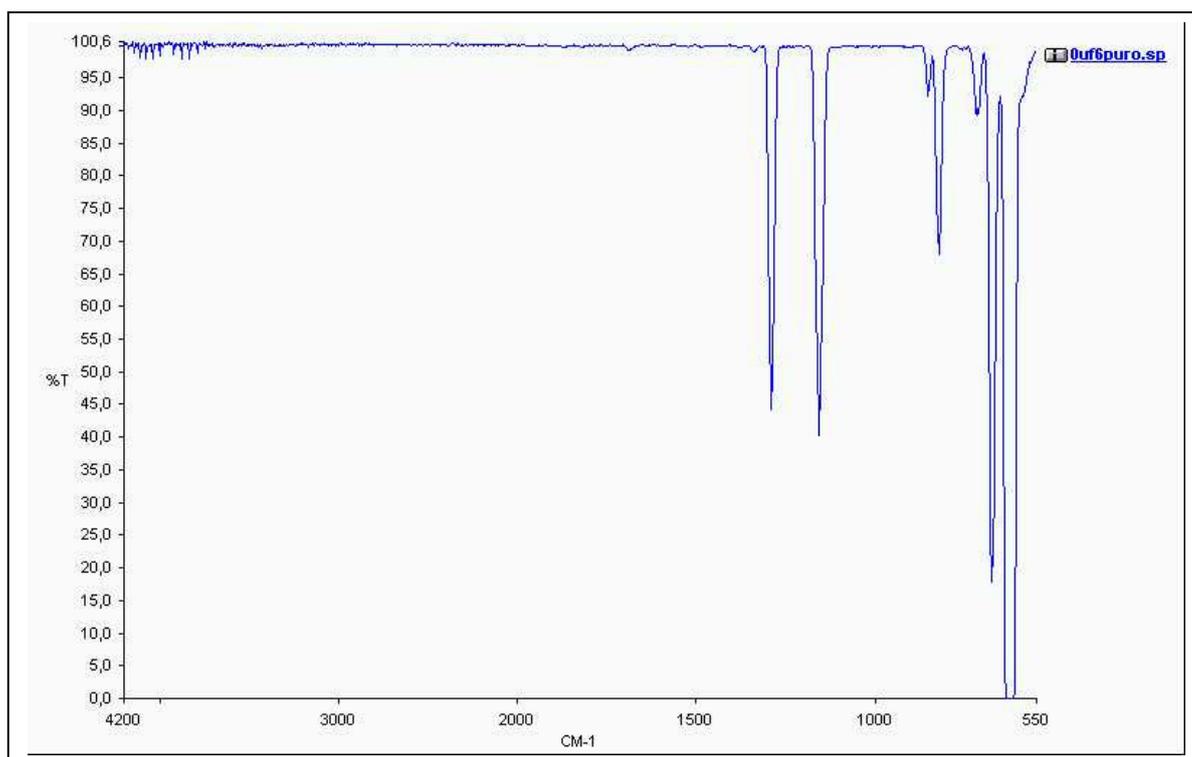


Figura 26 Espectro no infravermelho da amostra MRI 0.7

Nenhum outro composto volátil além daqueles apresentados na tabela 24 foi detectado nos espectros obtidos para o conjunto de amostras deste programa.

5.1.2 Medição da concentração de impurezas não voláteis

Os resultados das concentrações de impurezas não voláteis presentes em algumas amostras de UF₆ são apresentadas na tabela 25.

Tabela 25 Concentrações de impurezas não voláteis em amostras de UF₆

Impurezas	MRI 0.5	MRI 0.7	MRI 3.5
	μg/gU	μg/gU	μg/gU
Be	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1
B	2,6 ± 0,3	2,1 ± 0,3	2,5 ± 0,3
Na	24 ± 1	21 ± 1	31 ± 1
Mg	22 ± 1	20 ± 1	23 ± 1
Al	20 ± 10	21 ± 10	25 ± 10
Si	25 ± 8	39 ± 8	42 ± 8
Ca	25 ± 20	24 ± 20	33 ± 20
Ti	6,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1	5,5 ± 0,1
V	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1
Cr	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,9 ± 0,1
Mn	3,3 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,8 ± 0,3
Fe	21 ± 2	20 ± 2	23 ± 2
Co	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Ni	9,0 ± 0,3	8,5 ± 0,3	10,3 ± 0,3
Cu	5,1 ± 0,6	4,8 ± 0,6	6,6 ± 0,6
Zn	15 ± 1	13 ± 1	18 ± 1
Zr	0,99 ± 0,10	0,83 ± 0,10	0,91 ± 0,10
Mo	0,69 ± 0,10	0,45 ± 0,10	0,57 ± 0,10
Ag	2,5 ± 0,20	2,30 ± 0,20	3,1 ± 0,20
Cd	1,8 ± 0,10	1,30 ± 0,10	2,2 ± 0,10
Sn	2,2 ± 0,10	1,80 ± 0,10	3,5 ± 0,10
W	3,9 ± 0,10	2,80 ± 0,10	4,7 ± 0,10
Pb	0,70 ± 0,03	0,60 ± 0,03	0,82 ± 0,03
Bi	0,72 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,93 ± 0,01

Tabela 25 Continuação

Sc	7,7 ± 0,30	6,30 ± 0,30	8,1 ± 0,30
Y	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01
La	0,17 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Ce	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Pr	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Nd	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Sm	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Eu	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Gd	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Tb	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Dy	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Ho	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Er	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Tm	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Yb	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Lu	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Hf	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Th	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Total	152 ± 24	158 ± 24	195 ± 24

Nesta tabela destaca-se um primeiro grupo de elementos composto por Si, Ca, Al, Na, Fe e Mg, cujas concentrações situam-se na faixa de 20 a 50 µg/gU. Em seguida, aparece um grupo de metais composto por Zn, Ni, Ti, V, W, Sn, Ag, V, Co, Cd, Sn e Sc, com concentrações na faixa de 1 a 20 µg/gU. Por último, aparece o grupo de terras raras com concentrações menores que 1,0 µg/gU. O valor total das impurezas não voláteis encontra-se ao redor de 200 µg/gU.

As tabelas 24 e 25 revelam que as amostras de UF₆ possuem uma concentração total de impurezas menor que 5,0 mg em 100 g de amostra, o que resulta em uma pureza igual a 99,995 %.

5.2 Resultados da caracterização isotópica

5.2.1 Resultados da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

5.2.1.1 Resultados obtidos pela técnica de GSMS

O efeito memória no espectrômetro Finnigan MAT 511 foi calculado para diversas faixas de razão isotópica por meio da equação 40. É importante observar que essa equação permite calcular a magnitude da diferença entre os valores experimentalmente medidos e certificados da razão isotópica em dois materiais de referência. Assim, se não houvesse nenhum efeito que alterasse o valor das razões medidas, o fator memória seria igual a 1,0.

Os resultados obtidos para o efeito memória utilizando diversos pares de materiais de referência certificados do IRMM são apresentados na tabela 26.

Tabela 26 Valores de memória para diversos valores de razão isotópica

Materiais de referência utilizados	Razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	Fator de memória (<i>M</i>)
IRMM 020, IRMM 021	0,005 3	1,001 8
IRMM 071, IRMM 2403	0,010 3	1,000 6
IRMM 025, IRMM 2408	0,024 2	1,000 8
IRMM 028, IRMM 295	0,035 4	1,000 8
IRMM 029, IRMM 2085	0,046 5	1,002 4
IRMM 024, IRMM A36	0,069 8	1,001 8
IRMM A41, IRMM A12	0,107 5	1,005 2
NBL 150, IRMM A12	0,182 3	1,034 4
NBL 200, IRMM A12	0,254 4	1,009 7

O valor médio do fator de memória foi igual a $1,0019 \pm 0,0012$ (0,12 %), o que representa um desvio de 0,19 % do valor ideal (1,0000), mas que encontra-se na mesma ordem de grandeza do valor obtido por Brunné (1,003)¹¹².

Entretanto, a figura 27 elaborada com os dados da tabela 26 revela uma clara tendência de aumento do fator de memória à medida que o valor da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ dos materiais utilizados aumenta.

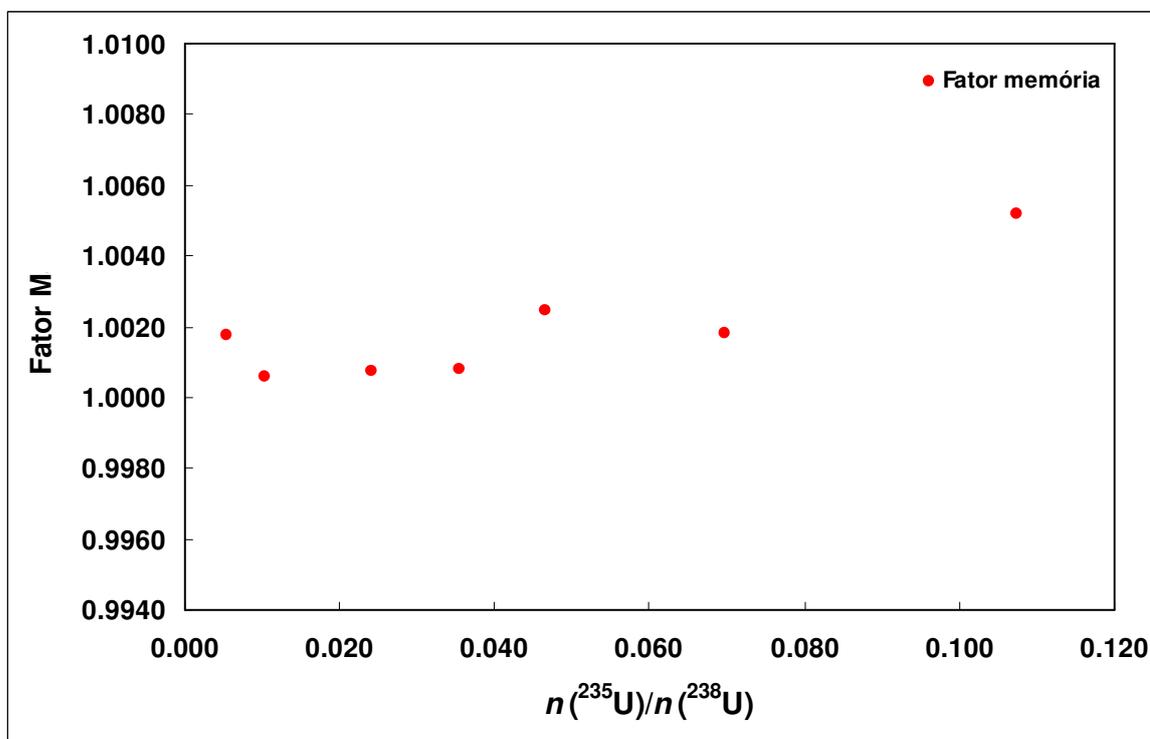


Figura 27 Efeito memória em função da razão isotópica para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511

Em que pese à possibilidade de corrigir, por meio da equação 41, os valores de razão isotópica produzidos pelo método do padrão simples, existe a possibilidade de surgirem distorções ainda maiores do que as previstas, especialmente para valores crescentes de enriquecimento isotópico.

É exatamente por eliminar a eventualidade desse tipo de distorção no valor da razão isotópica medida que o método do padrão duplo se tornou extremamente atrativo. Ele é o método utilizado nos casos em que a razão isotópica necessita ser conhecida com a mais alta confiabilidade ^{11, 12, 114, 115, 116}.

A demonstração da linearidade do espectrômetro Finnigan MAT 511 é um aspecto de grande importância já que a medição da razão isotópica

$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ sustenta atividades de grande responsabilidade como a certificação de novos materiais de referência isotópicos e a certificação das amostras utilizadas nos programas de intercomparação de resultados. Ela foi executada utilizando os resultados de razão isotópica gerados na análise dos materiais de referência primários preparados gravimetricamente, como foi descrito no item 3.1.2.

A tabela 27 apresenta os materiais de referência primários utilizados, os valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ calculada, os valores dessa razão medida experimentalmente e o fator de discriminação de massas (K), calculado como a razão entre as razões isotópicas calculada e medida.

Tabela 27 Valores de razão isotópica calculados, medidos e fator de discriminação de massas em materiais de referência primários

Material de referência primário	Razão calculada $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	Razão medida $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	K_g
82	0,003 210 19	0,003 215 7	0,998 29
118	0,007 206 69	0,007 262 5	0,992 32
102	0,020 183 6	0,020 054 0	1,006 46
104	0,030 599 0	0,030 770 4	0,994 43
106	0,047 121 6	0,047 326	0,995 68

O valor médio do fator de discriminação de massas (K_g) para os materiais da tabela 27 foi calculado como igual a $0,9974 \pm 0,0035$ (0,35 %, $k=2$).

Pode-se constatar a linearidade do espectrômetro Finnigan MAT 511 observando na figura 28 a relação linear entre os valores calculados e medidos da razão isotópica dos materiais apresentados na tabela 27.

A distribuição dos valores calculados do fator de discriminação de massas (K) ao redor do valor médio (K_g) pode ser vista na figura 29. As linhas pontilhadas indicam os limites de controle superior ($K_g + 2s$) e inferior ($K_g - 2s$).

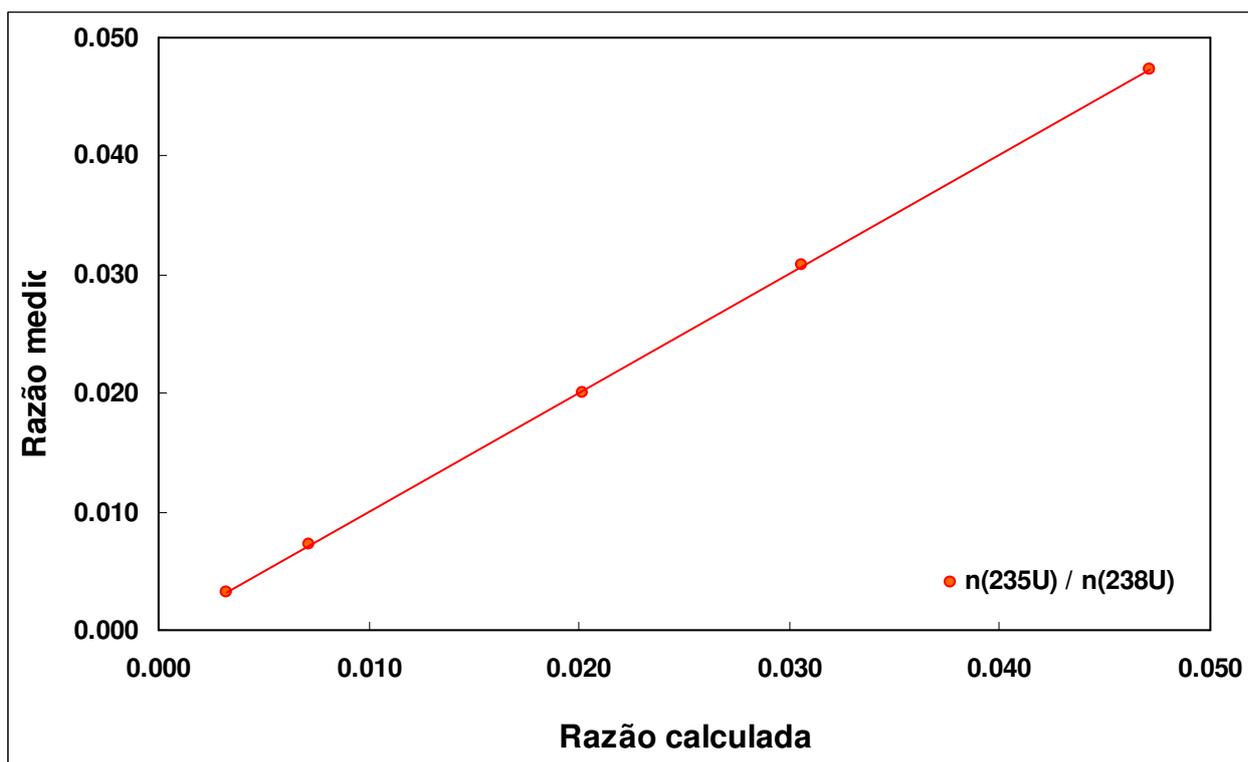


Figura 28 Linearidade obtida para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511 utilizando materiais de referência primários

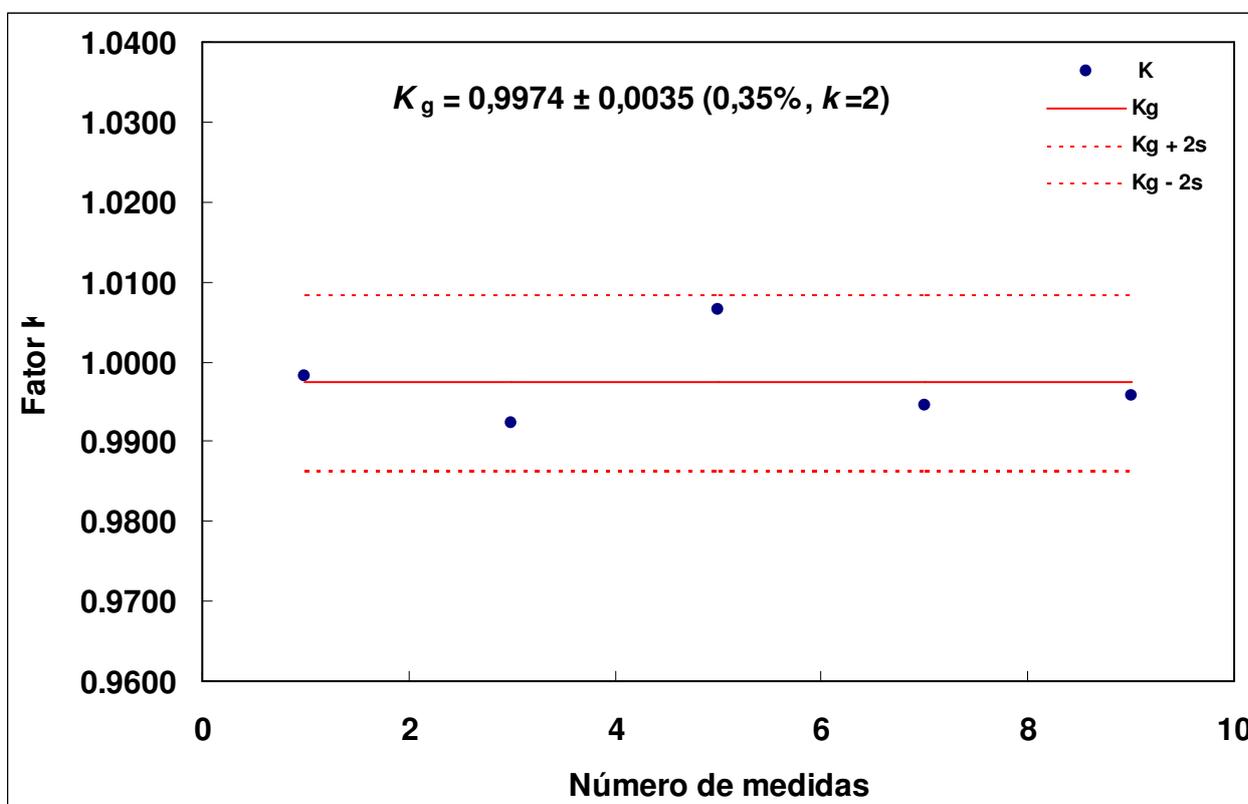


Figura 29 Fator de discriminação de massa para o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511

Os resultados finais de razão isotópica produzidos pelos métodos do padrão simples e do padrão duplo são apresentados na tabela 28. Em todas tabelas apresentadas neste capítulo, os valores de incerteza expandida absoluta (U), calculados com fator de cobertura igual a 2 ($k=2$), serão apresentados entre parênteses após os valores de razão isotópica.

Tabela 28 Resultados de razão isotópica e incerteza de medição expandida (U) pela técnica de GSMS utilizando os métodos do padrão simples e duplo

MRI	GSMS	U	GSMS	U
	Padrão simples $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$	Padrão duplo $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$
0.5	0,005 353 9 (25)	0,047	0,005 354 7 (17)	0,032
0.7	0,007 256 2 (25)	0,034	0,007 254 3 (16)	0,022
1.0	0,010 373 0 (28)	0,027	0,010 370 3 (18)	0,017
2.5	0,024 226 6 (64)	0,026	0,024 232 0 (42)	0,017
3.5	0,035 476 2 (73)	0,021	0,035 469 8 (47)	0,013
4.5	0,046 537 0 (110)	0,024	0,046 545 7 (65)	0,014
6.5	0,069 829 (68)	0,097	0,069 850 (23)	0,033
10	0,107 58 (10)	0,093	0,107 545 (90)	0,084
15	0,182 36 (18)	0,10	0,182 38 (18)	0,10
20	0,254 37 (26)	0,11	0,254 42 (28)	0,11

A tabela 28 revela que os dois métodos estudados proporcionaram resultados de razão isotópica semelhantes, estatisticamente equivalentes dentro das incertezas apresentadas.

Os valores de incerteza de medição expandida (U) obtidos encontram-se na faixa de 0,013 a 0,11 %, mas verificou-se que o método do padrão duplo apresentou resultados de incertezas de medição ligeiramente inferiores.

Observou-se que as amostras MRI 10, 15 e 20 apresentaram valores de incerteza de três a quatro vezes superiores as demais amostras do grupo. O

motivo deste aumento reside na utilização de materiais de referência isotópicos certificados produzidos pelo NBL, ao invés dos materiais produzidos pelo IRMM utilizados nas medições das demais amostras.

Os materiais de referência produzidos pelo IRMM apresentam a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ com valores de incerteza de medição expandida igual a 0,05 %, enquanto que os do NBL apresentam o valor de 0,10 %. É exatamente esse aumento na incerteza do material de referência que provoca o aumento na incerteza de medição das amostras MRI 10, 15 e 20.

De Bièvre ¹⁴ questionou os valores da incerteza de medição nessa série de materiais de referência, afirmando que muito provavelmente eles tenham sido superestimados por ocasião de sua certificação oficial.

Mais recentemente Richter ¹⁰⁴ efetuou um estudo com base em instrumentação analítica e métodos de análise mais modernos, sugerindo novos valores para as razões isotópicas e incertezas dos materiais dessa série. Em que pese essas iniciativas, o NBL nunca alterou os valores da certificação original.

De qualquer forma, a substituição dos materiais de referência do IRMM pelos materiais do NBL nas amostras MRI 10, 15 e 20 serviu para ilustrar a importância da incerteza dos materiais de referência em análises de razão isotópica.

O estudo para identificar e quantificar a contribuição dos diversos componentes na incerteza de medição desta técnica foi um etapa muito importante neste trabalho, pois permitiu revelar que as contribuições mais importantes são provenientes dos materiais de referência isotópicos e da repetibilidade das leituras de corrente iônica.

A contribuição percentual destes componentes na incerteza de medição de cada amostra é apresentada na tabela 29.

O componente dominante nos balanços de incerteza é inequivocamente a incerteza dos materiais de referência utilizados. Disto deriva o aumento verificado na incerteza de medição expandida das amostras MRI 10, 15 e 20, quando se passou a utilizar materiais do NBL. A contribuição da repetibilidade das medições atinge no máximo 2,7 %.

Tabela 29 Contribuição dos componentes no valor da incerteza da razão $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por GSMS utilizando o método do padrão duplo

MRI	Componente	Contribuição (%)	MRI	Componente	Contribuição (%)
0.5	Repetibilidade	0,5	4.5	Repetibilidade	1,8
	IRMM 071	5,4		IRMM 446	58,7
	IRMM 021	94,1		IRMM 2085	39,5
0.7	Repetibilidade	2,7	6.5	Repetibilidade	0,5
	IRMM 071	96,1		NBL U 100	65,5
	IRMM 2079	1,3		IRMM 024	34,0
1.0	Repetibilidade	2,0	10	Repetibilidade	0,3
	IRMM 2403	42,8		NBL U 100	99,4
	IRMM 071	55,3		IRMM 446	0,3
2.5	Repetibilidade	1,9	15	Repetibilidade	0,5
	IRMM 295	15,4		NBL U 200	0,1
	IRMM 2408	82,7		NBL U 150	99,4
3.5	Repetibilidade	2,2	20	Repetibilidade	0,2
	IRMM 2411	55,0		NBL U 200	99,6
	IRMM 295	42,8		NBL U 150	0,2

O fato de que o componente dominante no balanço das incertezas de medição da razão isotópica é a incerteza dos materiais de referência isotópicos implica em dizer que qualquer tentativa de reduzir o valor da incerteza de medição da razão isotópica de uma amostra, seja pelo aumento do número de leituras efetuadas, seja pela eliminação de eventuais resultados espúrios, pode somente marginalmente contribuir para o objetivo proposto.

A única resposta possível para o problema de se obter resultados de razão isotópica com menor incerteza de medição é utilizar materiais de referência certificados associados a menores valores de incerteza de medição.

Porém, isto não é factível no momento, já que o valor das incertezas dos materiais de referência primários depende em última instância das incertezas de medição da técnica da gravimetria, responsável pela pesagem controlada, sob a mesma estequiometria e condições ambientais, dos óxidos enriquecidos, como foi descrito no item 3.1.2. A incerteza de medição dessa técnica aplicada a este caso específico está estabelecida em 0,01 %.

Contudo, é importante ressaltar que para as atividades do ciclo do combustível nuclear desenvolvidas atualmente não existe necessidade em produzir materiais de referência com incertezas de medição para a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ menores do que as apresentadas na tabela 28.

5.2.1.2 Resultados obtidos pela técnica de TIMS

Os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ proporcionados pelos métodos tradicional e evaporação total da amostra foram obtidos utilizando o espectrômetro de massas Finnigan MAT modelo 262.

Em primeiro lugar foi avaliado o comportamento do efeito de discriminação de massas associados aos dois métodos.

Para o método tradicional, 24 filamentos contendo alíquotas de materiais de referência produzidos pelo IRMM apresentados nas tabelas 2, foram analisados, o que permitiu a determinação do fator de discriminação de massas para cada filamento, de acordo com as equações 43, 44 e 45. O valor médio (K_i) do fator de discriminação foi calculado como sendo igual a $0,99765 \pm 0,00079$ (0,080 %, $k = 2$).

Para o método da evaporação total da amostra, 42 filamentos contendo a mesma série de materiais de referência isotópicos foram processados, tendo sido

obtido um valor médio para o fator de discriminação de massas (K_{tev}) igual a $0,99971 \pm 0,00018$ (0,018 %, $k = 2$).

A incerteza de medição do valor médio do fator de discriminação de massas obtido para o método tradicional (0,080 %) apresentou uma dispersão consideravelmente maior do que aquela verificada no método da evaporação total da amostra (0,018 %).

A maior dispersão nos resultados obtidos no método tradicional pode ser facilmente visualizada por meio das figuras 30 e 31, onde são apresentados os resultados relativos ao método tradicional e ao método da evaporação total da amostra respectivamente.

Nestas figuras fica evidente o fato de que o fenômeno da discriminação de massas está submetido a um maior controle no método da evaporação total da amostra. Isto tem como consequência imediata uma maior probabilidade de se obter resultados de razão isotópica com menor incerteza de medição expandida.

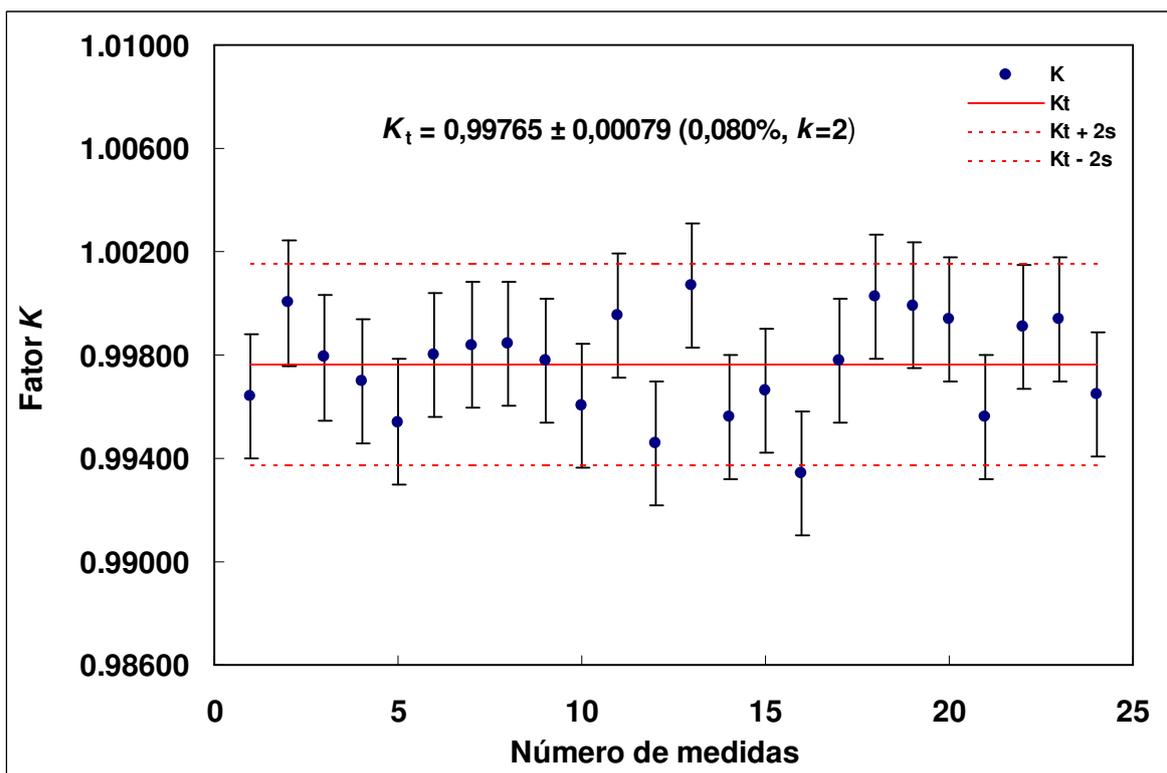


Figura 30 Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas ($k=2$) obtidas por TIMS usando o método tradicional

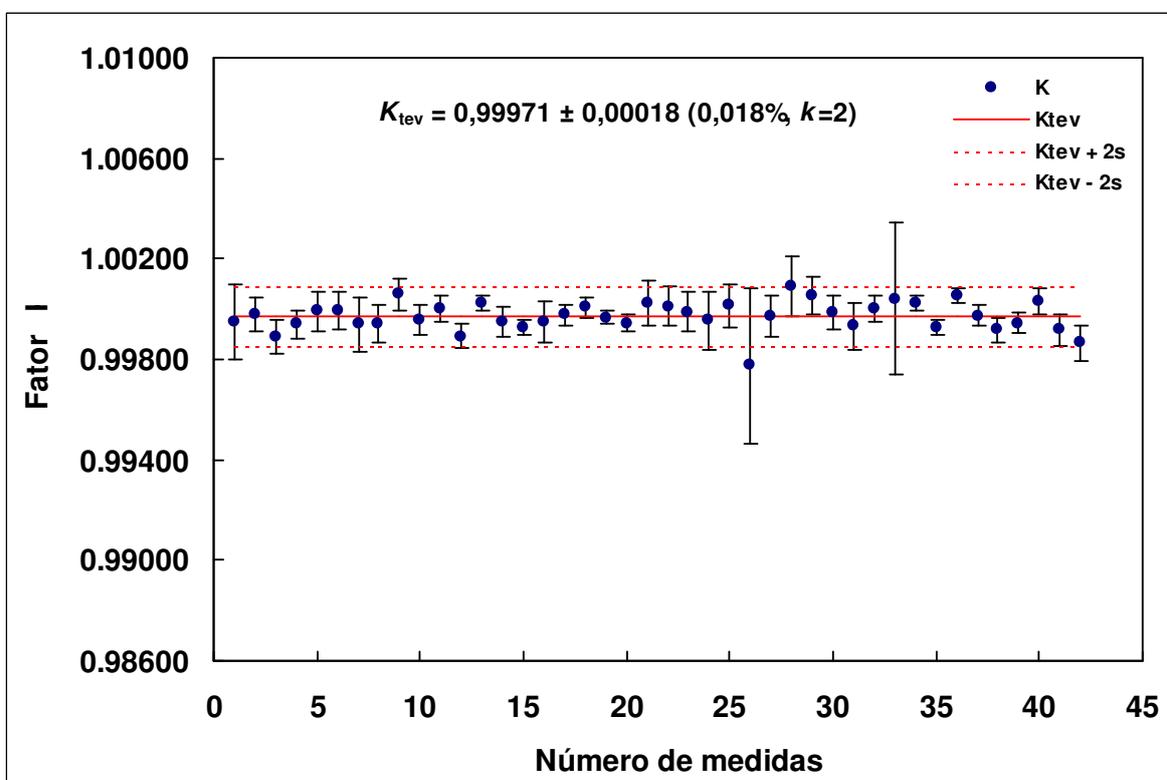


Figura 31 Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas ($k=2$) obtidas por TIMS usando o método da evaporação total da amostra

Os valores corrigidos da razão isotópica produzidos por estes dois métodos são apresentados na tabela 30 para um grupo das amostras deste programa

Tabela 30 Resultados de razão isotópica obtidos pela técnica de TIMS utilizando os métodos tradicional e evaporação total da amostra

MRI	TIMS	<i>U</i>	TIMS	<i>U</i>
	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%
	Tradicional	$k=2$	Evaporação total	$k=2$
0.5	0,005 348 1 (69)	0,13	0,005 354 4 (21)	0,04
0.7	0,007 245 4 (89)	0,12	0,007 255 6 (34)	0,05
2.5	0,024 222 (26)	0,11	0,024 227 (12)	0,05
3.5	0,035 445 (42)	0,12	0,035 470 (21)	0,06
20	0,254 23 (35)	0,14	0,254 205 (20)	0,08

A tabela 30 revela que os valores de incerteza de medição expandida para o método da evaporação total são bem menores dos que os obtidos para o método tradicional.

Em que pese essa diferença de aproximadamente uma ordem de magnitude nos valores de incerteza de medição, pode-se afirmar que, existe uma plena equivalência estatística entre os resultados gerados por estes dois métodos.

A equivalência estatística foi verificada utilizando a equação 9, apresentada no item 3.1.6, mas ela também pode ser visualizada através das figuras 32 e 33, para as amostras MRI 0.7 e MRI 3.5 respectivamente. Esta figuras na verdade demonstram o grau de equivalência existente entre os resultados experimentais obtidos.

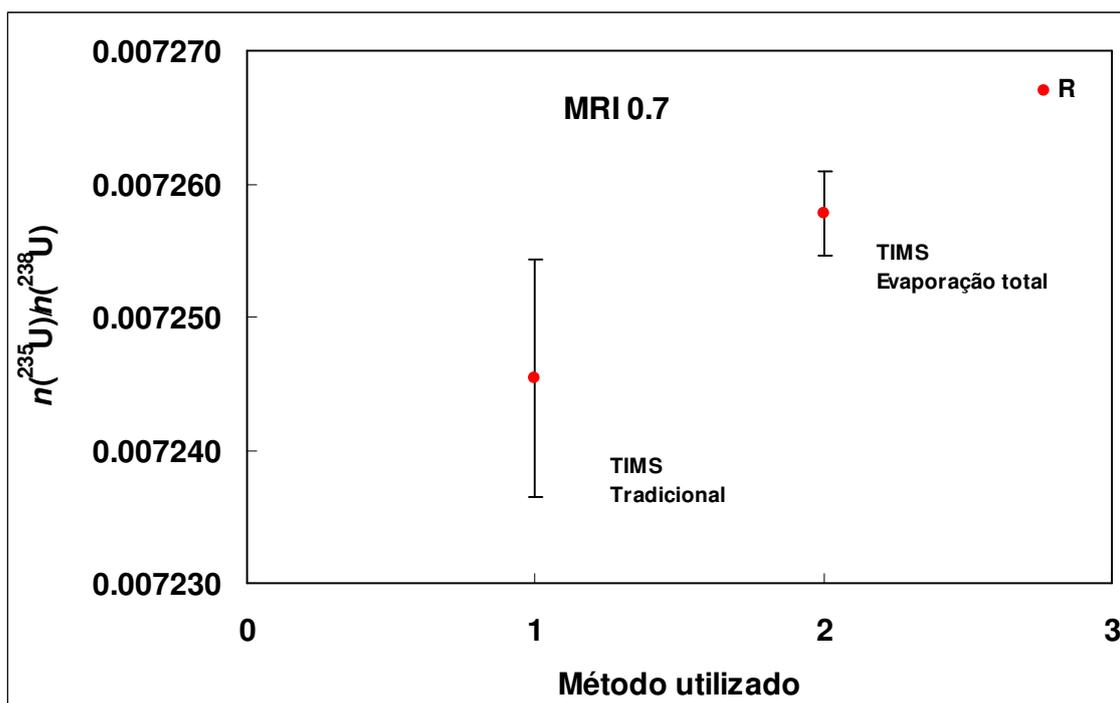


Figura 32 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas pela técnica de TMS utilizando os métodos tradicional e evaporação total para a amostra MRI 0.7

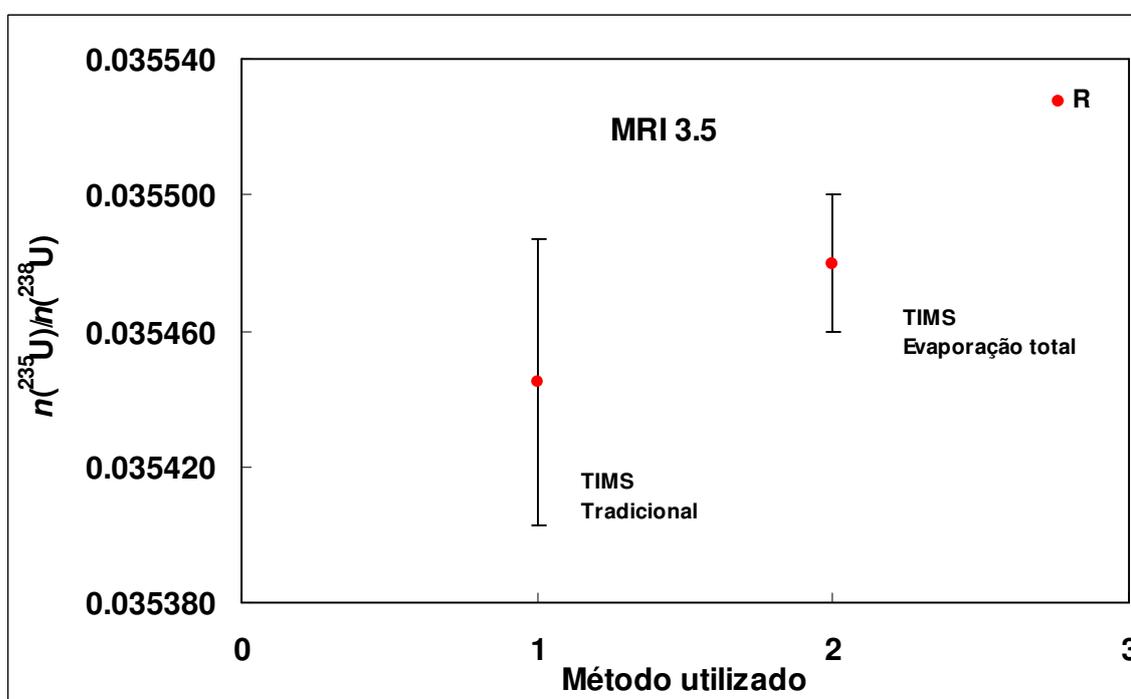


Figura 33 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas pela técnica de TMS utilizando o método tradicional e evaporação total para a amostra MRI 3.5

Os componentes que mais contribuem para a incerteza no valor da razão isotópica na técnica de TIMS utilizando qualquer dos métodos avaliados são os materiais de referência isotópicos utilizados e a repetibilidade das leituras de corrente iônica. A contribuição percentual destes componentes em ambos os métodos é apresentada na tabela 31.

Tabela 31 Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela técnica de TIMS usando os métodos tradicional e evaporação total da amostra

MRI	Componente	Contribuição (%)	
		Tradicional	Evaporação total
0.5	R	46,4	30,4
	MR	53,6	69,6
0.7	R	29,9	41,8
	MR	70,1	58,2
2.5	R	42,1	43,2
	MR	57,9	56,8
3.5	R	53,6	54,0
	MR	46,4	46,0

R = Repetibilidade

MR = Materiais de referência isotópicos utilizados

Uma vez que foi demonstrado que a utilização do método da evaporação total da amostra proporciona resultados com maior reprodutibilidade e com menor incertezas de medição, decidiu-se analisar algumas amostras do grupo utilizando um espectrômetro de massas por termoionização com maiores recursos instrumentais, o Finnigan Triton, como já foi explicado no item 3.3.2.2.

As amostras selecionadas foram julgadas as mais importantes do grupo porque elas possuem valores de razão isotópica próximos dos valores necessários para caracterizar materiais que se enquadram na categoria de

empobrecido (MRI 0.5), natural (MRI 0.7), levemente enriquecido (MRI 2.5 e 3.5) e altamente enriquecido (MRI 20) em ^{235}U .

O valor médio do fator de discriminação de massas (K_{tr}) obtido nesse instrumento foi igual a $1,00038 \pm 0,00013$ (0,013 %, $k = 2$). A dispersão dos resultados obtidos, como indica a figura 34, é menor do que a observada para o espectrômetro Finnigan MAT 262, mesmo levando-se em conta o menor número de medidas experimentais efetuadas.

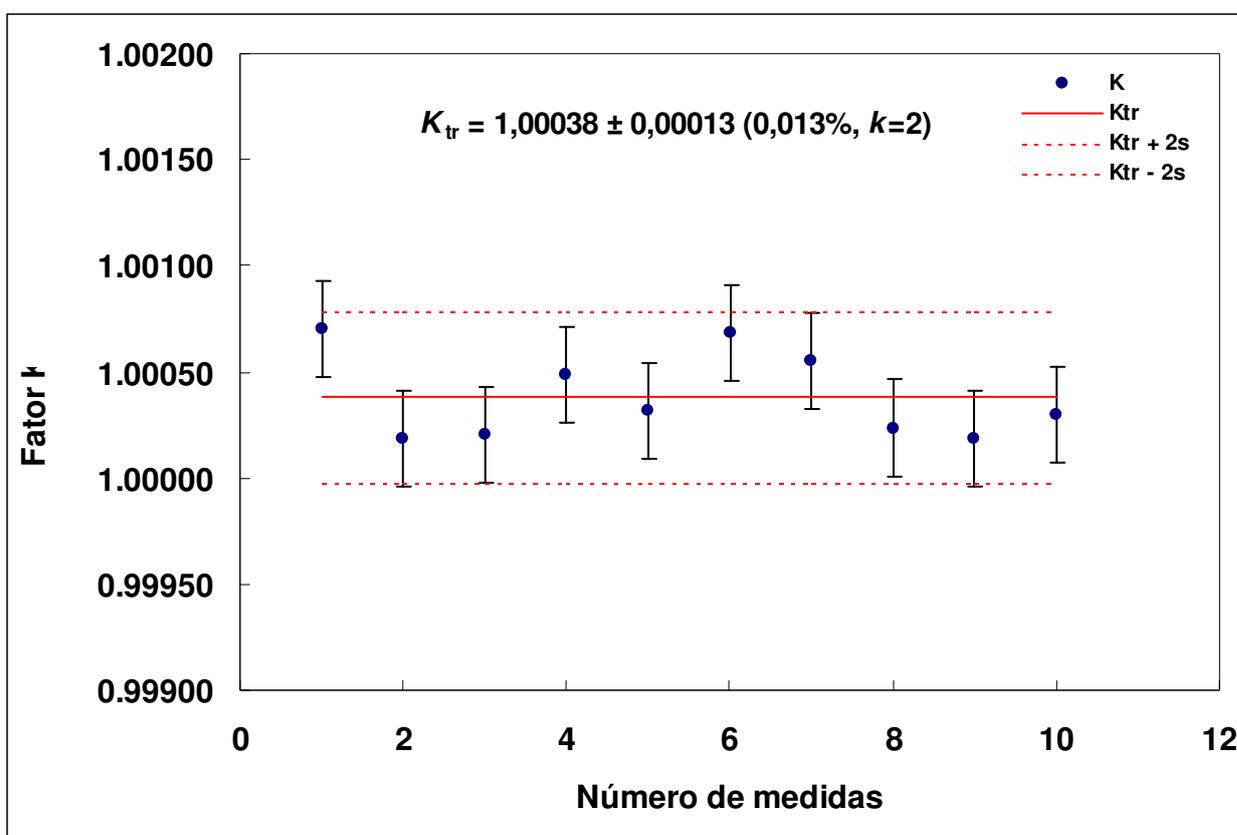


Figura 34 Fator de discriminação de massas e incertezas expandidas obtidas por TIMS-Triton utilizando o método da evaporação total da amostra

A comparação entre os resultados obtidos nos espectrômetros Finnigan MAT 262 e Triton utilizando o método da evaporação total da amostra é apresentada na tabela 32.

Tabela 32 Resultados de razão isotópica obtidos pela técnica de TIMS utilizando o método da evaporação total nos espectrômetros de massas Finnigan MAT 262 e Triton

MRI	TIMS -MAT 262	<i>U</i>	TIMS -Triton	<i>U</i>
	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%
	Evaporação total	<i>k</i> =2	Evaporação total	<i>k</i> =2
0.5	0,005 354 4 (21)	0,039	0,005 355 1 (18)	0,034
0.7	0,007 255 6 (34)	0,047	0,007 253 7 (27)	0,037
2.5	0,024 227 (12)	0,049	0,024 225 3 (86)	0,036
3.5	0,035 470 (21)	0,060	0,035 469 (12)	0,034
20	0,254 21 (20)	0,077	0,254 354 (90)	0,036

Os resultados obtidos indicam valores muito semelhantes de razão isotópica, além de incertezas de medição na mesma ordem de magnitude. Entretanto, a maior estabilidade de medição do feixe iônico no Triton acabou por determinar valores ligeiramente mais reduzidos para a incerteza de medição.

A contribuição percentual dos dois componentes da incerteza de medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ realizada no espectrômetro de massas Triton pode ser verificada na tabela 33.

Tabela 33 Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela técnica de TIMS-Triton usando o método da evaporação total da amostra

MRI	Componente	Contribuição (%)
0.5	R	28,9
	MR	71,1
0.7	R	37,5
	MR	62,5
2.5	R	28,7
	MR	71,3
3.5	R	22,5
	MR	77,5
20	R	34,8
	MR	65,2

R = Repetibilidade

MR = Materiais de referência isotópicos utilizados

Ao comparar os resultados apresentados nas tabela 31 e 33, pode-se constatar a diminuição sensível da contribuição da repetibilidade no balanço de incertezas, o que confirma a maior estabilidade de medição do feixe iônico obtida no espectrometro de massas Triton.

Os resultados apresentados comprovam que a utilização do método de evaporação total da amostra permite um maior controle do processo de medição e que o uso do espectrometro de massas Triton conduz aos menores valores de incerteza de medição para a razão $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Contudo, é necessário frisar que o método de evaporação total da amostra somente pode ser executado em espectrômetros de massas que possuam um sistema de multicoletores Faraday. Isto impede que um grande número de laboratórios de campo possa se beneficiar deste método analítico, pois eles ainda utilizam espectrômetros de massas com somente um coletor Faraday.

5.2.1.3 Resultados obtidos pela técnica de ICP QMS

Os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ proporcionados pelos métodos do padrão simples e duplo foram obtidos utilizando o espectrômetro de massas Elan 6000.

O efeito de discriminação de massas foi avaliado utilizando-se 16 amostras de materiais de referência isotópicos produzidos pelo IRMM, apresentados nas tabelas 2 e 3.

O valor médio do fator de discriminação de massas obtido (K_q) foi igual a $1,0166 \pm 0,0017$ (0,17 %, $k = 2$). Este foi o maior valor obtido para o fator de discriminação em toda a parte experimental deste programa. A mesma observação se aplica a dispersão dos valores experimentais obtidos, como se pode ser observar na figura 35.

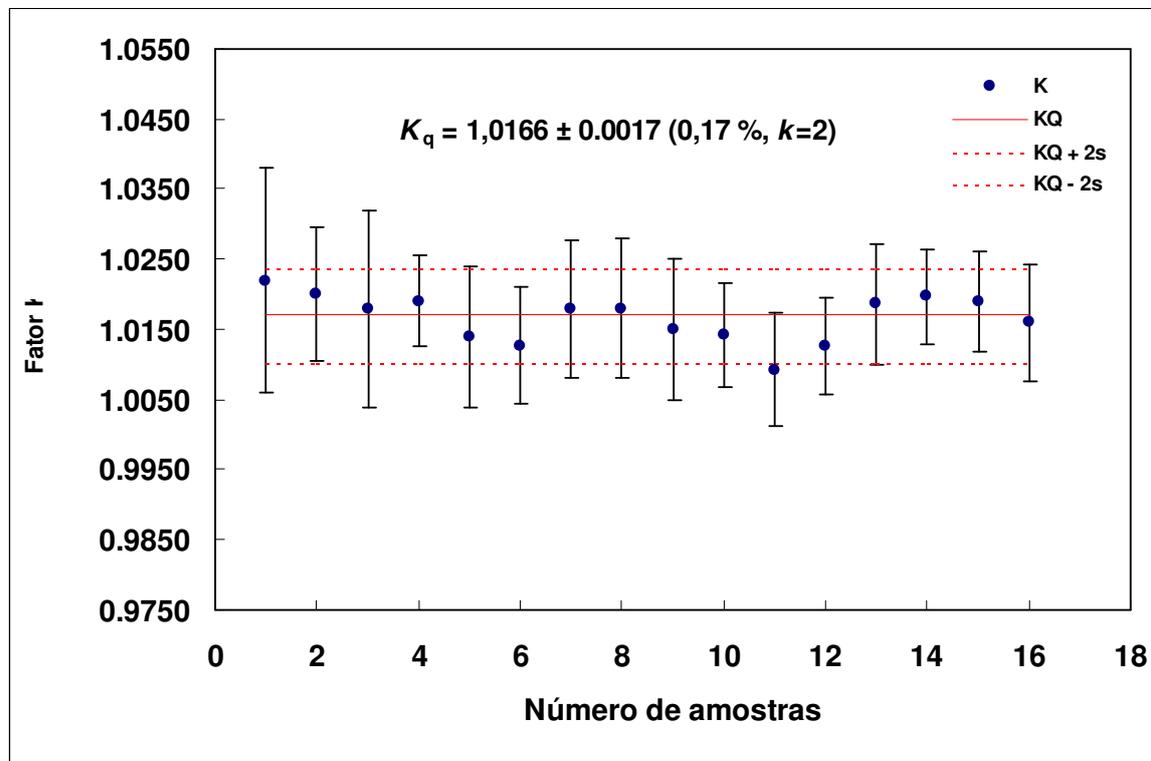


Figura 35 Fator de discriminação de massas e incertezas de medição expandidas obtidas pela técnica de ICP QMS

A tabela 34 apresenta os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos pelos dois métodos estudados.

Tabela 34 Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por ICP QMS utilizando os métodos do padrão simples e padrão duplo.

MRI	ICP QMS	U	ICP QMS	U
	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%
	Padrão simples	$k=2$	Padrão duplo	$k=2$
0.5	0,005 375 (88)	1,64	0,005 371 (58)	1,08
0.7	0,007 25 (11)	1,52	0,007 243 (96)	1,33
2.5	0,024 29 (29)	1,19	0,024 27 (23)	0,95
3.5	0,035 48 (34)	0,96	0,035 50 (28)	0,79

Embora os valores de incerteza proporcionados pelo método do padrão duplo sejam ligeiramente menores do que aqueles do método do padrão simples, não existe grande diferença entre eles, como pode ser verificado na figura 36.

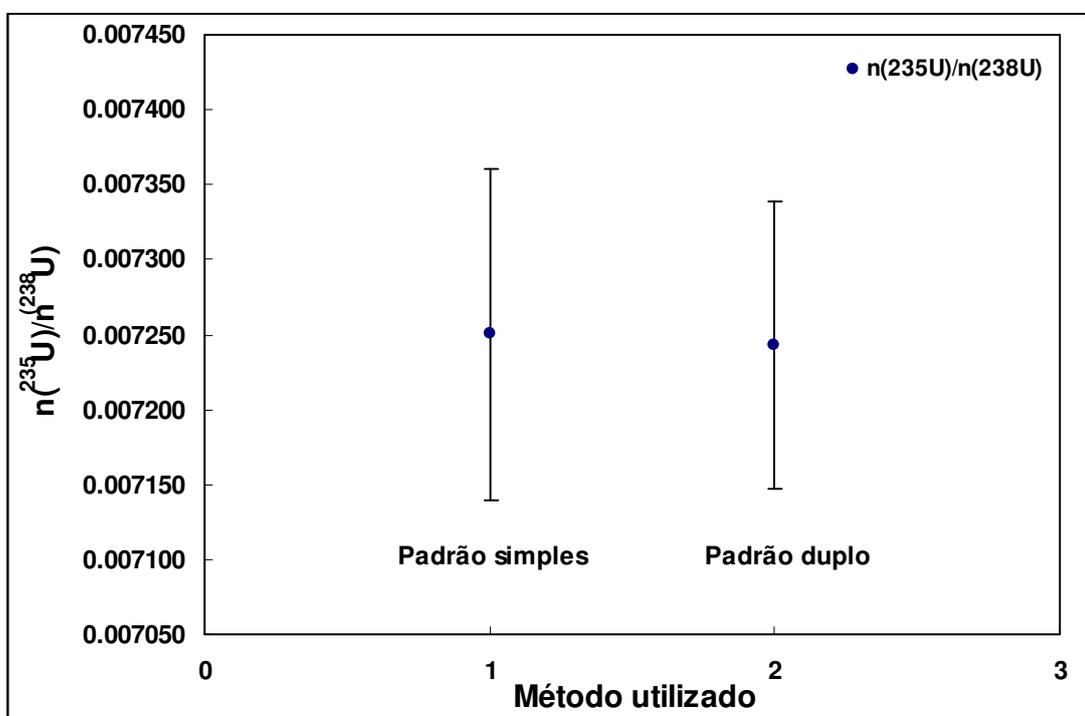


Figura 36 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas gerados pela técnica de ICP QMS usando os métodos do padrão simples e duplo para a amostra MRI 0.7

Assim, pode-se afirmar que os valores de incerteza de medição expandida (U) típicos para a técnica de ICP QMS encontram-se ao redor de 1,0 %, maior valor obtido entre as técnicas e métodos estudados até este momento.

É interessante observar que embora os valores típicos da repetibilidade para a leitura da razão isotópica nesta técnica estejam em torno de 0,5 %¹³, a incerteza de medição expandida encontra-se em torno de 1,0 %. Isto comprova o quanto é importante a execução da metodologia da norma ISO-GUM para avaliar corretamente a incerteza de medição nas medidas de razão isotópica.

O estudo da contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada resultou nos valores apresentados na tabela 35.

Tabela 35 Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ por ICP QMS utilizando o método do padrão simples

MRI	Componente	Contribuição (%)
0.5	SB	0,9
	R	99,0
	MR	0,1
0.7	SB	0,7
	R	99,3
	MR	0,0
2.5	SB	0,1
	R	99,8
	MR	0,1
3.5	SB	0,2
	R	99,7
	MR	0,1

SBA = Subtração do branco analítico

R = Repetibilidade

MR = Materiais de referência isotópicos utilizados

O componente dominante no balanço das incertezas é inequivocamente a repetibilidade das leituras do feixe iônico, responsável por mais que 99,0 % do valor final da incerteza de medição.

É também interessante observar que a contribuição da operação de subtração do sinal do branco analítico é maior do que a contribuição dos materiais de referência isotópicos.

Este fato paradoxal não significa que a correção do efeito da discriminação de massas não tenha sido executada, mas sim que a sua participação na incerteza final acabou sendo ofuscada por componentes mais importantes.

A tabela 35 também revela que a contribuição do branco analítico no valor final da incerteza de medição diminui à medida que o valor da razão isotópica aumenta. Esta tendência é bastante compreensível porque com o aumento da concentração do isótopo ^{235}U na amostra, uma intensidade de sinal maior pode ser gerada, de forma que a razão isotópica pode ser medida de maneira mais eficiente.

5.2.1.4 Resultados obtidos pela técnica de MC ICPMS

Os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ proporcionados pelos métodos do padrão simples e padrão duplo foram obtidos utilizando o espectrômetro de massas Nu Plasma.

O efeito de discriminação de massas foi avaliado utilizando-se 12 amostras de materiais do IRMM apresentados nas tabelas 2 e 3. O valor médio do fator de discriminação (K_{mc}) foi igual a $1,02317 \pm 0,00054$ (0,053 %, $k = 2$). A figura 37 apresenta a dispersão dos valores em torno do valor médio calculado.

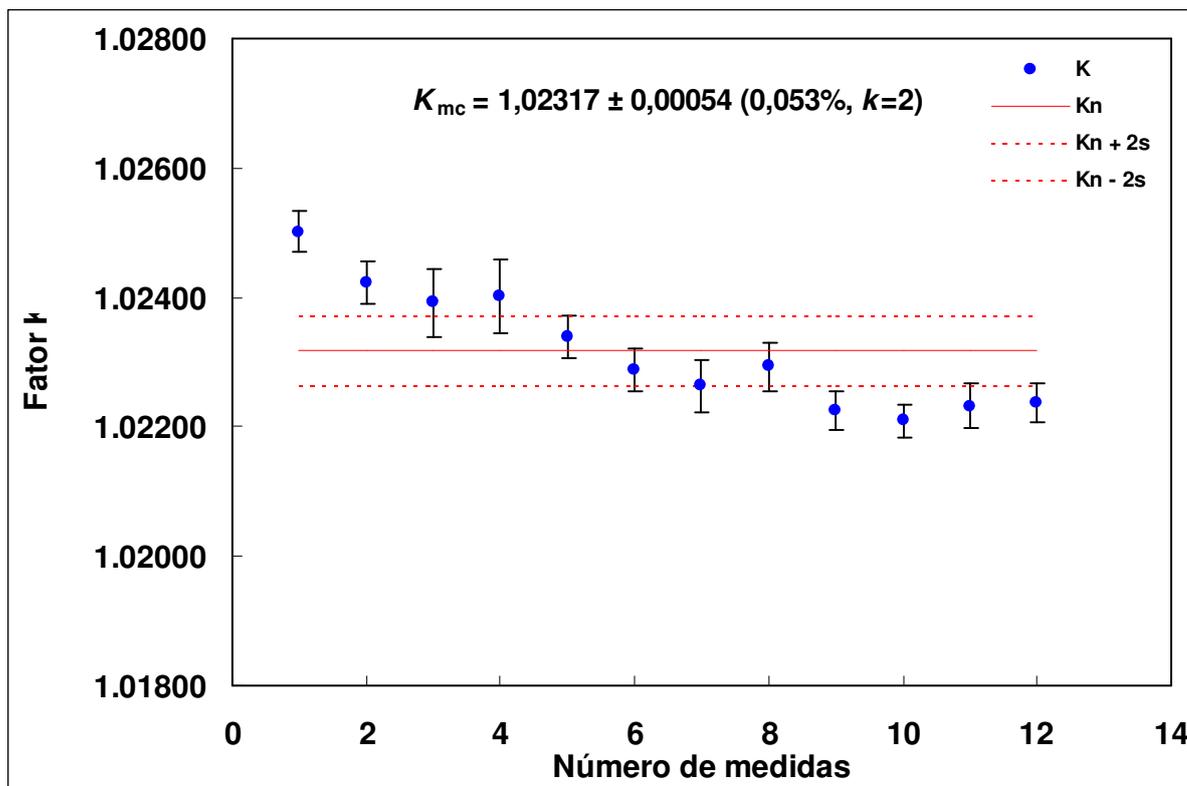


Figura 37 Fator de discriminação de massas e incertezas de medição expandidas obtidas pela técnica de MC ICPMS

A figura 37 revela uma tendência de queda sistemática na magnitude dos valores obtidos. Este comportamento é fruto da variação na intensidade do sinal de resposta devido a seqüências de processamento muito longas.

Assim, para este instrumento em particular, deve-se sempre programar seqüências de medição de razão isotópica somente para um pequeno número de amostras em série, intercalando sempre que possível materiais de referência isotópicos para poder monitorar a magnitude do efeito de discriminação de massas.

Os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ produzidos pelos métodos do padrão simples e duplo são apresentados na tabela 36.

Tabela 36 Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por MC ICPMS utilizando os métodos do padrão simples e padrão duplo

MRI	MC ICMS	<i>U</i>	MC ICMS	<i>U</i>
	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	%
	Padrão simples	<i>k</i> =2	Padrão duplo	<i>k</i> =2
0.5	0,005 355 9 (25)	0,047	0,005 353 8 (23)	0,043
0.7	0,007 253 7 (37)	0,051	0,007 252 0 (34)	0,047
2.5	0,024 222 (120)	0,050	0,024 220 (110)	0,045
3.5	0,035 468 8 (90)	0,025	0,035 476 5 (87)	0,025

Os valores de razão isotópica e incerteza de medição obtidos são muito semelhantes de forma que não existe uma diferença significativa nos resultados gerados pelos dois métodos estudados.

O que é verdadeiramente importante observar é a grande diferença nos valores típicos da incerteza de medição obtidos nas técnicas de ICP QMS (1,0 %) e MC ICPMS (0,05 %), apresentadas nas tabelas 34 e 36 respectivamente

A primeira demonstrou ser uma técnica caracterizada pela simplicidade e rapidez na execução das análises, embora esteja sempre associada aos maiores valores de incerteza de medição. A última demonstrou ser uma técnica com rotinas de calibração complexas, que exigem o controle de diversos parâmetros instrumentais para poder produzir resultados associados a incertezas de medição reduzidas.

O estudo da contribuição dos componentes da incerteza de medição no balanço de incertezas esta apresentado na tabela 37.

Tabela 37 Contribuição dos componentes no valor da incerteza padrão combinada associada à razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida pela técnica de MC ICPMS utilizando o método do padrão simples

MRI	Componente	Contribuição (%)
0.5	SB	11,2
	R	66,1
	MR	22,6
0.7	SB	14,4
	R	66,5
	MR	19,1
2.5	SB	8,8
	R	79,2
	MR	11,9
3.5	SB	2,7
	R	32,3
	MR	64,9

SB = Subtração do branco analítico

R = Repetibilidade

MR = Materiais de referência isotópicos utilizados

Os componentes da incerteza que apresentam participação mais significativa são a subtração do sinal medido no branco analítico, a repetibilidade das leituras do feixe iônico e os materiais de referência isotópicos utilizados.

A tabela 37 mostra em linhas bem gerais que a participação percentual do branco analítico e da repetibilidade tendem a diminuir à medida que aumenta o valor da razão isotópica na amostra processada. Diferentemente do que ocorreu na técnica de ICP QMS, os materiais de referência isotópicos tem uma grande participação no valor da incerteza de medição.

5.2.1.5 Grau de equivalência dos valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

Uma vez que foram obtidos resultados das razões isotópicas $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para o conjunto das amostras utilizando as mais importantes técnicas e métodos de espectrometria de massas, faz-se necessário verificar o seu grau de equivalência.

Se os resultados de medição obtidos forem efetivamente equivalentes ou concordantes, passaremos a selecionar os resultados mais confiáveis para os objetivos fixados neste programa experimental.

Os resultados mais confiáveis para a certificação oficial das amostras de UF_6 são aqueles gerados pelas técnicas que apresentaram maior controle instrumental, de forma que produziram resultados com maior repetibilidade, reprodutibilidade e conseqüentemente menor incerteza de medição.

A tabela 38 apresenta os resultados obtidos para algumas amostras criteriosamente escolhidas devido a sua maior importância no ciclo do combustível nuclear: urânio com composição isotópica natural (MRI 0.7), empobrecido (MRI 0.5) e enriquecido (MRI 3.5 e MRI 20) no isótopo ^{235}U .

Tabela 38 Resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos por diversas técnicas e métodos analíticos, incerteza expandida absoluta (U), incerteza expandida percentual ($U\%$) e contribuição relativa (%) dos componentes da incerteza de medição

MRI	Técnica	GSMS	TIMS	MC ICPMS	TIMS	ICP QMS
	Instrumento	MAT 511	Triton	Nu	MAT 262	Elan 6000
	Método	Padrão duplo	Evaporação total	Padrão simples	Tradicional	Padrão simples
0.5	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,005 354 7	0,005 355 1	0,005 355 9	0,005 348 1	0,005 375
	U (k=2)	0,000 001 7	0,000 001 8	0,000 002 5	0,000 006 9	0,000 088
	U (%)	0,032	0,034	0,047	0,13	1,64
	Contribuição (%)					
	MR	99,5	81,7	22,6	46,4	0,1
	R	0,5	18,3	66,1	53,6	99,0
	SB	-	-	11,2	-	0,9
0.7	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,007 254 3	0,007 253 7	0,007 253 7	0,007 245 4	0,007 25
	U (k=2)	0,000 001 6	0,000 002 7	0,000 003 7	0,000 008 9	0,000 11
	U (%)	0,022	0,037	0,051	0,13	1,52
	Contribuição (%)					
	MR	97,4	67,0	19,1	40,8	0,0
	R	2,7	33,0	66,5	59,2	99,3
	SB	-	-	14,4	-	0,7
3.5	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,035 469 8	0,035 469	0,035 468 8	0,035 445	0,035 48
	U (k=2)	0,000 004 7	0,000 012	0,000 009 0	0,000 042	0,000 34
	U (%)	0,013	0,034	0,025	0,12	0,96
	Contribuição (%)					
	MR	97,8	75,5	64,9	46,4	0,1
	R	2,2	24,5	32,3	53,6	99,7
	SB	-	-	2,7	-	0,2
20	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0,254 42	0,254 354	-	0,254 23	-
	U (k=2)	0,000 28	0,000 090	-	0,000 35	-
	U (%)	0,11	0,036	-	0,14	-
	Contribuição (%)					
	MR	97,8	72,8	-	34,8	-
	R	2,2	27,2	-	65,2	-
	SB	-	-	-	-	-

A primeira constatação que se obtém dos resultados apresentados na tabela 38 é que, desde que as incertezas de medição expandidas sejam consideradas, existe um elevado grau de equivalência entre os resultados experimentais obtidos nas diversas faixas de razão isotópica estudadas.

Esta elevado grau de equivalência de resultados pode ser mais facilmente reconhecido através da figura 38, onde são apresentados os resultados de razão isotópica para a amostra MRI 0.7.

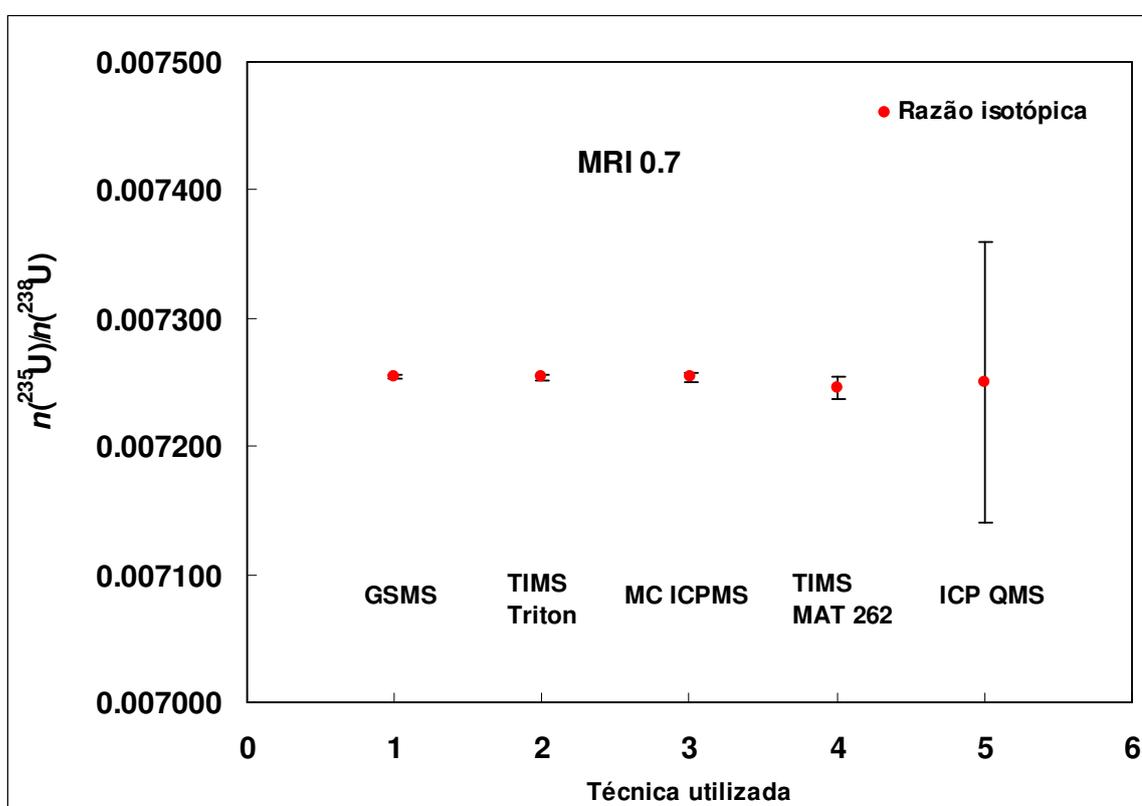


Figura 38 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas de medição expandidas gerados por todas as técnicas para a amostra MRI 0.7

Ao excluir da figura 38 os resultados de medição produzidos pelas técnicas de ICP QMS e TIMS-MAT 262, por terem apresentado valores de incertezas bem superiores aos demais, pode-se obter uma visualização mais nítida dos resultados produzidos pelas técnicas mais precisas, GSMS, TIM-Triton e MC ICPMS, como mostram as figuras 39, 40 e 41, associadas as amostras MRI 0.7, 3.5 e 20 respectivamente.

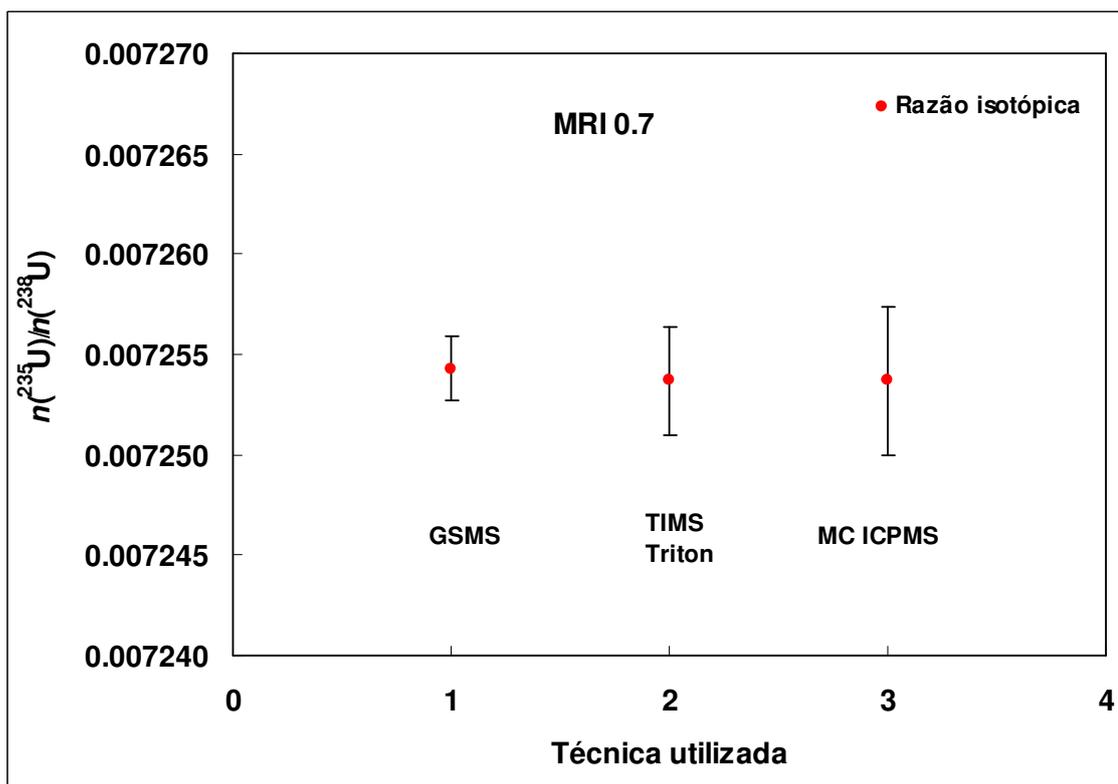


Figura 39 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 0.7

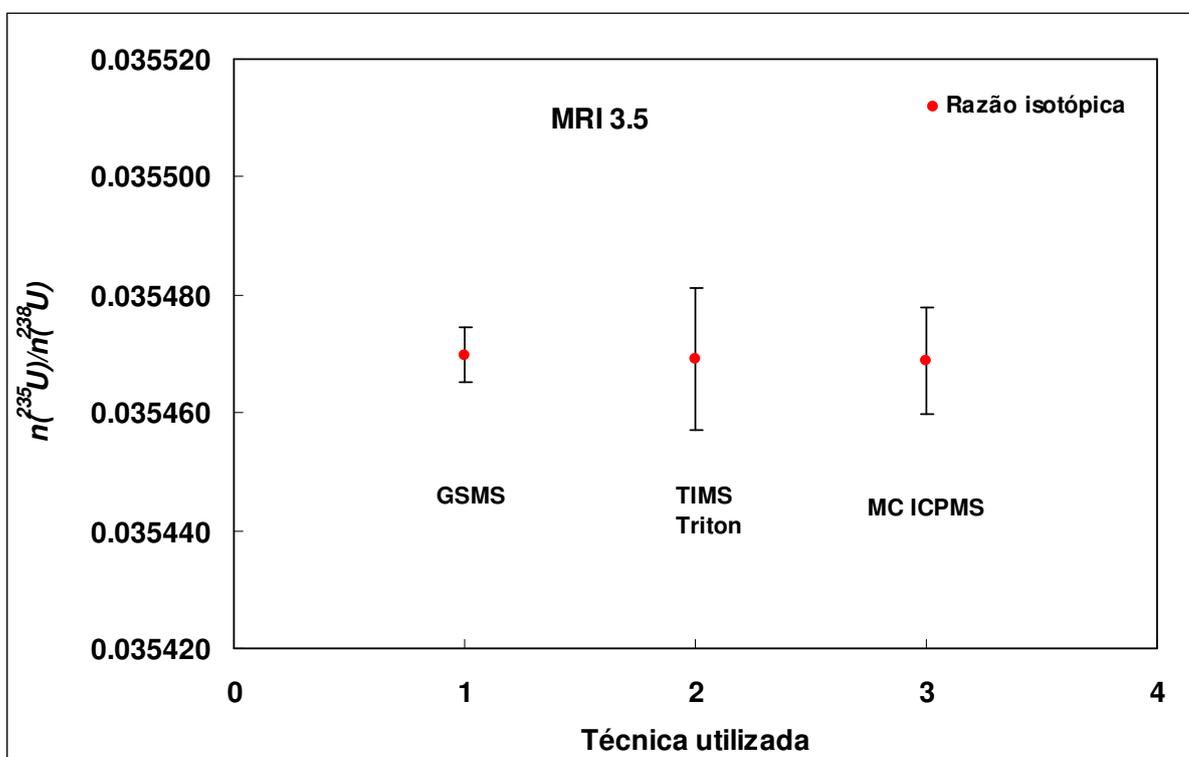


Figura 40 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 3.5

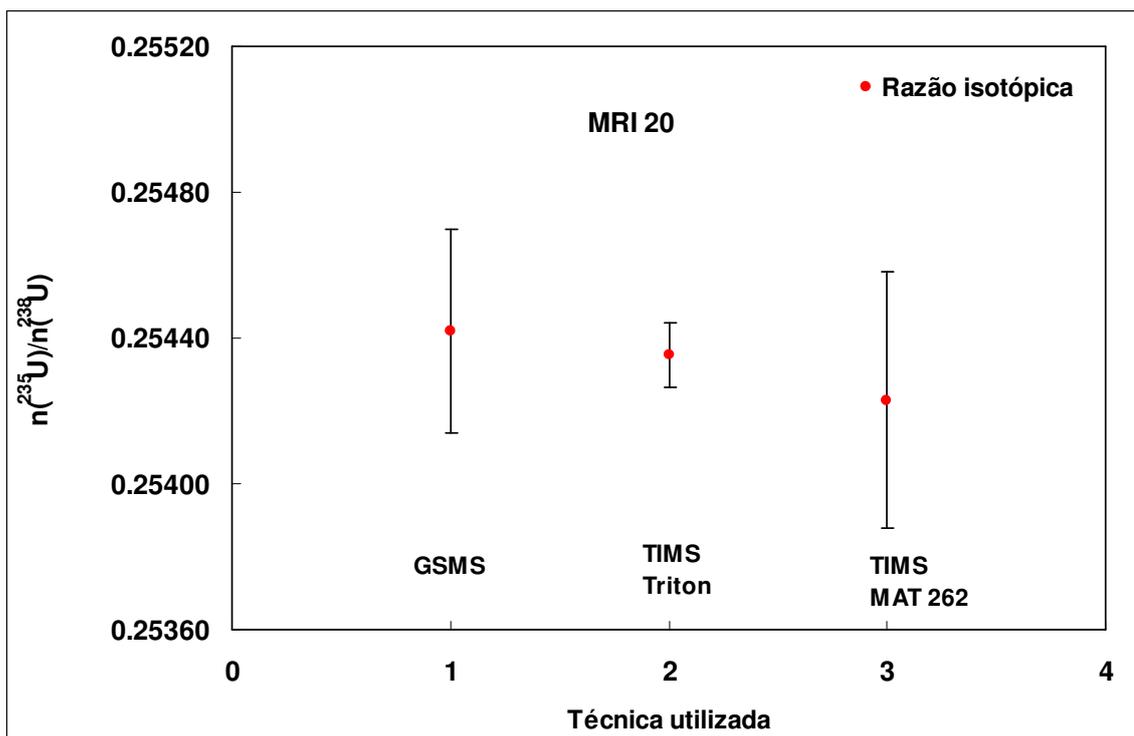


Figura 41 Valores de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incertezas geradas somente pelas técnicas mais precisas para a amostra MRI 20

A segunda constatação que se obtém da tabela 38 refere-se a incerteza de medição expandida percentual ($U\%$) típica de cada técnica e método utilizado. Tome-se, para efeito de explanação dos resultados obtidos, a amostra MRI 3.5. Os resultados revelam que a técnica de ICP QMS, a mais simples e rápida entre todas, apresenta o maior valor de incerteza de medição (0,96 %). À medida que aumenta a sofisticação da técnica utilizada, o valor da incerteza de medição vai diminuindo até se chegar a técnica de GSMS, a mais complexa e lenta entre todas, onde o valor de incerteza foi o menor obtido (0,013 %).

O maior componente da incerteza de medição na técnica de ICP QMS é a repetibilidade das leituras (99,7 %). À medida que aumenta a complexidade das técnicas utilizadas, aumenta a capacidade em produzir leituras de razão isotópicas precisas, de forma que a contribuição desse componente no balanço de incertezas vai diminuindo até chegar na técnica de GSMS, onde a repetibilidade apresenta o menor valor (2,2 %) obtido.

Um comportamento oposto ocorre com os materiais de referência isotópicos, que muito pouco contribuem para a incerteza dos resultados na técnica de ICP QMS (0,1 %), mas acabam por se tornar o componente dominante na técnica de GSMS (97,8 %).

Os resultados apresentados na tabela 38 também mostram o quanto a utilização de analisador magnético é eficaz em reduzir a contribuição da repetibilidade do valor inicialmente obtido na técnica de ICP QMS (99,7 %) para o valor obtido na técnica de MC ICPMS (32,3 %).

A introdução de uma tecnologia eletrônica mais avançada para transmissão, detecção dos íons e amplificação do sinal no espectrômetro de massas Triton permitiu uma redução da contribuição da repetibilidade do valor inicialmente obtido no MAT 262 (53,6 %) para o valor obtido no Triton (24,5 %). Conseqüentemente, a incerteza de medição diminuiu do valor obtido no MAT 262 utilizando o método tradicional (0,12 %) para o valor obtido no Triton pelo método da evaporação da amostra (0,034 %).

A contribuição dos diversos componentes na incerteza dos resultados de razão isotópica obtidos para a amostra MRI 3.5 utilizando as técnicas e métodos descritos pode ser visualizada na figura 42. Mais uma vez evidencia-se a crescente participação dos materiais de referência na incerteza à medida que técnicas de análise com maior precisão de medição são utilizadas.

Uma conclusão importante obtida nestes experimentos é que quanto mais precisa for uma técnica, menor é a contribuição da repetibilidade das leituras no balanço de incertezas e, conseqüentemente, maior é a contribuição dos materiais de referência utilizados. Assim, quando se necessita obter resultados extremamente confiáveis, é necessário não somente dispor de instrumentos capazes de gerar resultados altamente precisos, mas também selecionar os materiais de referência isotópicos associados às menores incertezas de medição.

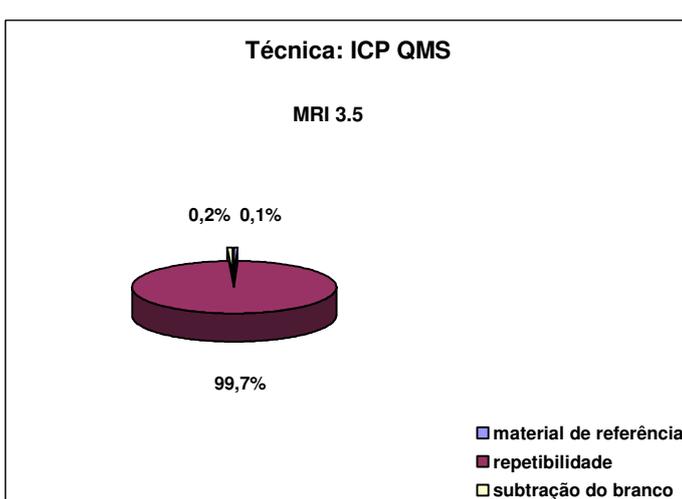
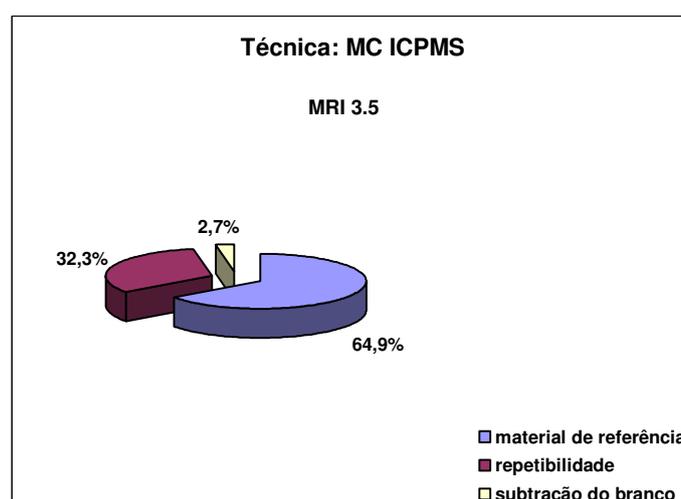
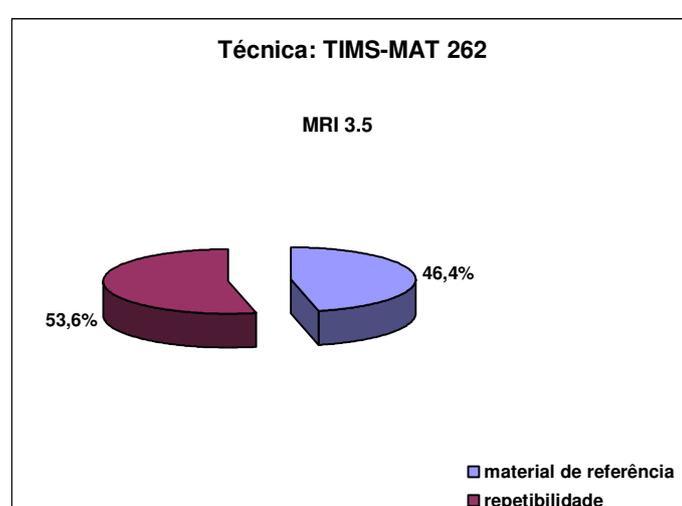
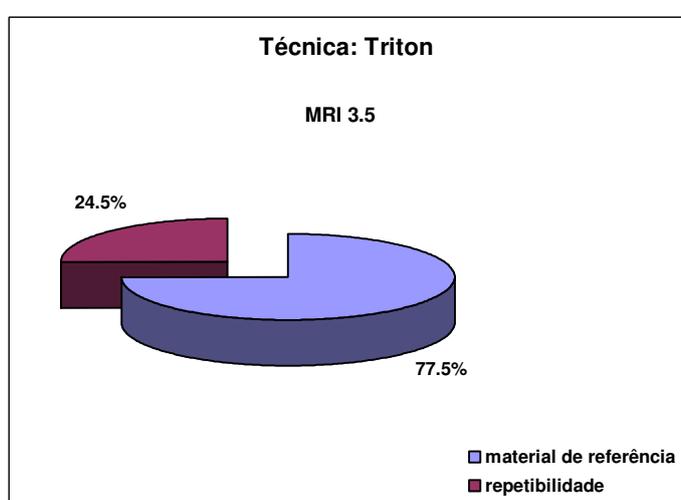
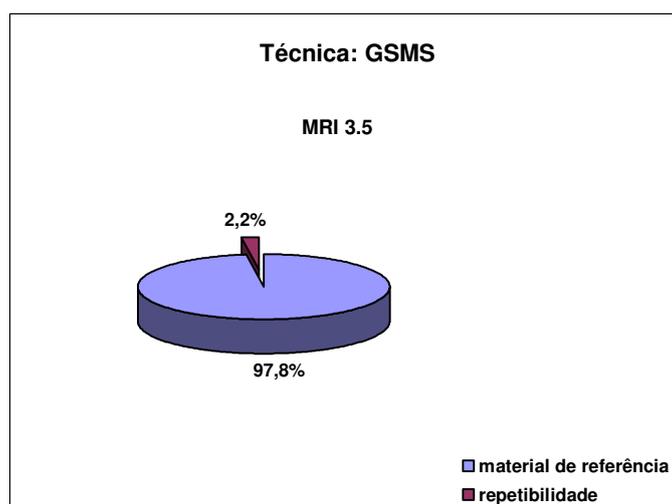


Figura 42 Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ da amostra MRI 3.5 por meio de diversas técnicas e métodos de espectrometria de massas

A tabela 38 revela ainda que, no âmbito da moderna espectrometria de massas, a técnica de GSMS é indubitavelmente aquela que apresenta resultados de razão isotópica com maior confiabilidade, isto é, resultados associados às menores incertezas de medição para a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Os baixos valores de incerteza de medição obtidos são devidos principalmente a elevada repetibilidade nas leituras de corrente iônica, que por sua vez, são fruto da simplicidade e eficiência do mecanismo de geração de íons por impacto de elétrons, único dispositivo que gera íons monoenergéticos.

A técnica de GSMS permite que amostra e o material de referência sejam introduzidos e ionizados na fonte de íons nas mesmas condições operacionais, de maneira que uma grande reprodutibilidade pode ser obtida. Isto já não ocorre na técnica de TIMS porque as condições de ionização se alteram acentuadamente de um filamento para o outro do carrossel.

É importante sublinhar que para se valer da grande reprodutibilidade característica do mecanismo de geração de íons por impacto de elétrons, a amostra deve estar obrigatoriamente na forma gasosa, o que não é possível para a grande maioria dos elementos em sua forma química natural.

Para contornar essa restrição é necessário utilizar procedimentos de conversão destes elementos para substâncias que possam ser analisados na forma gasosa como, por exemplo, SiF_6 e CO_2 para os elementos Si e C.

Uma outra desvantagem dos instrumentos que utilizam o mecanismo de geração de íons por impacto de elétrons é que as análises são extremamente lentas, especialmente quando existe a necessidade de se utilizar o método do padrão duplo para obter resultados com as baixas incertezas de medição.

Já os mecanismos de ionização por termoionização e por plasma induzido apresentam de fato as seguintes vantagens em relação ao mecanismo de impacto de elétrons: versatilidade (podem ionizar eficientemente um maior número de elementos), sensibilidade de medição (necessitam somente de uma

baixa concentração do elemento para gerar um sinal de resposta com intensidade elevada) e rapidez de análise (permitem executar dezenas de amostras por dia).

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram também constatar que a magnitude do fenômeno da discriminação de massas é diferente em cada uma das técnicas e métodos de espectrometria de massas estudadas.

A tabela 39 apresenta o valor médio do fator de discriminação de massas (K) para cada técnica e método e sua incerteza de medição expandida (U).

Tabela 39 Valor médio do fator de discriminação de massas (K) e incerteza de medição expandida (U) para diversas técnicas e métodos

Técnica	Método	K	U (%)
GSMS	Padrão duplo	1,001 2 (40)	0,40
TIMS-MAT 262	Tradicional	0,997 65 (79)	0,080
TIMS-MAT 262	Evaporação total	0,999 71 (18)	0,018
TIMS-Triton	Evaporação total	1,000 38 (13)	0,013
ICP QMS	Tradicional	1,016 6 (17)	0,17
MC ICPMS	Tradicional	1,023 17 (54)	0,053

Os resultados apresentados na tabela 39 revelam que o fenômeno da discriminação de massas ocorre com maior intensidade nas técnicas de ICP QMS e MC ICPMS.

O valor médio do fator de discriminação de massas nessas técnicas é sempre maior que a unidade ($K > 1$), indicando que o valor da razão isotópica certificada é sempre maior da razão isotópica medida (equação 51, página 111). O motivo deste fato é que nestas técnicas existe uma transmissão preferencial do isótopo mais pesado (^{238}U).

O fenômeno da discriminação de massas ocorre com a menor intensidade na técnica de TIMS, qualquer que seja o instrumento ou método utilizado.

Na técnica de TIMS-MAT 262 utilizando o método tradicional, verifica-se que o valor médio do fator de discriminação de massas é menor que a unidade ($K < 1$), confirmando que a evaporação preferencial dos isótopos mais leves da amostra tem como consequência a obtenção de valores de razão superiores ao valor real existente na amostra.

A utilização do método da evaporação total na técnica de TIMS-MAT 262 e TIMS-Triton permitiu obter as menores incertezas de medição para o valor médio do fator de discriminação, o que confirma a coleta nos detectores de quase toda a amostra depositada e evaporada do filamento.

Os dados obtidos para fenômeno da discriminação de massas na técnica de GSMS não permite maiores comentários, já que juntamente com este fenômeno ocorre o efeito memória na fonte de íons do instrumento.

Uma vez que foi demonstrado que todos os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtidos são equivalentes, a indagação sobre qual seriam os resultados mais confiáveis para certificar os materiais produzidos encontra uma resposta precisa: deve-se verificar qual é a meta de incerteza de medição.

A meta de incerteza de medição para a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para os diversos materiais nucleares listados nas tabelas 15 e 17 pode ser fixada em 0,10%. Assim, somente as técnicas de GSMS, TIMS-Triton e MC ICPMS podem atender esse requisito, como indica a tabela 38.

O critério mais adequado para certificar as amostras consiste em selecionar a técnica que produziu os resultados associados às menores incertezas expandidas. Esta decisão é motivada pelo reconhecimento de que em análises efetuadas pelas técnicas mais precisas, a maior contribuição para a incerteza é proveniente dos materiais de referência isotópicos utilizados.

Dessa forma, foram escolhidos os resultados da técnica de GSMS para todas as amostras do programa com exceção da amostra MRI 20, para a qual será utilizado o resultado gerado pela técnica de TIMS-Triton.

5.2.2 Resultados dos valores de razão $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

5.2.2.1 Resultados obtidos por TIMS e MC ICPMS

Os resultados de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ foram inicialmente obtidos com o espectrômetro de massas Finnigan MAT modelo 262 utilizando o método tradicional para todas as amostras. Não foi possível investigar o método da evaporação total para estas razões porque o programa de controle dos parâmetros instrumentais deste espectrômetro somente foi otimizado para a obtenção da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Em seguida foi selecionado algumas amostras e foram obtidos resultados utilizando o espectrômetro Finnigan Triton com o método da evaporação total da amostra e o espectrômetro Nu Plasma com o método do padrão simples.

Os resultados para a razão $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ são apresentados na tabela 40.

Tabela 40 Resultados de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incerteza de medição expandida (U) obtidos por TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton

MRI	TIMS -MAT 262	U	MC ICPMS	U	TIMS -Triton	U
	Tradicional $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$	Padrão simples $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$	Evaporação total $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$
0.5	$3,529 \cdot 10^{-5}$ (24)	0,69	$3,582 \cdot 10^{-5}$ (12)	0,33	$3,581 \cdot 10^{-5}$ (45)	0,13
0.7	$5,596 \cdot 10^{-5}$ (62)	1,11	$5,67 \cdot 10^{-5}$ (20)	0,35	$5,658 \cdot 10^{-5}$ (41)	0,07
1.0	$8,70 \cdot 10^{-5}$ (10)	1,15	-	-	-	-
2.5	$2,083 \cdot 10^{-4}$ (18)	0,86	$2,092 \cdot 10^{-4}$ (82)	0,39	$2,092 \cdot 10^{-4}$ (13)	0,06
3.5	$3,337 \cdot 10^{-4}$ (30)	0,90	$3,331 \cdot 10^{-4}$ (14)	0,41	$3,327 \cdot 10^{-4}$ (18)	0,05
4.5	$4,411 \cdot 10^{-4}$ (98)	2,22	-	-	-	-
6.5	$8,725 \cdot 10^{-4}$ (78)	0,90	-	-	-	-
10	$1,032 \cdot 10^{-3}$ (67)	0,65	-	-	-	-
15	$1,744 \cdot 10^{-3}$ (44)	0,25	-	-	-	-
20	$2,427 \cdot 10^{-3}$ (49)	0,20	-	-	$2,404 \cdot 10^{-3}$ (12)	0,05

A tabela 40 revela que o conjunto de amostras deste programa apresenta a razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ com valores na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} . Nunca é demais recordar que a razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ no urânio natural apresenta um valor igual a $5,5 \cdot 10^{-5}$.

A incerteza de medição expandida ($U\%$) variou entre 0,20 a 2,22 % para a técnica de TIMS-MAT 262, entre 0,33 a 0,41 % para a técnica de MC ICPMS e entre 0,05 a 0,13 % para a técnica de TIMS-Triton.

A técnica de TIMS-Triton apresentou indubitavelmente os resultados associados as menores incertezas de medição. Isto é fruto da maior resolução, sensibilidade e amplificação de sinal do espectrômetro Finnigan Triton, como já foi apontado nos itens 3.3.2.2 e 5.2.1.5.

Neste instrumento, as correntes iônicas geradas pelos isotopos ^{234}U e ^{236}U puderam ser medidas somente nos coletores de íons Faraday enquanto que os demais espectrômetros, não dispendo de um sistema de detecção e amplificação do sinal tão eficientes, tiveram que medir as correntes iônicas utilizando os dispositivos SEM

È muito importante observar que, contrariamente do que ocorreu no caso da medição da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, quando não se observou diferenças substanciais entre as técnicas de TIMS-MAT 262 e TIMS-Triton para o método da evaporação da amostras, neste caso foi verificada uma redução nos valores da incerteza na ordem de 5 a 10 vêzes.

O progresso científico efetivamente obtido na medição das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ se evidencia ao comparar os valores de incerteza reportados na tabela 40 com os valores dos materiais de referência produzidos pelo IRMM (5,3 a 5,9 %) e pelo NBL (0,2 a 2,2 %).

A contribuição dos componentes no valor da incerteza de medição expandida nas técnicas de MC ICPMS e TIMS-Triton é apresentada na tabela 41.

Tabela 41 Contribuição dos componentes no valor da incerteza associada a razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por MC ICPMS e TIMS-Triton

MRI	Componente	MC ICPMS (%)	TIMS-Triton (%)
		Padrão simples	Evaporação total
0.5	R	72,3	83,8
	MR	0,8	16,2
	TM	26,7	-
	SB	0,2	-
0.7	R	70,3	50,6
	MR	0,7	49,4
	TM	28,6	-
	SB	0,4	-
2.5	R	16,10	29,0
	MR	0,30	71,0
	TM	83,10	-
	SB	0,0	-
3.5	R	22,8	7,60
	MR	0,0	92,4
	TM	76,9	-
	SB	0,10	-
20	R	-	0,20
	MR	-	99,8
	TM	-	-
	SB	-	-

R = Repetibilidade

MR = Materiais de referência isotópicos utilizados

TM = Tempo morto do detector de íons SEM

SB = Subtração do branco analítico

A tabela 41 revela que, para a técnica de TIMS-Triton, a repetibilidade nas leituras é o fator mais importante no balanço de incertezas quando o valor da razão $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ é baixo como aquele das amostra MRI 0.5 .

A baixa concentração do isótopo ^{235}U nessa amostra implica em uma pequena intensidade de sinal, que é difícil de ser medida. Mas à medida que aumenta o valor da razão isotópica, aumenta o valor da intensidade de sinal, que agora pode ser melhor medido, diminuindo a participação da repetibilidade no balanço de incertezas.

Dessa forma, com o aumento da razão isotópica, aumenta a contribuição do material de referência, até ele se tornar o componente dominante nas amostras MRI 2.5, 3.5 e 20.

A maior dificuldade encontrada no processo de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ por meio da técnica de MC ICPMS é revelada pelo maior número de componentes presentes no balanço de incertezas. Isso é fruto da utilização da fonte de plasma, que pode realmente ionizar a grande maioria dos elementos químicos, mas é um mecanismo muito mais complexo do que a termoionização.

Para as amostras MRI 0.5 e 0.7, a repetibilidade das leituras é o fator dominante no balanço de incertezas, contribuindo com 72,3 e 70,3 % do valor da incerteza de medição.

È interessante observar que a correção do tempo morto apresenta grande contribuição em todas as amostras analisadas, chegando a ser o componente dominante nas amostras MRI 2.5 e 3.5.

A contribuição dos diversos componentes da incerteza de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para a amostra MRI 3.5 proporcionadas pelas técnicas de MC ICPMS e TIMS-Triton pode ser visualizada nas figuras 43 e 44 respectivamente.

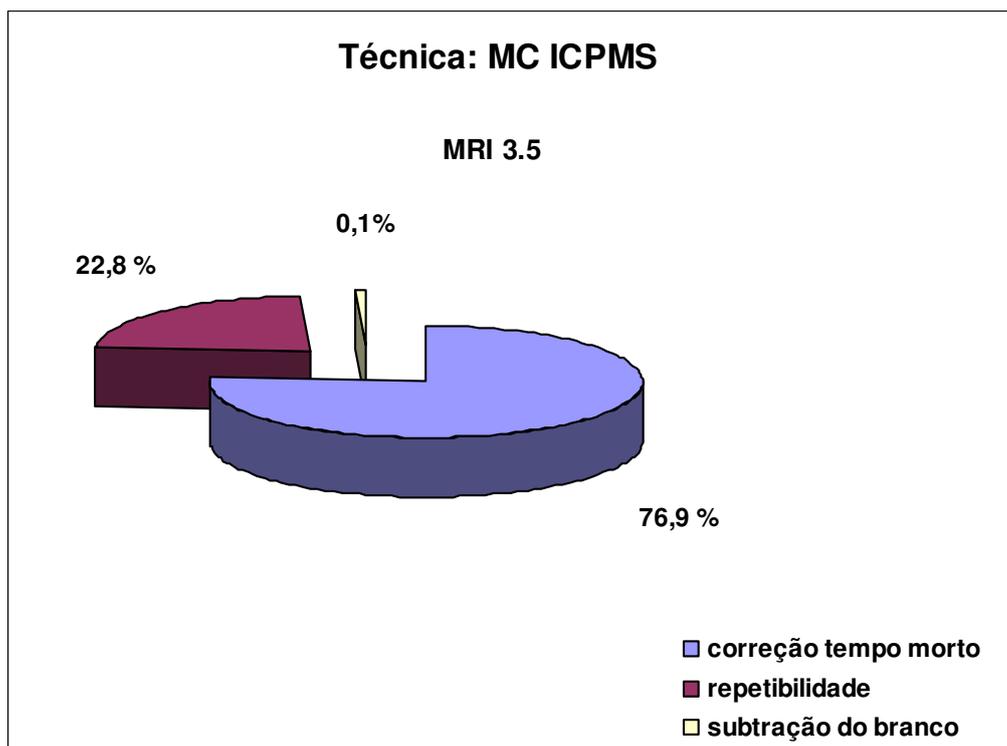


Figura 43 Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de MC ICPMS

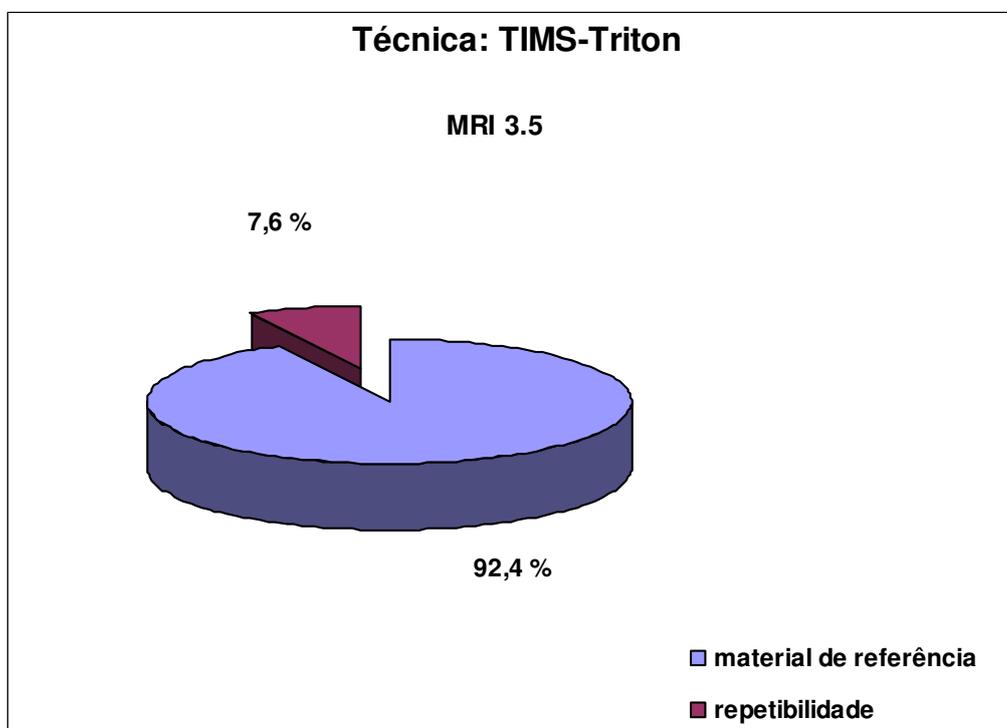


Figura 44 Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de TIMS-Triton

Os resultados para a razão $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ apresentados na tabela 42.

Tabela 42 Resultados de razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e incerteza de medição (U) pelas técnicas de TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton

MRI	TIMS -MAT 262	U	MC ICPMS	U	TIMS -Triton	U
	Tradicional $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$	Padrão simples $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$	Evaporação total $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	% $k=2$
0.5	$1,138\ 2 \cdot 10^{-6}$ (86)	0,76	$1,158 \cdot 10^{-6}$ (24)	2,10	$1,148\ 0 \cdot 10^{-6}$ (32)	0,28
0.7	-	-	$4,68 \cdot 10^{-8}$ (94)	20,0	$3,213\ 3 \cdot 10^{-8}$ (89)	0,28
1.0	$2,917 \cdot 10^{-6}$ (40)	1,37	-	-	-	-
2.5	$1,173 \cdot 10^{-7}$ (36)	3,07	$1,15 \cdot 10^{-7}$ (22)	19,0	$1,140\ 8 \cdot 10^{-7}$ (31)	0,27
3.5	$3,81 \cdot 10^{-4}$ (18)	4,72	$3,885 \cdot 10^{-4}$ (16)	0,40	$3,881\ 0 \cdot 10^{-4}$ (11)	0,03
4.5	$5,44 \cdot 10^{-4}$ (12)	2,21	-	-	-	-
6.5	$1,697 \cdot 10^{-4}$ (20)	1,18	-	-	-	-
10	$9,90 \cdot 10^{-4}$ (14)	1,40	-	-	-	-
15	$1,695\ 5 \cdot 10^{-3}$ (59)	0,35	-	-	-	-
20	$2,358 \cdot 10^{-3}$ (14)	0,59	-	-	$2,323\ 39 \cdot 10^{-3}$ (59)	0,03

Os resultados apresentados na tabela 42 para a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ revelam que a incerteza de medição expandida percentual (U %) variou entre 0,35 a 4,72 % para a técnica de TIMS-MAT 262, entre 0,40 a 20,0 % para a técnica de MC ICPMS e entre 0,03 a 0,28 % para a técnica de TIMS-Triton.

Da mesma forma que na razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, a técnica de TIMS-Triton apresentou os resultados associados às menores incertezas de medição expandida.

A medição da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ foi de longe a mais complexa entre todas pelo fato do isótopo ^{236}U estar presente em baixíssimas concentrações, exatamente o oposto do que ocorre com o isótopo ^{238}U .

Paralelamente, a existência dos diferentes tipos de interferências, já discutidas nos itens 4.3.2 e 4.3.3, exigiu a adoção de diversos procedimentos de correção, o que tornou a avaliação da incerteza de medição razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ mais complicada.

Esta conjugação de dificuldades acabou por resultar na obtenção dos maiores valores incertezas de medição em todo este programa experimental, como pode ser visto na tabela 42

As amostras analisadas pela técnica TIMS-Triton produziram resultados de razão isotópica com incertezas menores do que o MC ICPMS por duas razões. Por um lado, como já foi observado, o Triton possui melhores recursos instrumentais; por outro lado, o seu mecanismo de geração de íons é muito mais simples que o plasma, produzindo um menor número de espécies que interferem no processo de medição.

De qualquer forma, a comparação dos valores de incerteza expandida descritos acima com os valores dos materiais de referência isotópicos certificados produzidos pelo IRMM (5,9 a 18,5 %) ou pelo NBL (0,26 a 0,84 %) confirma as boas medidas experimentais obtidas pelas técnicas estudadas.

A contribuição relativa dos componentes da incerteza obtidos para as técnicas de MC ICPMS e TIMS-Triton é apresentada na tabela 43.

Tabela 43 Contribuição dos componentes no valor da incerteza associada a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ obtida por MC ICPMS e TIMS-Triton

MRI	Componente	MC ICPMS (%)	TIMS-Triton (%)
0.5	R	77,4	20,6
	MR	0,0	0,50
	SEM	0,50	78,9
	SB	0,0	-
	SC	21,9	-
	SUH	0,0	-
0.7	R	26,7	84,9
	MR	0,0	0,40
	SEM	0,0	14,7
	SB	0,0	-
	SC	15,6	-
	SUH	57,7	-
2.5	R	0,0	84,9
	MR	48,2	0,50
	SEM	0,0	14,6
	SB	0,3	-
	SC	50,4	-
	SUH	1,0	-
3.5	R	65,4	47,0
	MR	0,0	53,0
	SEM	16,0	-
	SB	0,4	-
	SC	18,1	-
	SUH	0,0	-
20	R	-	23,6
	MR	-	76,4

SEM = Calibrações no SEM

SC = Subtração da cauda do pico ^{238}U no pico ^{236}U

SUH = Subtração do pico $^{235}\text{UH}^+$ no pico ^{236}U

O balanço de incertezas para a técnica de TIMS-Triton é determinado por três componentes que se alternam como componentes dominantes dependendo do valor da razão isotópica medida.

Na amostra MRI 0.5, que contém a menor concentração de ^{236}U , as correções devido a utilização do SEM (calibração Faraday-SEM, linearidade e tempo morto do SEM) fazem com que este seja o componente dominante, com uma participação de 78,9 % no valor da incerteza.

Nas amostras MRI 3.5 e 20, a maior concentração de ^{236}U permite que as leituras passem a ser realizadas somente pelo coletor Faraday. Isto resulta em um aumento vertiginoso na precisão das leituras, permitindo que os materiais de referência passem a ser o componente dominante.

O balanço de incertezas para a técnica de MC ICPMS revela a participação de um maior número de componentes, que se alternam como componente dominante.

Acima de tudo, o balanço revela o impacto no valor da incerteza, da execução de diversas correções efetuadas no valor da razão isotópica, como as subtrações das intensidades da cauda do pico do ^{238}U e da intensidade do pico do $^{235}\text{UH}^+$ sobre o pico do ^{236}U .

A negligência em considerar a contribuição desses componentes no valor da incerteza expandida resultaria em valores de incerteza de medição para a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ subestimadas e em muitos casos irrealistas.

As figuras 45 e 46 apresentam a contribuição dos componentes da incerteza para a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 produzidas pelas técnicas de MC ICPMS e TIMS-Triton respectivamente.

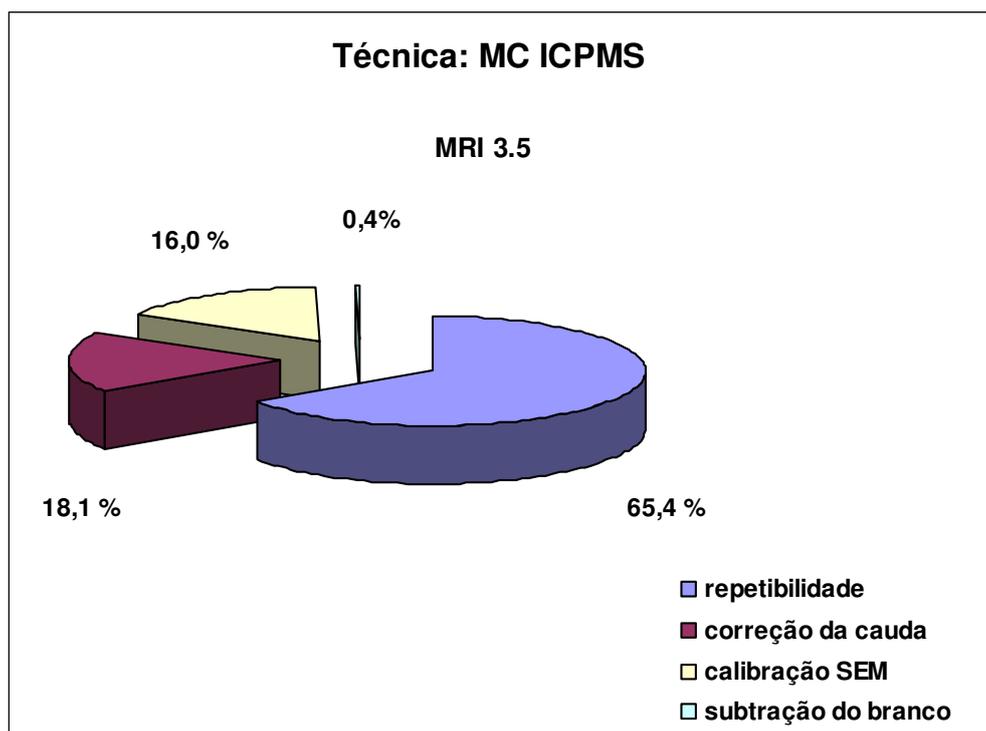


Figura 45 Contribuição dos componentes para a incerteza de medição da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de MC ICPMS

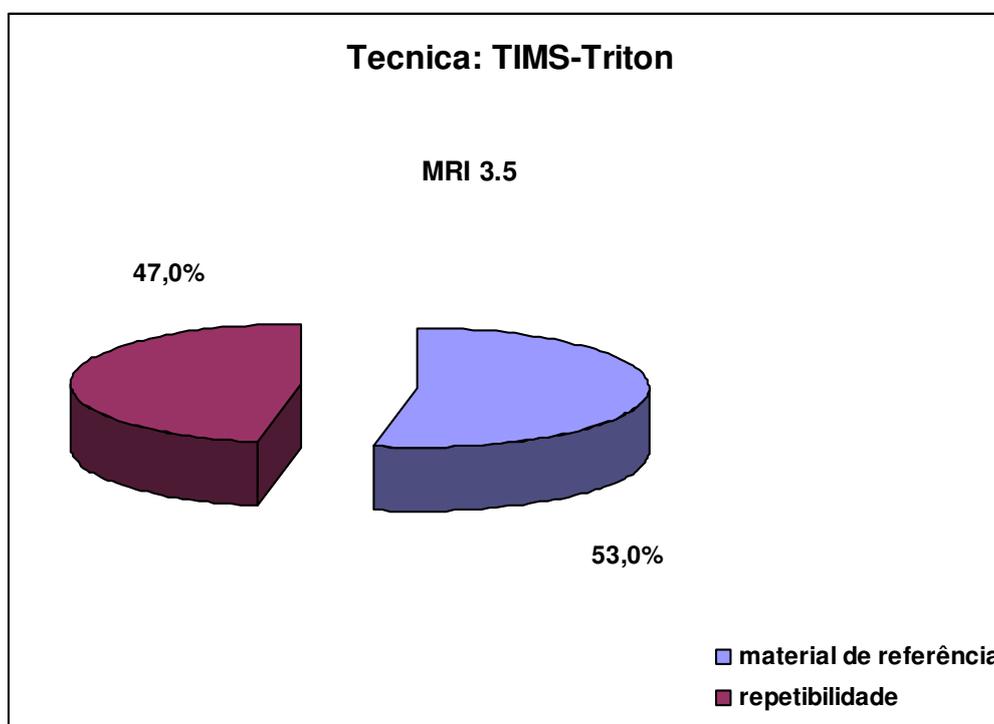


Figura 46 Contribuição dos componentes para a incerteza da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ na amostra MRI 3.5 pela técnica de TIMS-Triton

5.2.2.2 Grau de equivalência dos valores de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$

Os resultados para a razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ apresentados na tabela 40 revelaram a existência de um elevado grau de equivalência entre os resultados obtidos pelas técnicas e métodos utilizados nas diversas faixas de razão isotópica estudadas. Esta equivalência ou concordância entre os resultados pode ser visualizada na figura 47, onde são apresentados os resultados para as amostras MRI 0.5, 0.7 e 3.5.

No tocante aos resultados para a razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ apresentados na tabela 42, pode-se dizer que também existe boa concordância como pode ser visto através da figura 48. A única exceção encontrada foi a amostra MRI 0.7, onde se constatou uma discrepância entre os resultados produzidos pelas técnicas de MC ICPMS e TIMS-Triton.

Entretanto, essa discrepância deve ser minimizada por ser pequena e ter ocorrido em uma faixa de razões isotópicas extremamente baixas (10^{-8}), onde se já se encontra o limite de detecção do MC ICPMS. As correções executadas em ambas as técnicas certamente contribuíram para a discrepância verificada.

A principal utilidade da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ é a caracterização dos combustíveis nucleares queimados ¹³¹, materiais onde as razões isotópicas encontram-se na faixa de 2,0 a $5,0 \cdot 10^{-3}$. Assim, pode-se concluir com segurança que pequenas discrepâncias no valor dos materiais de referência na faixa de 10^{-8} não se constituem em problema prático para futuras medições dessa razão.

Para a certificação das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ serão utilizados os resultados produzidos pela técnica de TIMS-Triton obtidos para as amostras MRI 0.5, 0.7, 2.5, 3.5 e 20. Os resultados obtidos pela técnica de TIMS-MAT 262 serão utilizados para as demais amostras deste programa.

Os valores de incerteza de medição obtidos para estas razões isotópicas são menores que 5,0 %, atendendo a um dos objetivos deste trabalho.

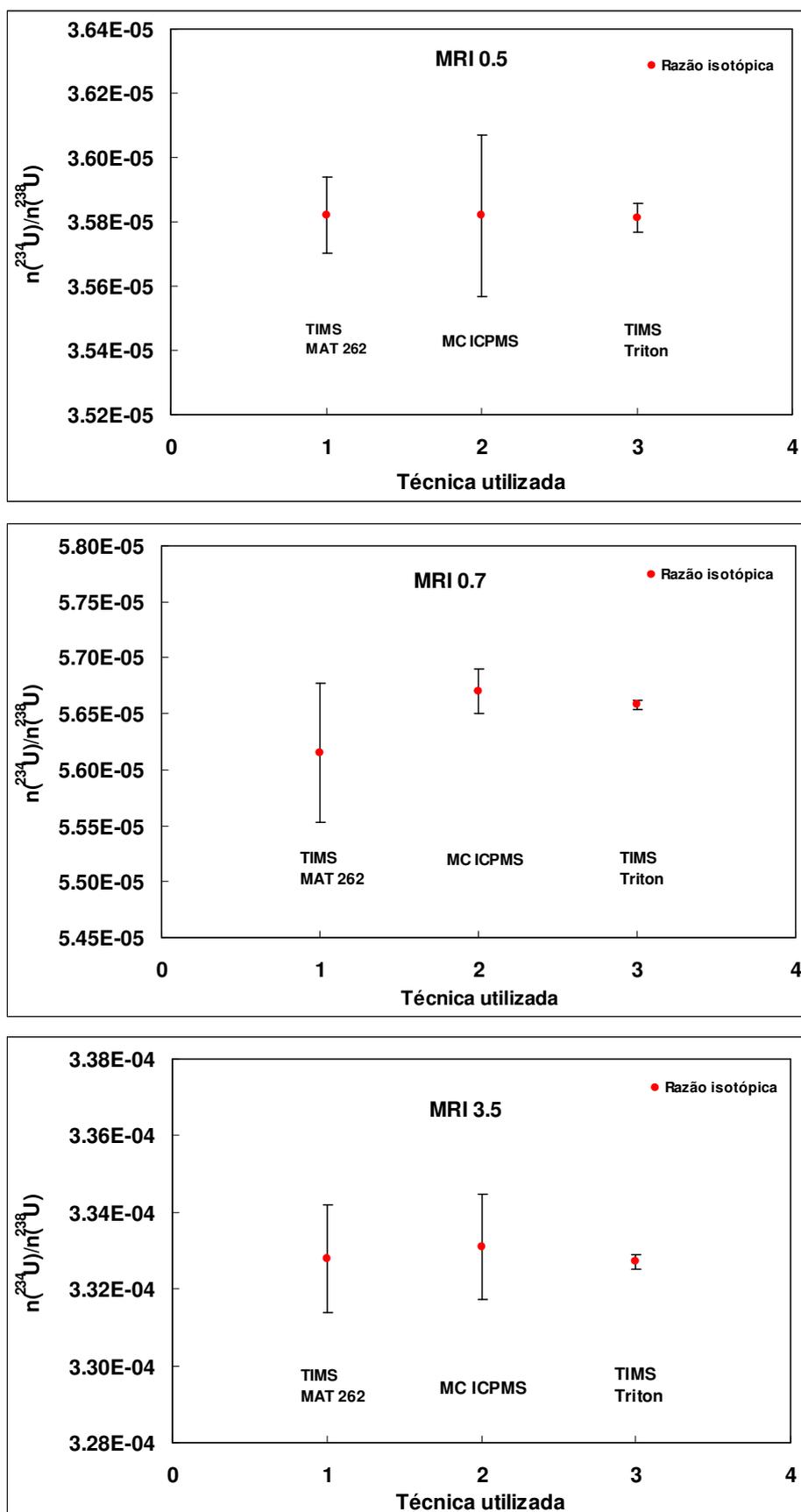


Figura 47 Resultados da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para as amostras MRI 0.5, 0.7 e 3.5 pelas técnicas de TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton

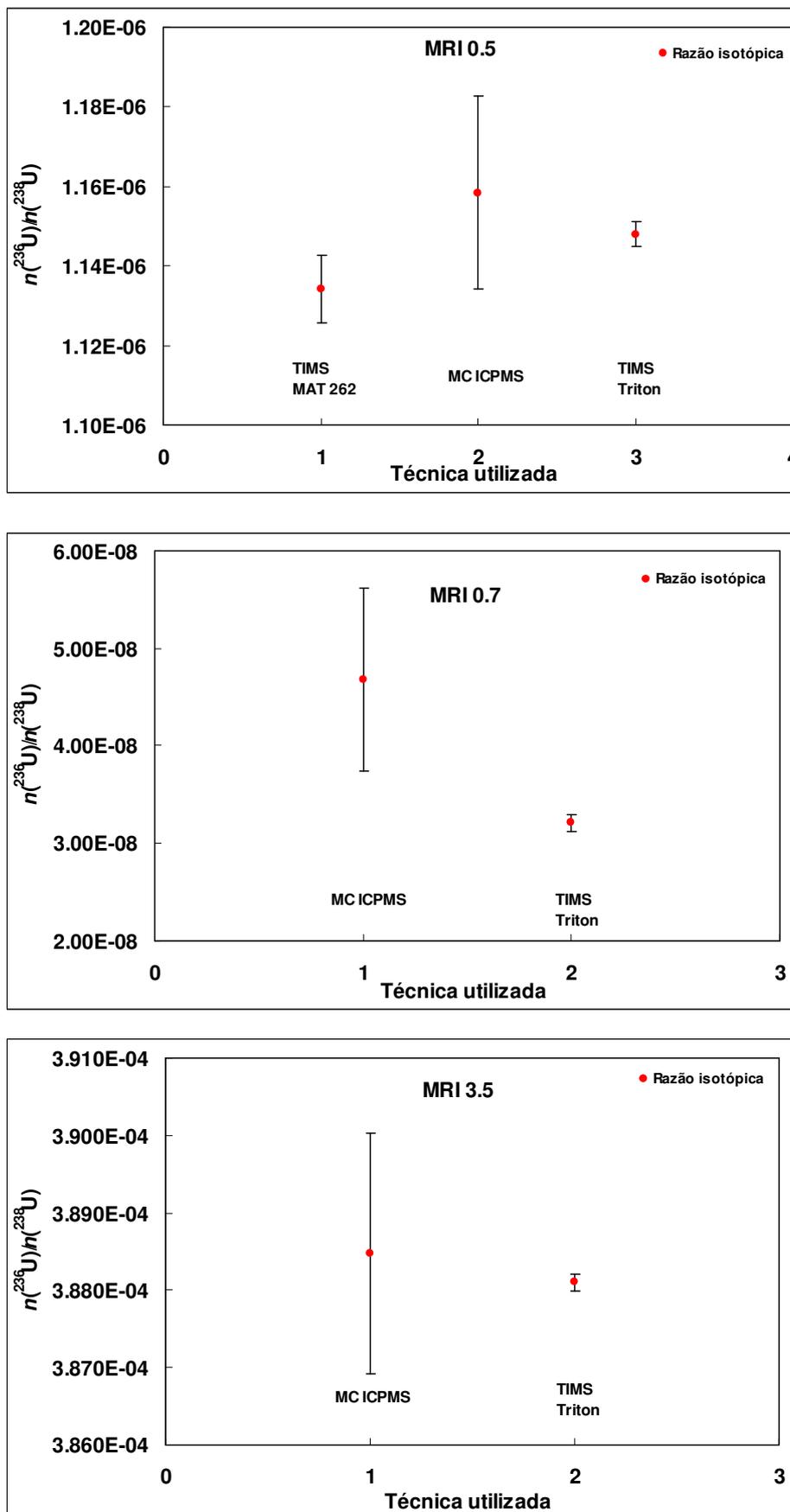


Figura 48 Resultados da razão isotópica $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ para as amostras MRI 0.5, 0.7 e 3.5 pelas técnicas de TIMS-MAT 262, MC ICPMS e TIMS-Triton

5.3 Certificação dos materiais de referência isotópicos

Cada amostra deste programa recebeu uma identificação composta por três letras (MRI, material de referência isotópico certificado) e dois algarismos que identificam o valor de sua fração mássica percentual. Assim, o código MRI 3.5 identifica o material de referência isotópico cujo valor da fração mássica percentual do ^{235}U é aproximadamente igual a 3,5 %.

5.3.1 Valores certificados de razões isotópicas

Os valores certificados das razões isotópicas dos materiais de referência produzidos e suas respectivas incertezas de medição expandidas percentuais (U) são apresentados na tabela 44.

Tabela 44 Valores certificados de razão isotópica

MRI	$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	U %	$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	U %	$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	U %
0.5	$3,581\ 2 \cdot 10^{-5}$ (45)	0,13	$0,005\ 354\ 7$ (17)	0,032	$1,148\ 0 \cdot 10^{-6}$ (32)	0,28
0.7	$5,658\ 1 \cdot 10^{-5}$ (41)	0,07	$0,007\ 254\ 3$ (16)	0,022	$3,213\ 3 \cdot 10^{-8}$ (89)	0,28
1.0	$8,70 \cdot 10^{-5}$ (10)	1,15	$0,010\ 370\ 3$ (18)	0,017	$2,917 \cdot 10^{-6}$ (40)	1,37
2.5	$2,092\ 8 \cdot 10^{-4}$ (13)	0,06	$0,024\ 232\ 0$ (42)	0,017	$1,140\ 8 \cdot 10^{-7}$ (31)	0,27
3.5	$3,327\ 1 \cdot 10^{-4}$ (18)	0,05	$0,035\ 469\ 8$ (47)	0,013	$3,881\ 0 \cdot 10^{-4}$ (11)	0,03
4.5	$4,411 \cdot 10^{-4}$ (98)	2,22	$0,046\ 545\ 7$ (65)	0,014	$5,44 \cdot 10^{-4}$ (12)	2,21
6.5	$8,725 \cdot 10^{-4}$ (78)	0,90	$0,069\ 850$ (23)	0,033	$1,697 \cdot 10^{-4}$ (20)	1,18
10	$1,032\ 2 \cdot 10^{-3}$ (67)	0,65	$0,107\ 545$ (90)	0,084	$9,90 \cdot 10^{-4}$ (14)	1,40
15	$1,744\ 4 \cdot 10^{-3}$ (44)	0,25	$0,182\ 38$ (18)	0,10	$1,695\ 5 \cdot 10^{-3}$ (59)	0,35
20	$2,404\ 4 \cdot 10^{-3}$ (12)	0,05	$0,254\ 205$ (20)	0,08	$2,323\ 39 \cdot 10^{-3}$ (59)	0,03

Os materiais de referência isotópicos certificados possuem valores de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ associados a incertezas de medição expandida na faixa de 0,05 a 2,22 %, 0,013 a 0,10 % e 0,03 a 2,21 % respectivamente.

Os valores de incerteza de medição expandida (0,013 a 0,10 %) obtidos para a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ são em muitos casos menores do que aqueles que se esperava obter no início desse programa (0,10 %) para a maior parte das amostras. Este fato não é fruto de um real avanço na instrumentação ou no procedimento analítico, mas sim de um procedimento mais bem definido e transparente para a avaliação da incerteza de medição (ISO-GUM).

Já para as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ foram obtidos valores de incerteza de medição expandida (0,03 a 2,22 %) inferiores aos valores planejados (5,0 %), o que se constitui em um notável avanço tecnológico, fruto de reais avanços na instrumentação e no procedimento analítico utilizados.

Os valores de incertezas de medição obtidos para todas as razões isotópicas permitem a realização de análises isotópicas de urânio em combustíveis nucleares de forma a atender os requisitos dos fabricantes de combustível nuclear^{70, 71} (tabela 17) bem como das agências de salvaguardas de material nuclear⁴³ (tabela 19). Permitem também a realização de análises em amostras ambientais para efeito de salvaguardas, atendendo aos requisitos exigidos pela IAEA dos laboratórios que compõem a sua rede de laboratórios analíticos qualificados¹³².

5.3.2 Valores de fração molar, fração mássica e massa molar

Os valores certificados de fração molar, fração mássica e massa molar são apresentados nas tabelas 45, 46 e 47. Eles foram obtidos a partir dos resultados medidos de razão isotópica utilizando as equações descritas no item 3.3.3.

Não é demais recordar que os valores de de razão isotópica são os únicos valores efetivamente medidos neste programa; os outros são considerados como valores derivados.

Tabela 45 Valores certificados de fração molar

MRI	$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$ %	$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$ %	$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$ %	$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$ %
0.5	0,003 562 0 (45)	0,53260 (17)	0,00011419 (32)	99,463 73 (17)
0.7	0,005 617 0 (40)	0,720 16 (16)	0,000 003 190 0 (89)	99,274 21 (16)
1.0	0,008 628 (99)	1,026 29 (18)	0,000 289 0 (40)	98,964 79 (20)
2.5	0,020 428 (12)	2,365 39 (40)	0,000 011 136 (30)	97,614 17 (40)
3.5	0,0321 09 (17)	3,423 10 (44)	0,037 455 (11)	96,507 34 (44)
4.5	0,042 48 (93)	4,443 35 (60)	0,052 0 (11)	95,462 2 (15)
6.5	0,081 59 (73)	6,523 6 (20)	0,000 158 4 (17)	93,394 6 (22)
10	0,092 83 (60)	9,692 5 (73)	0,089 1 (13)	90,125 5 (76)
15	0,147 00 (40)	15,380 (13)	0,142 93 (50)	84,330 (13)
20	0,190 965 (98)	20,201 5 (58)	0,184 530 (49)	79,4230 (57)

Tabela 46 Valores certificados de fração mássica

MRI	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$ %	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$ %	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$ %	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$ %
0.5	0,003 502 3 (44)	0,525 91 (17)	0,000 113 23 (31)	99,470 48 (17)
0.7	0,005 522 9 (40)	0,711 13 (16)	0,000 003 163 4 (88)	99,283 34 (16)
1.0	0,008 484 (98)	1,013 46 (17)	0,000 286 7 (39)	98,977 77 (20)
2.5	0,020 090 (12)	2,336 22 (40)	0,000 011 046 (30)	97,643 68 (40)
3.5	0,031 582 (17)	3,381 35 (43)	0,037 156 (11)	96,549 91 (43)
4.5	0,041 79 (92)	4,389 74 (59)	0,051 6 (11)	95,516 9 (15)
6.5	0,080 29 (72)	6,44 66 (20)	0,000 157 2 (17)	93,472 9 (21)
10	0,091 38 (59)	9,582 1 (72)	0,085 5 (12)	90,238 1 (75)
15	0,144 81 (39)	15,216 (13)	0,142 01 (50)	84,497 (13)
20	0,188 237 (96)	19,998 4 (57)	0,183 453 (48)	79,629 9 (57)

Tabela 47 Valores certificados de massa molar

MRI	<i>M</i> g.mol⁻¹
0.5	238,034 626 2 (70)
0.7	238,028 906 1 (67)
1.0	238,019 574 8 (82)
2.5	237,978 843 (13)
3.5	237,945 820 (14)
4.5	237,914 435 (46)
6.5	237,851 355 (68)
10	237,753 83 (23)
15	237,579 57 (39)
20	237,432 00 (17)

5.4 Acondicionamento dos materiais de referência isotópicos

Uma vez que o UF₆ contido nas ampolas 1S foi caracterizado química e isotopicamente, realizou-se a etapa de acondicionamento final do material produzido transferindo-se aproximadamente 30 g de cada ampola 1S que contém o material base para uma ampola 3S.

Em seguida, ambas as ampolas foram pesadas e lacradas com flange cega metálica, para evitar a entrada de umidade no seu interior. Por último, as ampolas foram colocadas em sacos plásticos para o armazenamento final.

As ampolas 3S serão utilizadas nas análises isotópicas realizadas cotidianamente nos laboratórios de espectrometria de massas das instalações de enriquecimento isotópico de urânio do país.

As ampolas 1S, contendo aproximadamente 250 g cada, serão guardadas com maior cuidado por armazenarem o material base deste programa.

Um selo de identificação auto-colante foi colocado em cada ampola informando o código do material, forma química, razão isotópica, tara, peso bruto e data da certificação¹³³. Para este tipo de material não se julgou necessário estabelecer um prazo de validade.

5.5 Estabilidade dos materiais de referência isotópicos

Um material de referência certificado isotópico deve ser estável para poder desempenhar corretamente as funções para as quais ele foi produzido¹³⁴.

Embora o UF_6 seja um composto extremamente reativo, ele é termicamente estável em temperaturas abaixo de 1 000 K⁶¹.

O único problema relativo à estabilidade do UF_6 armazenado nas ampolas consiste em sua eventual decomposição por radiólise, fotólise ou hidrólise⁶¹.

A decomposição do UF_6 por radiólise é induzida pela própria radiação natural do urânio enquanto que a decomposição por fotólise deve-se a ação de fótons ultra-violeta. A ação de ambos mecanismos é bem reduzida

A decomposição do UF_6 por hidrólise constitui-se no verdadeiro problema de estabilidade do material produzido. È exatamente por isso que as ampolas de armazenamento foram construídas em de aço inoxidável, montadas com válvulas de alto vácuo e testadas em ensaios de detecção de vazamentos com gás helio, como foi feito neste programa.

Ampolas metálicas nestas condições podem armazenar adequadamente o UF_6 por anos. A única recomendação prática consiste em remover eventuais quantidades de HF e outros gases voláteis das ampolas antes de introduzir o UF_6 nos espectrômetros de massas. E exatamente por isso que não se estabeleceu um prazo de validade para os materiais de referência isotópicos preparados no âmbito deste programa.

5.6 Homogeneidade dos materiais de referência isotópicos

Um material de referência certificado isotópico também deve ser suficientemente homogêneo para poder ser utilizado adequadamente ¹³⁴.

Depois que as amostras de UF₆ foram transferidas da ampola 1S para a ampola 3S, foi executado um teste final para verificação da homogeneidade isotópica final no material contido nas ampolas, pois elas é que serão efetivamente utilizadas nos laboratórios de espectrometria de massas.

Diversas sub-amostras de UF₆ foram retiradas das ampolas e submetidas à análise isotópica por meio da técnica de GSMS utilizando o método do padrão simples, de forma a produzir resultados independentes de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

O resultado deste teste de homogeneidade final para o material de referência isotópico MRI 0.7 é apresentado na figura 49.

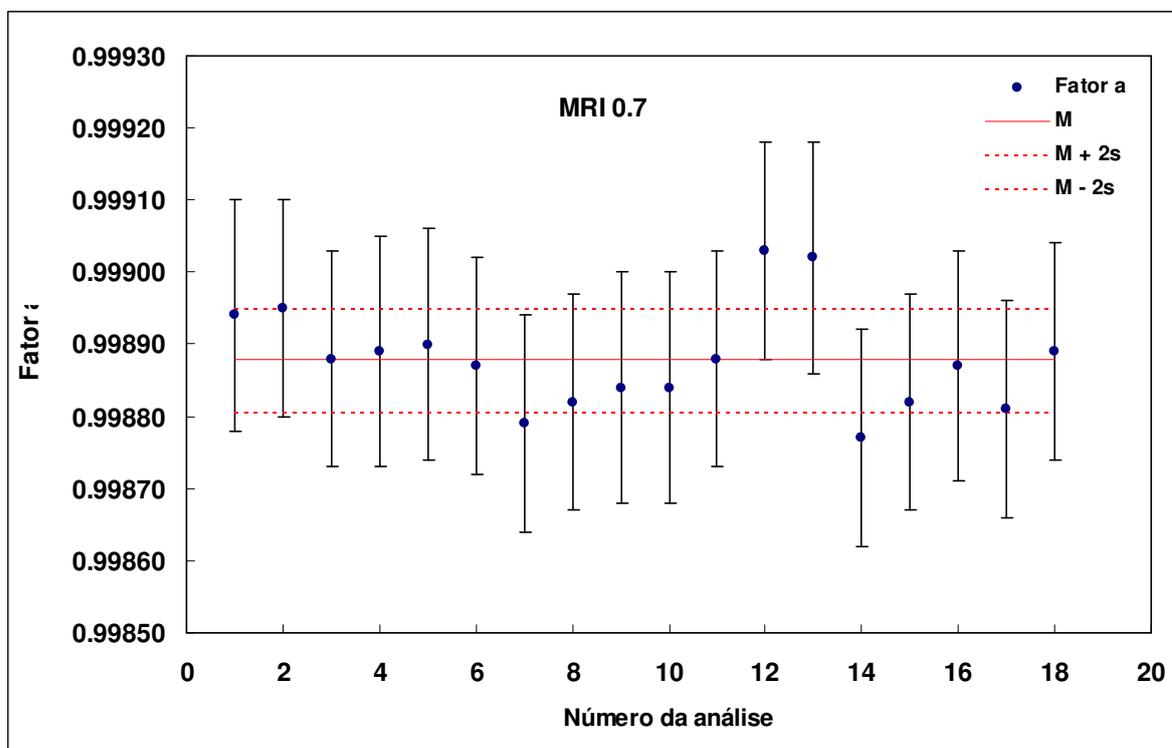


Figura 49 Teste de homogeneidade final na amostra MRI 0.7

Pode-se verificar que todos os valores do fator α obtidos, assim como foi definido na equação 37 do item 4.3.1, são comparáveis, desde que as incertezas de medição sejam consideradas.

Resultados semelhantes foram obtidos para outras ampolas deste programa, comprovando a perfeita homogeneidade isotópica do material de referência produzido.

5.7 Certificados dos materiais de referência isotópicos produzidos

Por último, são apresentados no Apêndice os certificados oficiais dos materiais de referência isotópicos: MRI 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 3.5, 4.5, 6.5, 10, 15 e 20. Estes certificados contêm todas as informações necessárias para a correta utilização dos materiais produzidos.

6 CONCLUSÕES

O programa de produção de materiais de referência isotópicos de urânio atingiu plenamente os objetivos propostos na medida em que foram preparados, caracterizados e certificados dez materiais (MRI 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 3.5, 4.5, 6.5, 10, 15 e 20) na forma de hexafluoreto de urânio (UF_6), na faixa concentração de 0,5 a 20 % de ^{235}U em massa.

As razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ nas amostras foram medidas utilizando modernas técnicas e métodos em espectrometria de massas que, possuindo princípios de medição diferentes, confirmaram os resultados obtidos de forma independente em cada material.

A técnica de espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) utilizando o método do padrão duplo permitiu obter os resultados mais precisos, sempre estando associada aos menores valores de incerteza de medição. Por isso, ela foi escolhida para certificar os resultados de razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

A técnica de espectrometria de massas por termoionização (TIMS) utilizando o método da evaporação total da amostra permitiu obter resultados muito precisos para todas as razões investigadas, tendo sido selecionada para certificar os resultados das razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$.

Os resultados obtidos por estas duas técnicas foram utilizados para a certificação da composição isotópica do urânio nos materiais produzidos.

A realização deste trabalho revelou que quanto mais precisa for uma técnica de análise, maior será a contribuição do material de referência no balanço das incertezas de medição. Assim, os crescentes avanços instrumentais em espectrometria de massas, que permitem obter medidas com maior precisão, exigirão a disponibilização de materiais de referência cada vez mais confiáveis, isto é, associados a incertezas de medição cada vez menores.

As metas de incertezas de medição fixadas no início deste programa foram atingidas, pois os resultados de razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ estão associados a incertezas de medição que variam nas faixas de 0,05 a 2,22 %, 0,013 a 0,10 % e 0,03 a 2,21 % respectivamente.

Assim sendo, os materiais de referência isotópicos produzidos foram certificados com valores de incerteza compatíveis com as metas de incerteza de medição estabelecidas por associações científicas, fabricantes de combustível nuclear e agências de salvaguardas nucleares para análises isotópicas realizadas em diversos tipos de materiais.

A realização deste trabalho permitiu exemplificar como os modernos conceitos de metrologia em química devem ser aplicados. O mesurando foi definido claramente, a rastreabilidade dos resultados de razão isotópica ao SI foi demonstrada e as incertezas de medição foram avaliadas de acordo com a norma ISO-GUM. Como consequência, verificou-se um elevado grau de equivalência entre as diversas medidas de razão isotópica obtidas em cada material.

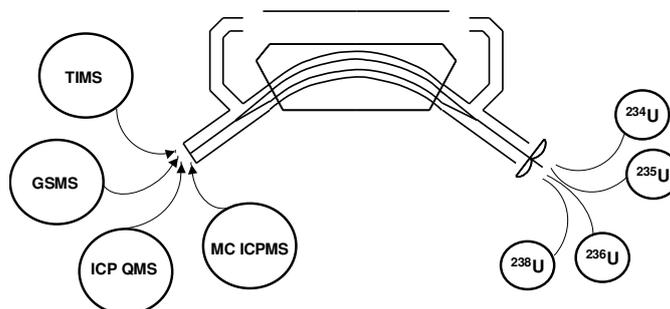
A utilização de uma abordagem metrológica em um programa de medições químicas introduz a exigência de um conhecimento mais profundo do processo de medição. Entretanto, isto não se constitui em um ônus adicional ao analista, mas em uma ferramenta muito útil quando se necessita obter resultados consistentes e comparáveis ao longo do tempo e do espaço.

O propósito da metrologia é o estabelecimento de um clima de confiança entre analistas e usuários dos resultados de medição, evitando os custos devido a repetições da análise ou mesmo devido a eventuais conclusões inválidas.

A utilização do conjunto de materiais de referência isotópicos certificados neste programa de acordo com os modernos conceitos e práticas da metrologia em química permitirá a realização de análises isotópicas do urânio com maior confiabilidade, contribuindo para um melhor gerenciamento do material nuclear existente no Brasil.

APÊNDICE

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 0.5

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 035\ 812\ (45)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,005\ 354\ 7\ (17)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 001\ 148\ 0\ (32)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,003\ 562\ 0\ (45)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 0,532\ 60\ (17)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,000\ 114\ 19\ (32)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 99,463\ 73\ (17)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,003\ 502\ 3\ (44)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 0,525\ 91\ (17)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,000\ 113\ 23\ (31)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 99,470\ 48\ (17)$$

Valor da massa molar (g. mol⁻¹)

$$M = 238,034\ 626\ 2\ (70)$$

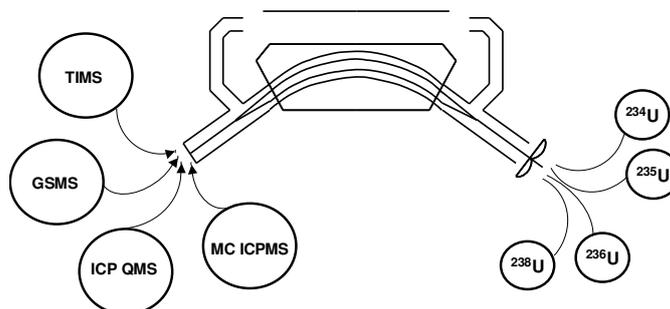
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 071 e 021.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 0.7

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 056\ 581\ (41)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,007\ 254\ 3\ (16)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 000\ 032\ 1\ (89)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,005\ 617\ 0\ (40)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 0,720\ 16\ (16)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,000\ 003\ 190\ 0\ (89)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 99,274\ 21\ (16)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,005\ 522\ 9\ (40)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 0,711\ 13\ (16)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,000\ 003\ 163\ 4\ (88)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 99,283\ 34\ (16)$$

Valor da massa molar (g. mol⁻¹)

$$M = 238,028\ 906\ 1\ (67)$$

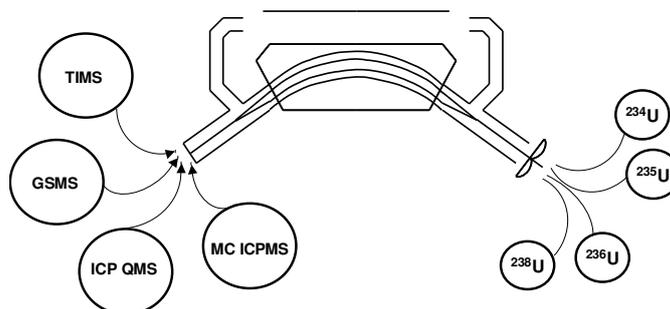
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 071 e 2079.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olivio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 1.0

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 087\ 0\ (10)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,010\ 370\ 3\ (18)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 002\ 917\ (40)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,008\ 628\ (99)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 1,026\ 29\ (18)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,000\ 289\ 0\ (40)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 98,964\ 79\ (20)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,008\ 484\ (98)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 1,013\ 46\ (17)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,000\ 286\ 7\ (39)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 98,977\ 77\ (20)$$

Valor da massa molar (g. mol⁻¹)

$$M = 238,019\ 574\ 8\ (82)$$

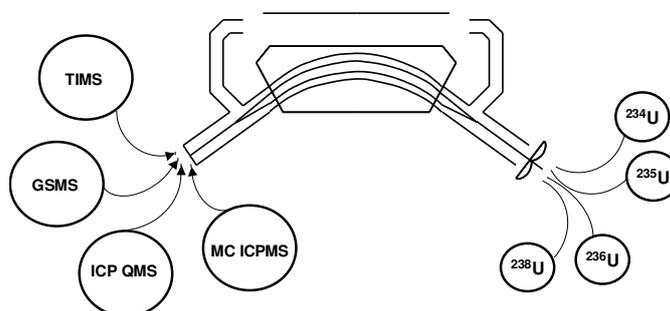
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 071 e 2403.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 2.5

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 209\ 28\ (13)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,024\ 232\ 0\ (42)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 000\ 114\ 1\ (31)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,020\ 428\ (12)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 2,365\ 39\ (40)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,000\ 011\ 136\ (30)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 97,614\ 17\ (40)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,020\ 090\ (12)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 2,336\ 22\ (40)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,000\ 011\ 046\ (30)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 97,643\ 68\ (40)$$

Valor da massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$M = 237,978\ 843\ (13)$$

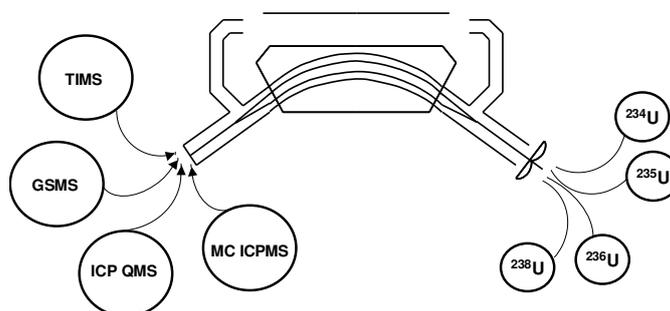
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 295 e 2408.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 3.5

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 332\ 71\ (18)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,035\ 469\ 8\ (47)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 388\ 10\ (11)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,0321\ 09\ (17)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 3,423\ 10\ (44)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,037\ 455\ (11)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 96,507\ 34\ (44)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,031\ 582\ (17)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 3,381\ 35\ (43)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,037\ 156\ (11)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 96,549\ 91\ (43)$$

Valor da massa molar (g. mol⁻¹)

$$M = 237,945\ 820\ (14)$$

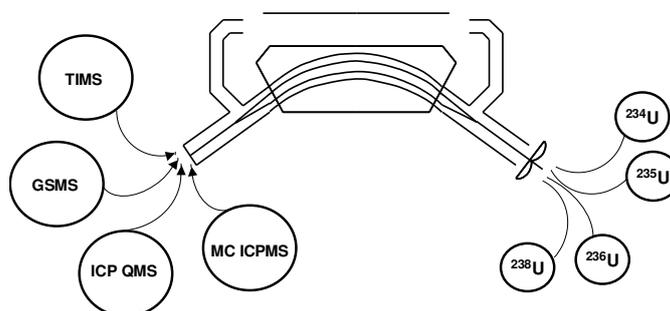
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 295 e 2411.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 4.5

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,0004411 \text{ (98)}$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,046 \text{ 545 7 (65)}$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000 \text{ 544 (12)}$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,042 \text{ 48 (93)}$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 4,443 \text{ 35 (60)}$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,052 \text{ 0 (11)}$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 95,462 \text{ 2 (15)}$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,041 \text{ 79 (92)}$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 4,389 \text{ 74 (59)}$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,051 \text{ 6 (11)}$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 95,516 \text{ 9 (15)}$$

Valor da massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$M = 237,914 \text{ 435 (46)}$$

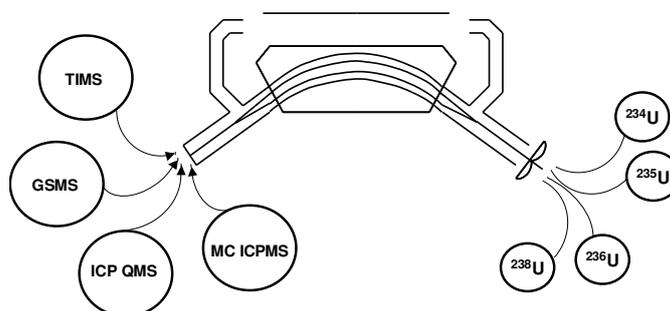
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 446 e 2085.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olivio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 6.5

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 872\ 5\ (78)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,069\ 850\ (23)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\ 001\ 697\ (20)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,081\ 59\ (73)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 6,523\ 6\ (20)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,000\ 158\ 4\ (17)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 93,394\ 6\ (22)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,080\ 29\ (72)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 6,44\ 66\ (20)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,000\ 157\ 2\ (17)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 93,472\ 9\ (21)$$

Valor da massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$M = 237,851\ 355\ (68)$$

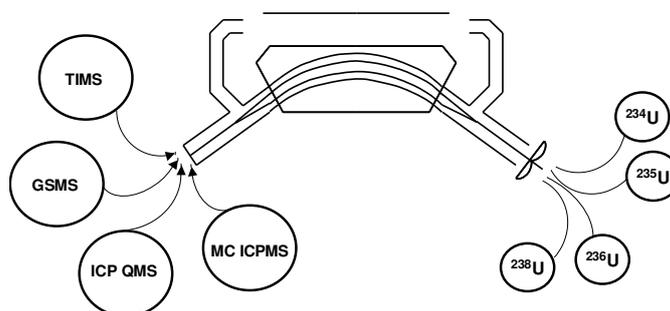
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos IRMM 024.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 10

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,001\,032\,2\ (67)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,107\,545\ (90)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,000\,990\ (14)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,092\,83\ (60)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 9,692\,5\ (73)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,089\,1\ (13)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 90,125\,5\ (76)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,091\,38\ (59)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 9,582\,1\ (72)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,085\,5\ (12)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 90,238\,1\ (75)$$

Valor da massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$M = 237,753\,83\ (23)$$

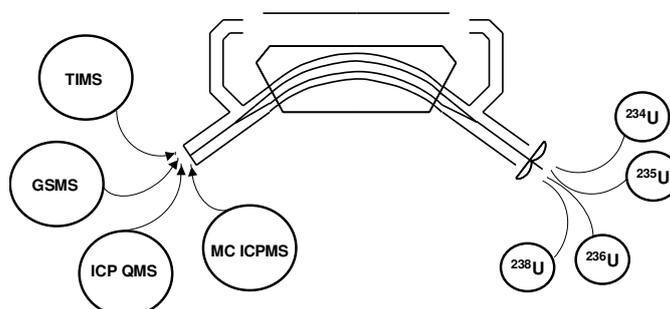
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos NBL U 100.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olivio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 15

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,0017444 \text{ (44)}$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,182 \text{ 38 (18)}$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,001 \text{ 695 5 (59)}$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,147 \text{ 00 (40)}$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 15,380 \text{ (13)}$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,142 \text{ 93 (50)}$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 84,330 \text{ (13)}$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,144 \text{ 81 (39)}$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 15,216 \text{ (13)}$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,142 \text{ 01 (50)}$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 84,497 \text{ (13)}$$

Valor da massa molar (g. mol^{-1})

$$M = 237,579 \text{ 57 (39)}$$

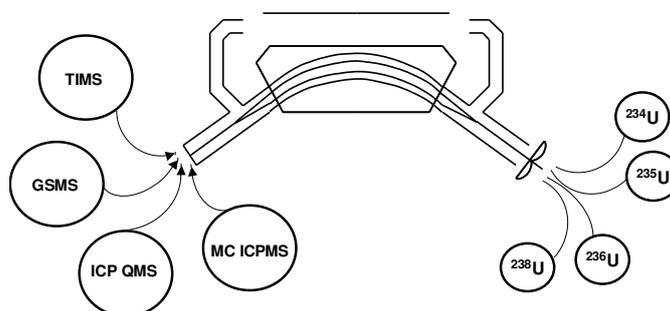
OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos NBL U 150 e U 200.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006.

Olivio Pereira de Oliveira Junior

Material de Referência Isotópico Certificado



MSOP-2014.001

MRI 20

Valores de razão isotópica

$$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,002\ 404\ 4\ (12)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,254\ 205\ (20)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0,002\ 323\ 39\ (59)$$

Valores de fração molar (%)

$$n(^{234}\text{U})/n(\text{U}) = 0,190\ 965\ (98)$$

$$n(^{235}\text{U})/n(\text{U}) = 20,201\ 5\ (58)$$

$$n(^{236}\text{U})/n(\text{U}) = 0,184\ 530\ (49)$$

$$n(^{238}\text{U})/n(\text{U}) = 79,4230\ (57)$$

Valores de fração mássica (%)

$$m(^{234}\text{U})/m(\text{U}) = 0,188\ 237\ (96)$$

$$m(^{235}\text{U})/m(\text{U}) = 19,998\ 4\ (57)$$

$$m(^{236}\text{U})/m(\text{U}) = 0,183\ 453\ (48)$$

$$m(^{238}\text{U})/m(\text{U}) = 79,629\ 9\ (57)$$

Valor da massa molar (g. mol⁻¹)

$$M = 237,432\ 00\ (17)$$

OBSERVAÇÕES

1. Este material de referência isotópico certificado destina-se a execução de análises isotópicas em amostras de urânio, devendo ser utilizado para corrigir os valores medidos experimentalmente.
2. A ampola metálica contém aproximadamente 30 g de hexafluoreto de urânio (UF_6), composto sólido a temperatura ambiente, mas extremamente volátil e reativo.
3. A rastreabilidade ao SI foi estabelecida por meio da utilização dos materiais de referência isotópicos NBL U 150 e U 200.
4. As medições das razões isotópicas foram efetuadas pelas técnicas da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS) e pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS).
5. Os valores de razão isotópica foram efetivamente medidos, constituindo-se em valores primários. Os demais valores são considerados derivados, por terem sido obtidos por meio de cálculos matemáticos.
6. A incerteza de medição expandida está apresentada entre parênteses e se aplica aos dois últimos dígitos de cada valor apresentado. Ela foi calculada de acordo com a norma ISO-GUM, tendo sido aplicado um fator de cobertura (k) igual a 2.
7. Este material foi produzido nos laboratórios do CTMSP no Brasil, mas foi purificado e medido nos laboratórios do IRMM em Geel na Bélgica.

Sao Paulo, 31 de maio de 2006

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Procedimento experimental para medição da razão isotópica ($n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) em amostras de hexafluoreto de urânio por meio da espectrometria de massas por impacto de elétrons (GSMS)

1. Campo de aplicação

Este método aplica-se a determinação da razão isotópica ($n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) em amostras de hexafluoreto de urânio (UF_6).

2. Resumo do método

O método baseia-se na determinação alternada das razões isotópicas do urânio na amostra e em dois materiais de referência certificados. O primeiro material de referência (IRM 1) deve apresentar razão isotópica ligeiramente superior ao valor da amostra e o segundo material (IRM 2), um valor ligeiramente inferior.

O valor correto da razão isotópica na amostra é obtido através da interpolação linear dos valores dos materiais de referência certificados, o que estabelece a rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades (S.I), condição necessária para a comparabilidade das medições.

A grande vantagem deste o método, conhecido como o método do padrão duplo, e que os erros sistemáticos envolvidos na medição da corrente iônica são automaticamente cancelados.

3. Preparação da amostra

Deve-se aquecer as ampolas metálicas contendo UF₆ por um período de 1 hora a temperatura de 150 °C e mantê-la em agitação constante para garantir uma perfeita homogeneização isotópica. Em seguida, deve-se resfriá-las a temperatura de -80 °C e purgá-las por meio de bombeamento em alto vácuo, para eliminação das impurezas voláteis eventualmente presentes. Por último, deve-se aquecer as ampolas a -25 °C, temperatura na qual o UF₆ deve ser introduzido nos tanques de amostragem do espectrômetro de massas.

4. Instrumentação analítica

4.1 O procedimento experimental aplica-se ao espectrômetro de massas por impacto de elétrons modelo 511 fabricado por Finnigan MAT (Bremen, Alemanha) composto pelos sistemas descritos na tabela 1.

Tabela 1 Sistemas que compõem o espectrômetro de massas Finnigan MAT 511

Introdução amostras	Dois tanques para armazenamento de amostras gasosas
Fonte de íons	Impacto de elétrons
Analisador de íons	Magneto permanente com 6 350 G, $c= 90^\circ$ e $r=22,5$ cm
Detector de íons	Dois coletores Faraday com resistor de $3.0 \cdot 10^{10} \Omega$
Sistema de vácuo	Pressão de $1,0 \cdot 10^{-4}$ Pa Bombas mecânica, difusora e criogênica
Aquisição de dados	Computador HP 9830 com software dedicado

4.2 As principais características técnicas deste espectrômetro de massas, construído exclusivamente para a análise de UF₆ se encontram descritas na tabela 2.

Tabela 2 Características técnicas do espectrômetro Finnigan MAT 511

Faixa de massas	3 a 511 u.m.a.
Massas coletadas	330 e 333 u.m.a.
Poder de resolução ($\Delta M/M$)	358 na altura de 10% do pico
Sensibilidade	$9,6 \cdot 10^{-10}$ A
Efeito memória	68 s para obter um sinal a 0,01% do sinal original
Consumo de amostra	2,84 mg UF ₆ /h

5. Procedimento experimental

5.1 Ajustar mecanicamente a posição da fenda de entrada do coletor Faraday de massa 314 ($^{238}\text{UF}_4^+$) de forma tal que metade do seu pico se localize no meio do topo dos picos de massas 330 ($^{235}\text{UF}_5^+$) e 333 ($^{238}\text{UF}_5^+$).

A tensão de aceleração estará automaticamente regulada com esse ajuste e os feixes iônicos $^{235}\text{UF}_5^+$ e $^{238}\text{UF}_5^+$ estarão fixos e independentes dos parâmetros do espectrômetro.

5.2 Determinar o valor da razão isotópica através de 3 blocos de medição independentes para cada material de referência. Cada bloco deverá ser composto por 13 determinações alternadas de valores de razão isotópica, sendo 7 para a amostra e 6 para o material de referência. Cada determinação deverá ser fruto de uma média de 10 leituras independentes de razão isotópica.

5.3 Determinar a linha de base no instrumento monitorando a intensidade da corrente na fonte de íons na ausência de UF₆, isto é, em vácuo.

5.4 Abrir a ampola da amostra e liberar UF₆ para a fonte de íons até que uma corrente na intensidade de $3,3 \times 10^{-10}$ A relativa ao $^{238}\text{UF}_5^+$ seja atingida.

5.5 Aguardar a estabilização do sinal

5.6 Obter 10 leituras de razão isotópica para compor a primeira média da amostra

5.7 Retirar o UF₆ da fonte de íons encaminhando-o para a armadilha

5.8 Repetir os itens 5.3 a 5.7 utilizando a ampola do material de referência (IRM 1)

5.9 Executar a mesma sequência acima para obter um total de 7 determinações para a amostra e 6 determinações para o material de referência.

5.10 Repetir os itens 5.3 a 5.9 para compor o segundo e o terceiro blocos de medição.

5.11 Retirar a ampola IRM 1 e instalar a ampola ao IRM 2.

5.12 Repetir as operações 5.3 a 5.10 para obter dados da ampola IRM 2

6. Cálculos

A figura 1 apresenta o esquema de determinação do valor corrigido da razão isotópica.

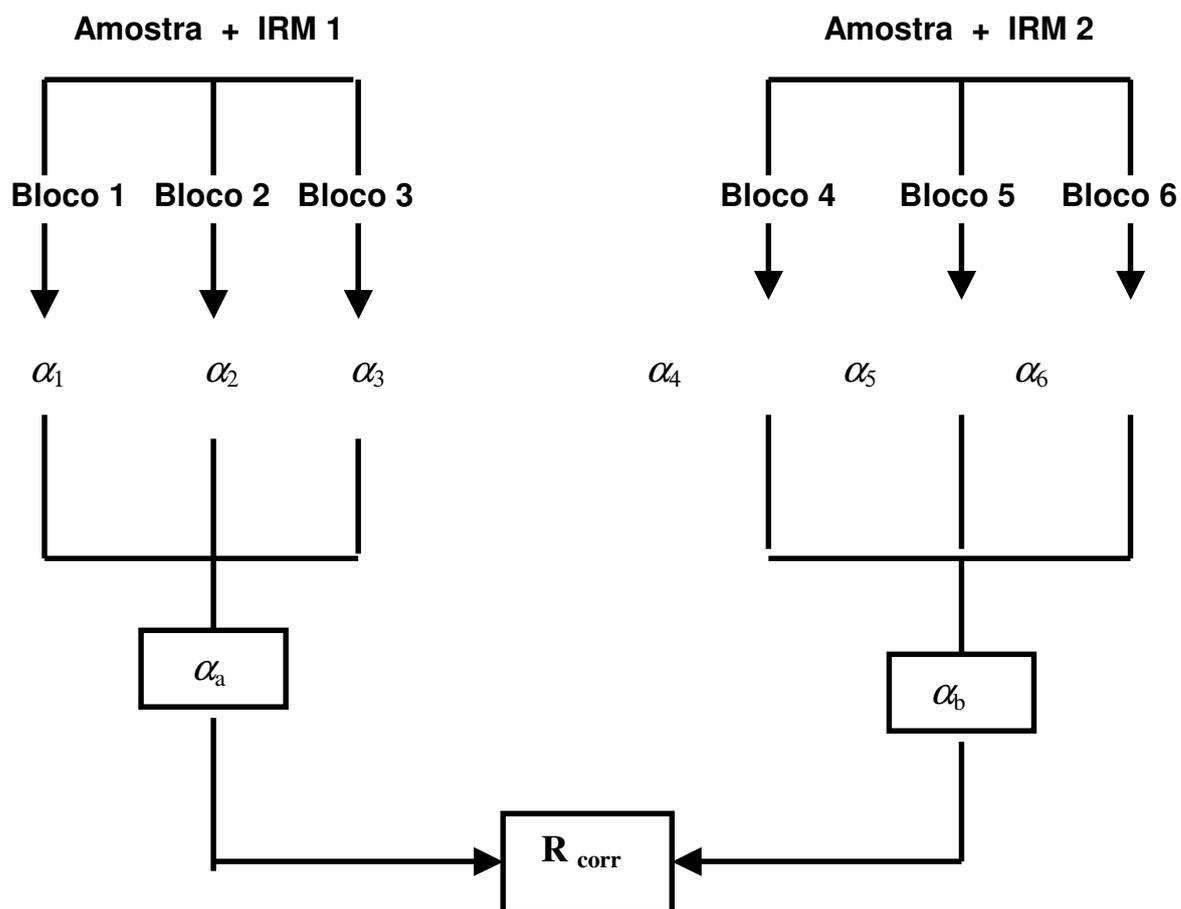


Figura 1 Esquema de determinação da razão isotópica para a técnica de GSMS

Para o bloco 1 a sequência de análises a ser executada está descrita na tabela 3.

Tabela 3 Sequência de amostras e fatores de correção obtidos no bloco de medição 1

Sequência	Material	Código	Fator de correção
1	amostra	R ₁₁	
2	IRM 1	R ₁₂	$\alpha_{11} = R_{11} + R_{13} / 2 R_{12}$
3	amostra	R ₁₃	
4	IRM 1	R ₁₄	$\alpha_{12} = R_{13} + R_{15} / 2 R_{14}$
5	amostra	R ₁₅	
6	IRM 1	R ₁₆	$\alpha_{13} = R_{15} + R_{17} / 2 R_{16}$
7	amostra	R ₁₇	
8	IRM 1	R ₁₈	$\alpha_{14} = R_{17} + R_{19} / 2 R_{18}$
9	amostra	R ₁₉	
10	IRM 1	R ₁₁₀	$\alpha_{15} = R_{19} + R_{111} / 2 R_{110}$
11	amostra	R ₁₁₁	
12	IRM 1	R ₁₁₂	$\alpha_{16} = R_{111} + R_{113} / 2 R_{112}$
13	amostra	R ₁₁₃	

Com os dados da tabela 3 deve-se calcular a seguinte relação:

$$\alpha_1 = \sum_{j=1}^{j=6} \alpha_{1j} \quad (1)$$

onde,

R₁₁, ..., R₁₁₃ = razões isotópicas experimentais

α_{11} , ..., α_{16} = fatores de correção do bloco 1

α_1 = fator de correção médio do bloco 1

Para o bloco 2 a sequência a ser executada está descrita na tabela 4:

Tabela 4 Sequência de amostras e fatores de correção obtidos no bloco de medição 2

Sequência	Material	Codigo	Fator de correção
1	amostra	R ₂₁	
2	IRM 1	R ₂₂	$\alpha_{21} = R_{21} + R_{23} / 2 R_{22}$
3	amostra	R ₂₃	
4	IRM 1	R ₂₄	$\alpha_{22} = R_{23} + R_{25} / 2 R_{24}$
5	amostra	R ₂₅	
6	IRM 1	R ₂₆	$\alpha_{23} = R_{25} + R_{27} / 2 R_{26}$
7	amostra	R ₂₇	
8	IRM 1	R ₂₈	$\alpha_{24} = R_{27} + R_{29} / 2 R_{28}$
9	amostra	R ₂₉	
10	IRM 1	R ₂₁₀	$\alpha_{25} = R_{29} + R_{211} / 2 R_{210}$
11	amostra	R ₂₁₁	
12	IRM 1	R ₂₁₂	$\alpha_{26} = R_{211} + R_{213} / 2 R_{212}$
13	amostra	R ₂₁₃	

Com os dados da tabela 4 deve-se calcular a seguinte relação:

$$\alpha_2 = \sum_{j=1}^{j=6} \alpha_{2j} \quad (2)$$

onde,

R₂₁, ..., R₂₁₃ = razões isotópicas experimentais

$\alpha_{21}, \dots, \alpha_{26}$ = fatores de correção do bloco 2

α_2 = fator de correção médio do bloco 2

Para o bloco 3 a a ser executada está descrita na tabela 5:

Tabela 5 Sequência de amostras e fatores de correção obtidos no bloco de medição 3

Sequência	Material	Código	Fator de correção
1	amostra	R ₃₁	
2	IRM 1	R ₃₂	$\alpha_{31} = R_{31} + R_{33} / 2 R_{32}$
3	amostra	R ₃₃	
4	IRM 1	R ₃₄	$\alpha_{32} = R_{33} + R_{35} / 2 R_{34}$
5	amostra	R ₃₅	
6	IRM 1	R ₃₆	$\alpha_{33} = R_{35} + R_{37} / 2 R_{36}$
7	amostra	R ₃₇	
8	IRM 1	R ₃₈	$\alpha_{34} = R_{37} + R_{39} / 2 R_{38}$
9	amostra	R ₃₉	
10	IRM 1	R ₃₁₀	$\alpha_{35} = R_{39} + R_{311} / 2 R_{310}$
11	amostra	R ₃₁₁	
12	IRM 1	R ₃₁₂	$\alpha_{36} = R_{311} + R_{313} / 2 R_{312}$
13	amostra	R ₃₁₃	

Com os dados da tabela 5 deve-se calcular a seguinte relação:

$$\alpha_3 = \sum_{j=1}^{j=6} \alpha_{3j} \quad (3)$$

onde,

R₃₁, ..., R₃₁₃ = razões isotópicas experimentais

$\alpha_{31}, \dots, \alpha_{36}$ = fatores de correção do bloco 3

α_3 = fator de correção médio do bloco 3

O fator de correção geral para o material de referência IRM 1 deve ser calculado através da relação abaixo:

$$\alpha_a = \sum_{j=1}^{j=3} \alpha_j \quad (4)$$

Aplicando o mesmo desenvolvimento matemático para o material de referência IRM 2 pode-se obter uma relação equivalente:

$$\alpha_b = \sum_{j=1}^{j=3} \alpha_j \quad (5)$$

Uma vez obtidos os fatores de correção para os dois materiais de referência certificados (IRM 1 e IRM 2), pode-se obter o valor corrigido da razão isotópica para a amostra através da seguinte equação:

$$R_c = \frac{(\alpha_b - \alpha_a)}{\frac{1}{R_1} \cdot (1 - \alpha_a) + \frac{1}{R_2} \cdot (\alpha_b - 1)} \quad (6)$$

onde,

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

R_1 = razão isotópica do material de referência certificado MR1

R_2 = razão isotópica do material de referência certificado MR2

α_a = Fator de discriminação de massas médio em relação ao MR1

α_b = Fator de discriminação de massas médio em relação ao MR2

7. Aspectos de segurança

O hexafluoreto de urânio (UF_6) é um composto sólido a temperatura ambiente, mas altamente volátil e reativo. Decompõe-se em presença de umidade gerando ácido fluorídrico, composto altamente agressivo e tóxico.

Procedimento experimental para determinação das razões isotópicas ($n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$), ($n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) e ($n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) em amostras de urânio por meio da espectrometria de massas por termoionização (TIMS) por meio do método tradicional

1. Campo de aplicação

Este método aplica-se a determinação da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em amostras de nitrato de urânio.

2. Resumo do método

2.1 O método baseia-se na produção de íons por meio da evaporação controlada de uma amostra de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) depositada sobre um filamento duplo de rênio. Os íons são separados em um analisador magnético de 23 cm e 90° e coletados em um sistema múltiplo contendo 9 coletores do tipo copo de Faraday e 1 multiplicador de elétrons (SEM).

2.2 O valor da razão corrigida da amostra deve ser obtido por meio do uso de fatores de correção determinados por meio da análise sistemática de materiais de referência certificados.

3. Instrumentação analítica

3.1 O procedimento experimental aplica-se a um espectrômetro de massas por termoionização modelo 262 fabricado por Finnigan MAT (Bremen, Alemanha), composto pelos sistemas descritos na tabela abaixo.

Tabela 1 Sistemas que compõem o espectrômetro de massas Finnigan MAT 262

Introdução amostras	Carrossel com posições para 13 filamentos
Fonte de íons	Termoionização
Analisador de íons	Magneto 10.000 G, curvatura de 90 ° e raio de 23 cm
Detector de íons	Nove coletores Faraday e um multiplicador de elétrons (SEM)
Sistema de vácuo	Pressão de $1,0 \cdot 10^{-6}$ Pa Bombas mecânica, turbomolecular e iônica
Aquisição de dados	Compaq 386 com software HT Basic

As principais características técnicas deste espectrômetro encontram-se descritas na tabela abaixo

Tabela 2 Características técnicas do espectrômetro de massas Finnigan MAT 262

Faixa de massas	3 a 280 u.m.a.
Resolução ($\Delta M/M$)	500 na altura de 10% do pico
Estabilidade da linha de base	$1,0 \cdot 10^{-16}$ A.h ⁻¹
Estabilidade do sinal	30 ppm em 30 minutos
Estabilidade do amplificador	10 ppm em 24 horas
Sensibilidade de abundância	$2,0 \times 10^{-6}$ na massa 237

4. Desgaseificação dos filamentos

4.1 Utilizar filamentos duplos de rênio com largura de 0.70 mm e espessura de 0,025 mm.

4.2 Instalar os filamentos na estação de desgaseificação submetendo-os a uma corrente de intensidade igual a 5,0 A por 20 minutos.

5. Preparação da amostra

5.1 Preparar uma solução da amostra na forma de nitrato de urânio na concentração de 5,0 mgU/mL.

5.2 Retirar 6 alíquotas dessa solução, com volume de 1,0 µL, depositando-as em 6 filamentos previamente desgaseificados.

5.3 Retirar pelo menos 2 alíquotas de soluções de materiais de referência isotópicos certificados (IRMM 183, 184, 185, 186 ou 187) com volume de 1,0 µL cada e depositá-las em 2 filamentos. Essas filamentos serão analisadas para efeito de controle da qualidade e deverão obrigatoriamente ser a primeira e a última análise de cada em cada carrossel.

6. Montagem dos filamentos

6.1 Montar cuidadosamente os filamentos no carrossel

6.2 Montar o carrossel na câmara da fonte de íons.

6.3 Bombear a câmara da fonte de íons por um período de 4 h até que a pressão seja no mínimo igual a $1,0 \cdot 10^{-9}$ Pa.

7. Procedimento de aquecimento da amostra

7.1 Submeter o filamento de ionização a uma corrente de intensidade 5,0 A até atingir uma intensidade igual a $6,0 \cdot 10^{-11}$ A. Em seguida, submeter o filamento de evaporação a uma corrente de intensidade 2,0 A até atingir uma corrente de intensidade $1,0 \cdot 10^{-12}$ A. Nessas condições, a temperatura de ionização deve ser aproximadamente igual a 2 000 °C. Em ambos os casos, aumentar a corrente lentamente até atingir os valores especificados.

8. Calibração básica do espectrômetro

8.1 Execute a rotina calibração de massas para ajustar os picos na sua linha central.

8.2 Execute a rotina de calibração da linha de base para determinar o sinal de fundo (BG) do amplificador de sinal do sistema de detecção de íons.

8.3 Execute a calibração do ganho para garantir a inter-calibração entre os múltiplos coletores Faraday utilizados durante as medições experimentais.

9. Parâmetros de varredura do espectrômetro

Os parâmetros de varredura utilizados na medição experimental são descritos na tabela 8.

Tabela 8 Parâmetros de varredura utilizados na análise isotópica

Tempo morto do magneto (s)	4
Tempo de integração por pico (s)	8
Número de picos monitorados	4
Número de varreduras por bloco	10
Número de blocos de medição	5

10. Cálculos

10.1 Executar a primeira análise de razão isotópica no filamento que contém o material de referência certificado.

10.2 Incorporar o resultado da análise com o materiais de referência certificado na tabela de controle de discriminação de massas, de forma a poder atualizar o seu valor médio.

10.3 Executar a análise de razão isotópica em cada um dos 6 filamentos contendo alíquotas da amostra.

10.4 O valor da razão isotópica de cada amostra é definida como a média dos resultados obtidos nos 6 filamentos.

10.5 O valor corrigido da razão isotópica da amostra deve ser obtido pela seguinte equação:

$$R_c = K_m \cdot r_s \quad (1)$$

onde,

R_c = Razão isotópica corrigida

r_s = razão isotópica observada na amostra

K_m = fator de discriminação de massas médio

11. Aspectos de segurança

O urânio (símbolo U) é um metal pertencente ao grupo dos actínídeos. É o mais pesado na série dos elementos naturais. O seu número atômico é 92 e o seu peso molecular é igual a 238,0289 g/mol. Possui 3 isótopos naturais, de massas ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U com massas atômicas iguais a 234,040 9447 (22), 235,043 9222 (21) e 238,050 7835 (22) respectivamente. É um elemento tóxico e radioativo.

O nitrato de urânio é um composto líquido a temperatura ambiente, sendo também radioativo e tóxico.

Procedimento experimental para determinação da razão isotópica ($n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) em amostras de urânio por meio da espectrometria de massas por termoionização (TIMS) por meio do método da evaporação total da amostra

1. Campo de aplicação

Este método aplica-se a determinação da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em amostras urânio por meio da espectrometria de massas por termoionização (TIMS) utilizando a técnica da evaporação total da amostra.

2. Resumo do método

2.1 O método baseia-se na deposição de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) sobre um filamento metálico aquecido, resultando na produção de íons U^+ . Nesta versão do método tradicional, toda a amostra depositada no filamento é evaporada, de forma que o efeito da discriminação de massas apresenta-se bem mais reduzido. Os íons U^+ gerados são separados em um analisador magnético e coletados em um sistema de detecção múltiplo composto por coletores do tipo Faraday.

2.2 O valor da razão corrigida da amostra deve ser obtido por meio do uso de fatores de correção determinados por meio da análise sistemática de materiais de referência certificados.

3. Instrumentação analítica

3.1 O procedimento experimental aplica-se a um espectrômetro de massas por termoionização modelo 262 fabricado por Finnigan MAT (Bremen, Alemanha), composto pelos sistemas descritos na tabela abaixo.

Tabela 1 Sistemas que compõem o espectrômetro de massas Finnigan MAT 262

Introdução amostras	Carrossel com posições para 13 filamentos
Fonte de íons	Termoionização
Analizador de íons	Magneto de 10.000 G, curvatura de 90° e raio de 23 cm
Detector de íons	Nove coletores Faraday e um multiplicador de elétrons (SEM)
Sistema de vácuo	Pressão de $1,0 \cdot 10^{-6}$ Pa Bombas mecânica, turbomolecular e iônica
Aquisição de dados	Compaq 386 com software HT Basic

As principais características técnicas deste espectrômetro encontram-se descritas na tabela abaixo

Tabela 2 Características do espectrômetro de massas Finnigan MAT 262

Faixa de massas	3 a 280 u.m.a.
Resolução ($\Delta M/M$)	500 na altura de 10% do pico
Estabilidade da linha de base	$1,0 \cdot 10^{-16}$ A.h ⁻¹
Estabilidade do sinal	30 ppm em 30 minutos
Estabilidade do amplificador	10 ppm em 24 horas
Sensibilidade de abundância	$2,0 \times 10^{-6}$ na massa ²³⁷ U

4. Desgaseificação dos filamentos

4.1 Utilizar filamentos duplos de rênio com largura de 0.70mm e espessura de 0,025 mm.

4.2 Instalar os filamentos no sistema de desgaseificação submetendo-os a uma corrente de intensidade igual a 5,0 A por 20 minutos.

4.3 Ao término do ciclo de desgaseificação, pressurizar o sistema utilizando gás nitrogênio super seco.

4.4 Retirar os filamentos do sistema, recolocando-os na caixa. Deve-se utilizá-los somente após um período de 7 dias, quando o processo metalúrgico de acomodação dos grãos do material do filamento tiver sido completado.

5. Preparação da amostra

5.1 Preparar uma solução da amostra na forma de nitrato de urânio na concentração de 200 ngU/mL, 1M.

5.2 Retirar 6 alíquotas dessa solução, com volume de 1.0µL, depositando-as em 6 filamentos previamente degasseificados.

5.3 Retirar pelo menos 2 alíquotas de soluções de materiais de referência isotópicos certificados (IRMM 183, 184, 185, 186 ou 187) com volume de 1,0 µL cada e depositá-las em 2 filamentos. Essas amostras serão analisadas para efeito de controle da qualidade e deverão obrigatoriamente ser a primeira e o última análise de cada carrossel.

6. Montagem dos filamentos

6.1 Montar cuidadosamente os filamentos no carrossel

6.2 Montar o carrossel na câmara da fonte de íons.

6.3 Evacuar a câmara da fonte de íons por um período mínimo de 4 h até que a pressão seja no mínimo igual a $1,0 \cdot 10^{-9}$ Pa.

7. Procedimento de aquecimento da amostra

7.1 Submeter o filamento de ionização a uma corrente de intensidade 5.5 A para gerar um sinal em torno de 50 mV para a massa ^{187}Rh . Otimizar a intensidade do sinal produzido por meio dos ajustes de tensão de focalização do feixe iônico. Efetuar a rotina de centralização do pico. Aumentar a corrente no filamento para obter um sinal de 300 mV.

7.2 Em seguida, submeter o filamento de evaporação a uma corrente de 1.0 A para produzir um pequeno sinal para a massa ^{238}U . Aumentar cuidadosamente a corrente até obter um sinal de 200 mV. Otimizar a intensidade do sinal produzido por meio dos ajustes tensão de focalização do feixe iônico. Efetuar a rotina de centralização do pico.

8. Execução da análise isotópica

8.1 Executar a rotina de calibração de massas para ajustar os picos na sua linha central.

8.2 Executar a rotina de calibração da linha de base para determinar o sinal de fundo (BG) do amplificador de sinal do sistema de detecção de íons.

8.3 Executar a calibração do ganho para garantir a inter-calibração do múltiplos coletores Faraday utilizados durante as medições experimentais.

8.4 Iniciar a análise no modo automático, onde os parâmetros são controlados de forma a obter um sinal estável de 7V para a massa do ^{238}U .

9. Parâmetros de integração do espectrômetro

Os parâmetros de integração utilizados na medição experimental são descritos na tabela 11.

Tabela 11 Parâmetros de integração utilizados nos experimentos

Número de blocos	1
Número de varreduras por bloco	50
Tempo de integração (s)	4

10. Cálculos

10.1 Iniciar a execução das análises de razão isotópica do carrossel com um filamento que contenha o material de referência certificado.

10.2 Executar as análises de razão isotópica em cada um dos filamentos do carrossel.

10.3 Incorporar os resultados das análises com os materiais de referência certificados na tabela de controle de discriminação de massas, de forma a poder atualizar o seu valor médio (K_{tev}).

10.4 O valor da razão isotópica da amostra é definida como a média dos resultados obtidos nos 6 filamentos que continham a amostra depositada.

10.5 O valor corrigido da razão isotópica da amostra deve ser obtido pela seguinte equação:

$$R_c = K_{\text{tev}} \cdot r_s \quad (1)$$

onde,

R_c = Razão isotópica corrigida

r_s = razão isotópica observada na amostra

K_{tev} = fator de discriminação de massas médio para evaporação total

10.6 Encerrar a execução das análises de razão isotópica do carrossel com um filamento que contenha o material de referência certificado.

11. Aspectos de segurança

O urânio (símbolo U) é um metal pertencente ao grupo dos actínídeos. É o mais pesado na série dos elementos naturais. O seu número atômico é 92 e o seu peso molecular é igual a 238,0289 g/mol. Possui 3 isótopos naturais, de massas ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U com massas atômicas iguais a 234,040 9447 (22), 235,043 9222 (21) e 238,050 7835 (22) respectivamente. É um elemento tóxico e radioativo.

O nitrato de urânio é um composto líquido a temperatura ambiente, sendo também radioativo e tóxico.

Procedimento experimental para determinação da razão isotópica ($n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$) em amostras de urânio por meio da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP QMS)

1. Campo de aplicação

Este método aplica-se a determinação da razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em amostras de urânio por meio da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP QMS).

2. Resumo do método

2.1 O método baseia-se na introdução de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) na fonte de plasma do instrumento. A amostra líquida é vaporizada ao passar por um nebulizador microconcêntrico, atomizada e ionizada no interior do plasma. Os íons positivos produzidos são atraídos por um sistema eletrostático e transportados por diferença de pressão para o interior da câmara do instrumento. Em seguida, eles são focalizados por um sistema de placas elétricas, separados em um analisador quadrupolo de acordo com a sua relação massa-carga e direcionados a um multiplicador de elétrons. Este dispositivo gera um sinal eletrônico que depois será amplificado, o que permitirá a determinação da razão entre as correntes elétricas geradas pela concentração dos isótopos ^{235}U e ^{238}U presentes na amostra.

2.2 A incerteza de medição da razão isotópica é proveniente das seguintes fontes: tempo morto do detector, número de contagens de fundo, repetibilidade das medidas e efeito da discriminação de massas.

2.3 A análise de materiais de referência certificados nas mesmas condições em que se processa a amostra permite avaliar e corrigir o efeito da discriminação de massas.

3. Instrumentação analítica

3.1 O procedimento experimental aplica-se a um espectrômetro de massas por com fonte de plasma, modelo ELAN 6000 fabricado por Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA), composto pelos sistemas descritos na tabela abaixo.

Tabela 1 Sistemas que compõem o espectrômetro de massas ELAN 6000

Câmara de ionização	Passagem dupla, em quartzo e refrigerada a 4.0 °C
Nebulizador	Microconcêntrico
Tocha	Fassel
Cones primário e secundário	Níquel (1,0 e 0,9 mm)
Fonte de íons	Gerador de RF com 1,6 kW e 40 MHz
Bomba peristáltica	Gilson MiniPlus 3 modelo 221
Analizador de íons	Quadrupolo
Detector de íons	Multiplicador de elétrons do tipo channeltron
Sistema de vácuo	Pressão de $2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa Bombas mecânica e turbomolecular
Aquisição de dados	PC Pentium com software ELAN NT

As principais características técnicas deste espectrômetro encontram-se descritas na tabela abaixo.

Tabela 2 Características do espectrômetro de massas Elan 6000

Faixa de massas (u.m.a.)	2 a 270
Sensibilidade (cps/ppm)	$3,0 \times 10^7$
Sinal de fundo (cps)	10
Estabilidade do sinal (% RSD)	4 em um período de ensaio de 4h
Limite de detecção (ppt)	1-10
Sensibilidade de abundância (ppm)	$1,0 \times 10^{-6}$ na massa ^{237}U

Os principais parâmetros da fonte de plasma ICP encontram-se descritos na tabela abaixo.

Tabela 3 Parâmetros instrumentais da fonte de plasma

Gás de refrigeração	Argônio
Potência RF (W)	1 150
Potência refletida (W)	< 2
Vazão do gás refrigerante (L/min)	14,8
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,0
Vazão do nebulizador (L/min)	0,92
Vazão de aspiração da solução (L/min)	1,00

Os principais parâmetros de integração do espectrômetro encontram-se descritos na tabela abaixo

Tabela 4 Parâmetros de integração do instrumento

Tempo morto (ns)	56 ± 3 (k=1)
Tempo de leitura por pico (ms)	50
Número de varreduras por análise	250
Número de análises por amostra	6
Valor de tensão de discriminação (mv)	6

4. Preparação da amostras

4.1 Preparar uma solução líquida da amostra na forma final de nitrato de urânio na concentração de 3,0 ngU/g, 1M.

4.2 Preparar uma solução dos materiais de referência isotópicos escolhidos na forma de nitrato de urânio na concentração de 3,0 ngU/g, 1M.

4.3 Preparar uma solução branco utilizando exatamente o mesmo procedimento utilizado para preparar as amostras de urânio.

5. Calibração do espectrômetro de massas

5.1 O instrumento deve ser permanecer operando com o plasma ligado por um tempo mínimo de 30 minutos antes do início da rotina de calibração.

5.2 Ajustar a focalização do instrumento otimizando a intensidade do sinal do urânio. Deve-se utilizar uma solução de calibração contendo Be, Mg, Co, In, La, Pb, Bi e U na concentração de 5,0 ngU/g, 1M

5.3 Verificar se a sensibilidade do instrumento para os elementos químicos descritos acima é maior ou igual a $3,0 \times 10^7$ cps.

5.4 Executar a calibração de massas do instrumento utilizando a solução de calibração. A diferença entre as massas reais e as massas medidas não deve ser maior que 0,05 u.m.a.

5.5 Verificar a resolução do instrumento na altura de 10 % do pico. A diferença entre as linhas de centro de picos adjacentes não deve ser maior que $0,70 \pm 0,10$ u.m.a.

5.6 Executar um ensaio de estabilidade por 10 minutos, para verificar se a repetibilidade (RSD) nas contagens para os elementos descritos é menor ou igual a 2,0 %.

6. Execução da sequência de análise isotópica

A sequência de introdução das amostras no instrumento é apresentada na tabela abaixo.

Tabela 7 Sequência de introdução de amostras no instrumento

Número	Sequência	Código
1	Material de referência	r ₁
2	Amostra	r ₂
3	Material de referência	r ₃
4	Amostra	r ₄
5	Amostra	r ₅
6	Material de referência	r ₆
7	Amostra	r ₇

7. Cálculos

As equações matemáticas utilizadas para determinar o valor corrigido da razão isotópica são as seguintes:

$$R_c = K \cdot r_s \quad (1)$$

$$K = K_{ibg} \cdot K_{dt} \cdot K_{bls} \cdot K_{md} \quad (2)$$

onde,

R_c = razão isotópica corrigida da amostra

r_s = razão isotópica observada da amostra

K = fator de correção geral

K_{ibg} = fator de correção para as contagens de fundo

K_{dt} = fator de correção para o tempo morto

K_{bls} = fator de correção para o branco do procedimento

K_{md} = fator de correção para a discriminação de massas

Neste trabalho foram estudados dois modelos de correção para o efeito da discriminação de massas, a saber:

7.1 Método do padrão simples

Este é o método mais simples para corrigir o efeito da discriminação de massas, usado majoritariamente em laboratórios analíticos de campo.

$$K_{md} = R_1 / r_1 \quad (3)$$

$$R_c = K_{md} \cdot r_2 \quad (4)$$

onde,

R_1 = razão isotópica certificada para o material de referência IRM 1

r_1 = razão isotópica observada para o material de referência IRM 1

K_{md} = fator de discriminação de massas

r_2 = razão isotópica observada na amostra

R_c = razão isotópica corrigida na amostra

7.2 Método do duplo padrão

Este é um método sofisticado, baseado no uso de dois materiais de referência, sendo utilizado por laboratórios responsáveis pela produção de materiais de referência isotópicos.

$$\alpha_a = (r_2 + r_4) / 2 r_3 \quad (5)$$

$$\alpha_b = (r_5 + r_7) / 2 r_6 \quad (6)$$

$$R_c = (\alpha_b - \alpha_a) / ((1 / R_1) * (1 - \alpha_a) + (1 / R_2) * (\alpha_b - 1)) \quad (7)$$

onde,

r_2 = razão isotópica observada para a amostra

r_3 = razão isotópica observada para o material de referência IRM 1

r_4 = razão isotópica observada para a amostra

α_a = fator de discriminação de massas relativa ao material IRM 1

r_5 = razão isotópica observada para a amostra

r_6 = razão isotópica observada para o material de referência IRM 2

r_7 = razão isotópica observada para a amostra

α_b = fator de discriminação de massas relativa ao material IRM 2

R_1 = razão isotópica certificada para o material de referência IRM 1

R_2 = razão isotópica certificada para o material de referência IRM 2

R_c = razão isotópica corrigida para a amostra

8. Aspectos de segurança

O urânio (símbolo U) é um metal pertencente ao grupo dos actinídeos. É o mais pesado na série dos elementos naturais. O seu número atômico é 92 e o seu peso molecular é igual a 238,0289 g/mol. Possui 3 isótopos naturais, de massas ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U com massas atômicas iguais a 234,040 9447 (22), 235,043 9222 (21) e 238,050 7835 (22) respectivamente. É um elemento tóxico e radioativo. O nitrato de urânio é um composto líquido a temperatura ambiente, sendo também radioativo e tóxico.

Procedimento experimental para determinação da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em amostras de urânio por meio da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido com setor magnético e multi-coletores (MC ICPMS)

1. Campo de aplicação

Este método aplica-se a determinação da razão isotópica $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$, $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ em amostras urânio por meio da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido com setor magnético e multi-coletores (MC ICPMS).

2. Resumo do método

2.1 O método baseia-se na introdução de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) na fonte de plasma do instrumento. A amostra líquida é vaporizada ao passar por um nebulizador microconcêntrico. Os íons positivos produzidos são atraídos por um sistema eletrostático e transportados por diferença de pressão para o interior da câmara do instrumento. Em seguida, eles são focalizados por um sistema placas elétricas e separados em um analisador magnético de acordo com a sua relação massa-carga. Posteriormente, interagem com um analisador eletrostático e são encaminhados ao sistema de detecção de íons, composto por 12 coletores Faraday e 3 multiplicadores de elétrons.

2.2 A incerteza de medição da razão isotópica é proveniente das seguintes fontes: repetibilidade das medidas, efeito da discriminação de massas e subtração do branco analítico quando somente os coletores do tipo copo de Faraday são utilizados. Acrescente-se o tempo morto do detector e a intercalibração Faraday-SEM quando o detector SEM for também utilizado.

2.3 A análise de materiais de referência certificados nas mesmas condições em que se processa a amostra permite avaliar e corrigir o efeito da discriminação de massas.

3. Instrumentação analítica

3.1 O procedimento experimental aplica-se a um espectrômetro de massas por com fonte de plasma, modelo Nu Plasma fabricado por Nu Plasma (Wrexham, North Wales, UK), composto pelos sistemas descritos na tabela abaixo.

Tabela 1 Sistemas que compõem o espectrômetro de massas Nu Plasma

Câmara de ionização	Jacketed Cinnabar, mini-ciclônico, volume de 20 mL
Nebulizador	Microconcêntrico
Tocha	Fassel
Cones primário e secundário	Níquel (1,0 e 0,7 mm)
Fonte de íons	Gerador de RF com 1,3 kW e 27 MHz
Bomba peristáltica	Gilson MiniPlus 3 modelo 221
Analizador de íons	Focalização dupla, setor magnético e analisador eletrostático
Detector	12 coletores Faraday e 3 multiplicadores de elétrons
Sistema de vácuo	Pressão de $5,0 \cdot 10^{-8}$ Pa Bombas mecânica, iônica e turbomolecular
Aquisição de dados	PC Pentium com software NU Plasma versão 1.3.7005

As principais características técnicas deste espectrômetro encontram-se descritas abaixo:

Tabela 2 Características do espectrômetro de massas Nu Plasma

Faixa de massas (u.m.a)	2 a 300
Sensibilidade (V/ppm)	11
Sinal de fundo do coletor Faraday (mV)	5
Sinal de fundo associado ao branco (mV)	5,5
Estabilidade do sinal (RSD %)	0,05
Tensão de aceleração (V)	4 000
Resolução	300
Sensibilidade de abundância (ppm)	
com uso do filtro de energia	$5,0 \times 10^{-6}$ na massa ^{237}U
sem uso do filtro de energia	$5,0 \times 10^{-7}$ na massa ^{237}U

Os principais parâmetros da fonte de plasma ICP encontram-se descritos abaixo:

Tabela 3 Parâmetros instrumentais da fonte de plasma

Gás de refrigeração	Argônio
Potência RF (kW)	1,3
Potência refletida (W)	< 2
Vazão do gás refrigerante (L/min)	14,0
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,0
Vazão do nebulizador (L/min)	0,90
Vazão de aspiração da solução (L/min)	1,00

4. Preparação da amostras

4.1 Preparar uma solução líquida da amostra na forma final de nitrato de urânio na concentração de $1,0 \mu\text{gU/g}$, 1M.

4.2 Preparar uma solução dos materiais de referência isotópicos convenientemente escolhidos na forma de nitrato de urânio na concentração de $1,0 \mu\text{gU/g}$, 1M.

4.3 Preparar uma solução branco utilizando exatamente o mesmo procedimento utilizado para preparar as amostras de urânio.

5. Calibração do espectrômetro de massas

5.1 O instrumento deve permanecer operando com o plasma ligado e circulação de solução líquida por um período mínimo de 1 hora antes do início da rotina de calibração.

5.2 Executar a rotina de intercalibração dos coletores Faraday.

5.3 Ajustar a focalização do instrumento otimizando a intensidade do sinal do urânio. Deve-se utilizar uma solução de calibração contendo Be, Mg, Co, In, La, Pb, Bi e U a concentração de 500 ngU/g, 1M.

5.4 Verificar se a sensibilidade de medição do instrumento para o urânio é maior ou igual a 10 V/ppm.

5.5 Executar a rotina de calibração de massas do instrumento utilizando a solução de calibração descrita no item 5.3.

5.6 Executar a inter-calibração entre coletores Faraday e multiplicadores de elétrons.

5.7 Executar um ensaio de estabilidade por 30 minutos, para verificar se a repetibilidade (RSD) nas contagens do urânio é menor que 0,05 %.

6. Execução da sequência de análise isotópica

A análise isotópica é realizada em duas etapas distintas com o uso de estratégias diferentes para se obter os melhores resultados de razão isotópica.

Na primeira etapa deve-se programar o instrumento para monitorar somente os isótopos majoritários utilizando os coletores Faraday. Isto permitirá obter a razão isotópica $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e conseqüentemente o fator de discriminação de massas com a menor incerteza possível.

Na segunda etapa deve-se programar o instrumento para monitorar os quatro isótopos do urânio, de forma a poder determinar as razões isotópicas $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ e $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$. Neste caso deve-se utilizar simultaneamente os coletores Faraday e somente um multiplicador de elétrons, em diferentes ciclos de medição.

O fator de discriminação de massas obtido por meio da medição dos isótopos majoritários na primeira etapa é utilizado para corrigir a razão dos isótopos minoritários coletados na segunda etapa.

A seqüência de introdução das amostras no instrumento em ambos os casos é a mesma utilizada para o ICPQ MS é apresentada na página 217.

7. Aspectos de segurança

O urânio (símbolo U) é um metal pertencente ao grupo dos actinídeos. È o mais pesado na série dos elementos naturais. O seu número atômico é 92 e o seu peso molecular é igual a 238,0289 g/mol. Possui 3 isótopos naturais, de massas ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U com massas atômicas iguais a 234,040 9447 (22), 235,043 9222 (21) e 238,050 7835 (22) respectivamente. È um elemento tóxico e radioativo. O nitrato de urânio é um composto líquido a temperatura ambiente, sendo também radioativo e tóxico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brundtland, G. H. et all; **“Our Common Future”**, Report of the World Commission on Environment and Development; A/42/427; United Nations Organization; Aug.1987.
2. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável, Brasil 2002**, Estudos e Pesquisas, Informação Geográfica, n. 2, p. 140, Diretoria de Geociências, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro, 2002.
3. Lake, James A., **The Fourth Generation of Nuclear Power**, Progress in Nuclear Energy, v. 40, n. 3-4, p. 301-307, 2002.
4. **Balanco Energético Nacional 2004 (Ano Base 2003)**, Secretaria de Energia, Ministério de Minas e Energia, Brasília, D.F.
Disponível em: < <http://www.mme.gov.br>>, acesso em: 30 jan. 2006.
5. **Programa Luz Para Todos**, Programa governamental organizado pelo Ministério de Minas e Energia, Brasília, DF, 2004.
Disponível em: < <http://www.mme.gov.br>>, acesso em: 30 jan. 2006.
6. Gall, N., **Blackout in Energy Police**, Instituto Fernand Braudel de Economia Mundial, Braudel, paper n. 31, São Paulo, Brasil.
7. **World Atom**, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 2004.
8. El Baradei, M., **Nuclear Power, an Evolving Scenario**, IAEA Bulletin 46/1, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, May 2004.
9. **Industrias Nucleares do Brasil (INB)**, Resende, RJ, Brazil.
Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>>, acesso em: 30 jan. 2006.
10. Brigolli, B.; **Review of Separation Processes**, in: **Uranium Enrichment**, Villani, S. ed., v. 35, p. 13-54, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1979.
11. Tabor, C. D., **Mass Spectrometry for Uranium Isotopic Measurements**, Review Series, n. 5, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1960.
12. Platzner, I. T., **Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry**, John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, U.K., 1997.

13. Jarvis, K. E. and Gray, A. L.; **Handbook of Inductively Coupled Mass Spectrometry**; Blackie & Sons, London, U.K., 1992.
14. De Bièvre, P., **Accurate Isotope Ratio Mass Spectrometry: Some Problems and Possibilities** in Advances in Mass Spectrometry, v. 7A, Proceedings of the 7th International Mass Spectrometry Conference, Firenze, Italy, Heyden and Son, Sept. 1976.
15. ISO Guide 30: **Terms and Definitions Used in Connection With Reference Materials**, 2. ed., International Organization for Standardization (ISO), Switzerland, 1992.
16. Garner, E. L., Machlan, L. A. and Shields, W. R., **Standard Reference Materials: Uranium Isotopic Standard Reference Materials**, National Bureau of Standards NBS Special Publication 260-27, US Department of Commerce, Gaithersburg MD, USA, Apr. 1971.
17. Rosman, K. J. R., Lycke, R., Damen, R., Werz, R., Hendrickx, F., Traas, L. and De Bievre, P; **The Preparation and Use of Synthetic Isotope Mixtures for Testing Mass Spectrometers**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, v. 79, p. 61-71, 1989.
18. **The International System of Units**, Bureau International des Poids et Mesures, (BIPM), 7 ed., France, 1998.
19. **International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology**, International Standardization Organization (ISO), 2 ed., Switzerland, 1993.
20. **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**, International Standardization Organization (ISO), 1st ed., Switzerland, 1993.
21. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, EURACHEM/CITAC Guide, 2 ed., Switzerland, 2000.
22. **Traceability in Chemical Measurement, A guide to achieving comparable results in chemical measurement**, EURACHEM/CITAC Guide, Switzerland, 2003.
23. **The Status of Measurement Techniques for the Identification of Nuclear Signatures**, Proceedings of the Workshop, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium, 25-27 Feb. 1997.
24. Marschal, A., Andrieux, T., Compagnon, P. A. and Fabre, H., **Chemical Metrology–Quid**, Accred. Qual. Assur., v. 7, p. 42-49, 2002.
25. Taylor, J. K., **Quality Assurance of Chemical Measurements**, Lewis Publishers, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA, 1987.

26. **The Structure and Content of Agreements Between the Agency and States Required in Connection With the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons**, International Atomic Energy Agency, INFCIRC/153, paragraph 55, Vienna, Austria, 1972.
27. De Bièvre, P., **Is Comparability No Longer About the Ability to Compare Similar or Different Magnitudes**, *Accred. Qual. Assur.*, v. 6, p. 1, 2001.
28. Quinn T.; **The Metre Convention and World-Wide Comparability of Measurement Results**, *Accred. Qual. Assur.*, v. 9, p. 533-538, 2004.
29. De Bièvre, P., **Traceability of (Values Carried By) Reference Materials**, *Accred. Qual. Assur.*, v. 5, p. 224-230, 2000.
30. De Bièvre, P., **The Key Elements of Traceability in Chemical Measurement: Agreed or Still Under Debate**, *Accred. Qual. Assur.*, v. 5, p. 423-428, 2000.
31. Kaarls, R.; **Evolving Needs for Metrology in Trade, Industry and Society and the Role of the BIPM**; Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Paris-Sèvres, France, Apr. 2003
32. King, B., **Metrology and the Analytical Chemistry: Bridging the Gap**, *Metrology*, v. 34, p. 41-47, 1997.
33. Kaarls, R. and Quinn, T., **The Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: A Brief Review of its Origin and Present Activities**, *Metrologia*, v. 34, p.1-5, 1997.
34. **Traceability in Chemical Measurements, A guide to achieving comparable results in chemical measurements**, EURACHEM/CITAC Guide, 2003.
35. Damen, R., De Bièvre, P., Gallet, M., Hendricks, F., Lycke, W., Peiser, S. and Rosman, K. J. R., **Certification of a Three Component Isotopic Reference Material of Uranium, EC 199**, Central Bureau of Nuclear Measurements, European Commission, 1994.
36. Muschenborn, G. and De Bolle, W., **$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Isotope Ratio Measurements on Double Collector UF6 Mass Spectrometers**, CBNM-MS-R-74-83, Internal Report.
37. **ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories**, International Standardization Organization (ISO), 2 ed., Switzerland, 1999.
38. **Guide to Quality in Analytical Chemistry, an Aid to Accreditation**, CITAC/Eurachem Guide, 2002.

39. Richter, S. and Goldberg, S. A., **Improved Techniques for High Accuracy Isotope Ratio Measurements of Nuclear Materials using Thermal Ionization Mass Spectrometry**, Int. J. Mass Spectrom., v. 229, p. 181-197, 2003.
40. Quet el, C. and Diemer, J., **Different Isotope Ratio Measurement Applications for Different Types of ICP-MS: Comparative Study of the Performance Capabilities and Limitations**, in Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, De Groot, P. Ed., v. 1, ch. 37, p. 821-834, Elsevier, Amsterdam, 2004.
41. **GUM Workbench, The Software Tool for the Expression of Uncertainty in Measurement**, Metrodata, Germany.
Disponível em: <<http://www.metrodata.de>>, acesso em: 30 jan. 2006.
42. Kratgen, J., **Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique**, Analyst, v. 119, p. 2161-2166, 1994.
43. E. Kuhn, R. Binner, H. Aigner et all, **International Target Values 2000 for Measuring Uncertainties in Safeguarding Nuclear Materials**, International Atomic Energy Agency, Report STR-327, Vienna, Austria, 2001.
44. De Bièvre, P., **Target Measurement Uncertainties I: Are They Coming?**, Accred. Qual. Assur., v. 9, p. 589-590, 2004
45. The International Measurement Evaluation Programme, IMEP-12-Trace Elements in Water, Report to Participants, EUR 20156, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium, April 2002.
46. De Bièvre, P., **Do Interlaboratory Comparisons Provide Traceability?**, Accred. Qual. Assur., n. 4, p. 342-346, 1999.
47. Lide, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, 86 ed., 2005.
48. Goldschmidt, B.; **Uranium's Scientific History**, 14th International Symposium of the Uranium Institute, London, U.K., 1989.
49. Curie, M.; **Radium and the New Concepts in Chemistry**, Nobel Lecture, Stockholm, Sweden, 11 Dec.1911.
50. Segr e, E.; **The Discovery of Nuclear Fission**, Physics Today, p. 38-43, July 1989.
51. **Outline History of Nuclear Energy**, World Nuclear Association.
Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org>>, acesso em: 30 jan. 2006.
52. **Supply of Uranium**, Nuclear Issues Briefing Paper #75, Uranium Information Center, Melbourne, Australia, August 2004.
Disponível em: <<http://www.uic.com.au/>>, acesso em: 30 jan. 2006.

53. **Uranium 2001: Resources, Production and Demand**; Red Book, OECD & IAEA, Vienna, Austria, 2000.
54. **Periodic Table of Elements, Uranium**, Los Alamos National Laboratory, Disponível em: < <http://pearl1.lanl.gov/periodic/elements/92.html>>, acesso em: 30 jan. 2006.
55. De Letter, J. R., Bohlke, J. K., Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R. and Taylor, P. D. P.; **Atomic Weights of the Elements: Review 2000**, IUPAC Technical Report, Pure Appl. Chem., v. 75, n. 6, p. 683-800, 2003.
56. Roden, C. J. in: **Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials**, chapter 1: Uranium, New Brunswick Laboratory, U.S. Atomic Commission, Washington D.C., 1964.
57. **Depleted UF₆ Management Information Network**, Office of Environmental Management, Department of Energy, USA, 2005. Disponível em: < <http://web.ead.anl.gov/uranium/index.cfm>>, acesso em: 30 jan. 2006.
58. Backer, W. and Eberhard, J., **Uranium Hexafluoride-Chemistry and Technology of a Raw Material of the Nuclear Fuel Cycle**, Chemiker-Zeitung, v. 3, p. 117-136, 1982.
59. Ballery, J. L., Cazalet, J. and Hagemann, R., **The Nuclear Fuel Cycle, an Overview**, Commissariat à L'Énergie Atomique (CEA), Saclay, France, Feb. 1995.
60. Clark, I. and Cook, B.; **ITAM 5: Introduction to Australia's Minerals**, Minerals Council of Australia, Melbourne, Australia, 1992.
61. **Fuel Cycle Facilities**, Nuclear Regulatory Commission, Washington D.C., USA, 2005. Disponível em: < <http://www.nrc.gov/materials/fuel-cycle-fac.html>> acesso em: 30 jan. 2006.
62. **Conventional Fuel Cycle**, Belgonucleaire, Dessel, Belgium, 2002.
63. **Uranium Enrichment**, URENCO, Almelo, Netherlands, 2005. Disponível em: < <http://www.urengo.com/>>, acesso em: 30 jan. 2006.
64. Villani, S. **Isotope Separation**, American Nuclear Society, 1976.
65. Makhijani, A., Chalmers, L. and Smith, B; **Uranium Enrichment**, Institute for Energy and Environment Research, Takoma Park, MD, USA, Oct. 2004.
66. **Wise Uranium Project**, 2005
Disponível em: <http://www.wise-uranium.org>.>, acesso em: 30 jan. 2006.
67. **Country Nuclear Power Profiles**: International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 2005.

68. **Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing Materials**, section twelve, Nuclear, Solar, and Geothermal Energy, vol. 12.01, Nuclear Energy (I), Philadelphia, USA, 2002.
69. Standard Test Methods for Chemical, Mass Spectrometric and Spectrochemical, Analysis of Uranium Dioxide, Powders and Pellets, **American Society for Testing and Materials ASTM C 696-99**, 2002 Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.01, Philadelphia, USA.
70. **Glossary of Analytical Methods for Sampling and Analysis of Uranium Oxide Powder**, Siemens, Brennelemernewerk Hannau, BWQ1, report 93/061, May 1993.
71. **ABB Atom Nuclear Fuel Division**, Inspection Certificate number 97-300055, 25/03/97.
72. De Bièvre, P. and De Regge, P. P., **1979 Target Values for Uncertainty Components of Destructive Analysis Methods**, ESARDA/WGDA, Mol, Belgium, 1979.
73. E. Kuhn et al, **1993 International Target Values for Uncertainty Components in Fissile Isotope and Element Accountancy for the Effective Safeguarding of Nuclear Materials**, International Atomic Energy Agency, Report STR-294, Vienna, Austria, 1994.
74. Spalleto, I., Smith, M. and Soriano, M., **Safeguards Measurement Evaluation Program, NBL-352**, New Brunswick Laboratory (NBL), U.S. Department of Energy, Chicago Operations Office, Argonne, Illinois, USA., May 1999.
75. Spalleto, I. and Soriano, M., **Safeguards Measurement Evaluation Program (SMEP), NBL-359**, New Brunswick Laboratory (NBL), U.S. Department of Energy, Chicago Operations Office, Argonne, Illinois, USA, May 2000.
76. Delion, J., **Programme D'Evaluation de la Qualite du Resultat D'Analyse Dans L'Industrie Nucleaire (EQRAIN), Analyse de Traces N° 4**, Commission D'Etablissement des Methodes D'Analyse (CETAMA), Direction du Cycle du Combustible, Commissariat D'Energie Atomique (CEA), DRRV/CETAMA 99-05, Bagnols-sur-Ceze, France, Jan.1999.
77. Roche, C., **Programme D'Evaluation de la Qualite du Resultat D'Analyse Dans L'Industrie Nucleaire (EQRAIN), Uranium N° 10**, Commission D'Etablissement des Methodes D'Analyse (CETAMA), Direction du Cycle du Combustible, Commissariat à L'Energie Atomique (CEA), DRCP/CETAMA 2005/02, Bagnols-sur-Ceze, France, Mai 2005.

78. Alonso A, De Bolle, W., Verbruggen, A and Wellum R., **Regular European Interlaboratory Measurement Evaluation Programme - REIMEP 15 - Uranium Isotope Ratios and Abundances**, EUR 19828 (EN) 2001, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium, May 2001.
79. Held, A., Alonso A., De Bolle, W., Verbruggen, A. and Wellum R., **Nuclear Signatures Interlaboratory Measurement Evaluation Programme – NUSIMEP 2**, EUR 19744 (EN) 2001, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium, March 2001.
80. De Laeter, J. R., **Al Nier's Contribution to Atomic Weights**, Int. J. Mass Spectrom., 178, p. 1-7, 1998.
81. De Laeter, J. R., De Bièvre, P. and Peiser, H. S., **Isotope Mass Spectrometry in Metrology**, Mass Spectrom. Rev., v. 11, p.193-245, 1992.
82. Beynon, J. H. and Morgan, R. P., **The Development of Mass Spectroscopy: an Historical Account**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., v. 27, p. 1-30, 1978.
83. Svec, H. J., **Mass Spectroscopy-ways and means. A Historical Prospectus**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., v. 66, p. 3-29, 1985.
84. Grayson, M. A., **Professor Al Nier and His Influence on Mass Spectrometry**, Am. Soc. Mass Spectrom., v. 3, p. 685-694, 1992.
85. Nier, A. O. C., **Some Reminiscences of Mass Spectrometry and the Manhattan Project**, J. Chem. Educ., v. 66, n. 5, May 1989.
86. Abbott, P. J. J., Kendal, B. R. F. and Trout, K P., **Comparative Tests of Quadrupole, Magnetic, and Time of Flight Residual Gas Analysers**, J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (3), May/June 1991.
87. Brunneé, C., **The Ideal Mass Analyser: Fact or Fiction**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., v. 76, p. 125-237, 1987.
88. White, F. A. and Wood, G. M., **Mass Spectrometry, Applications in Science and Engineering**, John Willey & Sons, New York, USA, 1986.
89. Mills, I., Cvitas, T., Homan, K., Kallay, N. and Kuchitsu, K., **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, 2 ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1993.
90. De Bièvre, P., **From the Mass Spectrometer to the Amount Comparator: Shifting the Focus in the Mass Spectrum from the Abscissa to the Ordinate**, Proceedings of the 8th ISMAS - Indian Symposium on Mass Spectrometry, p. 87-98, Mumbai, India, 7-9 Dec. 1999.
91. De Bièvre, P., personal communication

92. Becker, J. S., **State-of-the Art and Progress in Precise and Accurate Isotope Ratio Measurements by ICPMS and LA-ICP-MS**, J. Anal. Atom. Spectrom., v. 17, p. 1172-1185, 2002.
93. Jordan, I., **Separação dos Isótopos de Urânio pelo Processo da Centrifugação Gasosa**, Tese de Livre Docência apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1968.
94. Jordan, I, e Chagas, H C., **Espectrometria de Massas de Hexafluoreto de Urânio**, Anais do Congresso Brasileiro de Química, p. 139-152, 1968.
95. Moraes, N. P., **Análises Isotópicas de Urânio por Espectrometria de Massa Termoiônica**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Sao Paulo, 1978.
96. Kusahara, H. S., **Determinação da Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em UF6 usando Espectrometria de Massa por Quadrupolo**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1979.
97. Kakazu, M.H., **Otimização da Emissão Termiônica e Determinação de Urânio ao Nível de Traços em Rochas pela Técnica de Espectrometria de Massa - Diluição Isotópica**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1980.
98. Shihomatsu, H. M., **Aplicação das Técnicas de Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa e Alfa na Determinação de Urânio e Avaliação da sua Distribuição em Materiais Geológicos**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1987.
99. Furusawa, H. A., Sarkis, J. E. S., Kakazu, M. H. e Rodrigues, C., **Uranium Isotopic Analyses by Using a Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer**, J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 242, n. 3, 1999.
100. Oliveira Junior, O. P., **Análise Multielementar e Isotópica em Amostras de Urânio por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICPMS)**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
101. Oliveira Junior, O. P. e Sarkis, J. E. S., **Isotope Measurements in Uranium Using a Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICPMS)**, J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 253, n. 3, p. 345-350, 2002.
102. Buchmann, J. H., **O Uso da Monitoração Ambiental como Técnica de Identificação de Atividades de Enriquecimento Isotópico**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
103. **American National Standard for Packing of Uranium Hexafluoride for Transportation**, ANSI N 14.1, The American National Standards Institute, New York, USA, 1982.

104. Aubeau, R, Blandenet, G. and Brogniart, G., **Determination of Trace Quantities of Volatile Fluoride in Uranium Hexafluoride Using an Infrared Spectrometer**, Anal. Chem., v. 44, n. 9, 1972.
105. Oeking, K, **Infrarotspektrometrische Fluorwasserstoff-Partial-Druckmessung Im Binären HF-UF₆-Gemisch und in Ternären HF-UF₆-H₂ und HF-UF₆-He Gemischen**, Karlsruhe, Alemanha, 1975.
106. Ohwada, K., Soga, T., Iwasaki, M e Tsujimura, S., **Infrared Analysis of Hydrogen Fluoride in Uranium Hexafluoride**, J. Atomic Energy. Soc. Japan, v. 17, n. 20, p. 77-80, 1975.
107. Tomyoshi, I. A., **Método de Análise Quantitativo por Espectrometria Infravermelho**, relatório interno, COPESP, fev.1991.
108. Floyd, M.A., Morrow, R.W. and Farrar, R.B., **Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: the Determination of Trace Impurities in Uranium Hexafluoride**, Spectochim. Acta, v. 38B, n. 1/2, p. 303-308, 1983.
109. Oliveira Junior, O. P. e Sarkis, J. E. S., **Determination of Impurities in Uranium Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using the Matrix Matched Method** , J. Radioanal. Nuclear Chem., v. 253, n. 3, p. 345-350, 2002.
110. Roden, C. J., **Uranium Isotopic Composition in UF₆ by a Single Standard Mass Spectrometric Method**, in Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, TID -7029, 2 ed., Office of Information Services, U.S. Atomic Energy Commission, Washington D.C., USA, 1972.
111. Boyer, R., **Application de La Spectrometrie de Masse Dans La Separation Isotopique de L'Uranium**, Pierrelate, Cogema, Meeting on Mass Spectrometry, Paris, France, 21-22 May 1986.
112. Brunneé, C., A., **New Mass Spectrometry for Precision Measurement of the ²³⁵U/²³⁸U Isotopic Ratio of UF₆**, Adv. Mass Spectrom., Waldron, J. D. ed., v. 2, p. 230-243, Pergamon, London, 1963.
113. Smith, R. F. and Jackson, J. M., **Mass Spectrometer Memory Refinements Required for Ultra-Precise UF₆ Ratio Measurements**, Paducach Gaseous Diffusion Plant, Union Carbide, Paducach, Kentucky, U.S.A, June 1980.
114. Roden, C. J., **Uranium Isotopic Composition by the Double Standard Interpolative Mass Spectrometric Method**, in Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, TID-7029, 2nd edition, Office of Information Services, U.S. Atomic Energy Commission, Washington D.C., USA, 1972.

115. Standard Test Methods for Chemical, Mass Spectrometric and Spectrochemical, Analysis of Uranium Hexafluoride, **American Society for Testing and Materials ASTM C 761-01**, 2002 Annual Book of ASTM Standards, v. 12.01, Philadelphia, USA.
116. Bishop, J., Davidson, D. F., Evans, P. B. F., Hamer, A. N. Mcknight, J A. and Robins, E. J., **The High-Precision Isotopic Analysis of Uranium Hexafluoride**, J. Scient. Instrum., v. 38, p. 109-118, 1961.
117. Bentley, P G., Hamer, A. N. and Evans, P. B., **The Analysis of Corrosive Gases With a Mass Spectrometer**, in Adv. Mass Spectrom., Waldron, J. D. ed., p. 209-221, Pergamon, London, 1959.
118. Smith, D., **Thermal Ionization Mass Spectrometry**, in Inorganic Mass Spectrometry - Fundamentals and Applications, Barshick, C. M., Duckworth, D. C. and Smith, D. ed., Marcel Dekker, New York, NY, U.S.A., 2000.
119. Hagemann, R., **Isotopic Analysis Related to Some Nuclear and Geological Applications**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics, v. 45, p. 259-274, 1982.
120. Habfast, K., **Fractionation in the Thermal Ionization Source**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., v. 51, p. 165-189, 1983.
121. Romkowski, M., Franzini, S. and Koch, L., **Mass Spectrometric Analysis of Sub-Nanocurie Samples of Uranium and Plutonium**, 8th Annual ESARDA Symposium, London, U.K., 12-14 May 1987.
122. Callis E. L. and Abernathey, R. M., **High-Precision Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium by Total Sample Volatilization and Signal Integration**, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, v. 103, p. 93-105, 1991.
123. Richter, S; Alonso, A., De Bolle, W., Kuhn, H., Verbruggen, A., Wellum, R. and Taylor, P., **Preparation and Certification of Synthetic Uranium Isotope Mixtures with $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios of 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8}** , J. Anal. Atom. Spectrom., v. 20, p. 1381-1385, 2005
124. Richter, S; Alonso, A., De Bolle, W., Kuhn, H., Wellum, R. and Taylor, P., **New Procedures for Uranium Isotope Ratio Measurements Using the New Triton Thermal Ionisation Mass Spectrometer**, Internal Report, GE/R/IM19/04, Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Center, European Commission, 2004.
125. Hotchkis, M. A. C., Fink, C. D., Jacobsen, G. E., Lee, P. J., Mino, N., Smith, A. M., Tuniz, C., **Measurement of ^{236}U in Environmental Media**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 172, p. 659-665, 2000.

126. Boulyga, S. F., Matusevich, J. L., Mironov, V. P., Kudrjashov, V. P., Halicz, L., Segal, I., Mclean, J. A., Montaser, A. and Becker, J. S., **Determination of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ Isotope Ratio in Contaminated Samples Using Different ICP-MS Instruments**, J. Anal. Atom. Spectrom., v. 17, p. 958-964, 2002.
127. Becker, J. S., **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Laser Ablation ICP-MS for Isotope Analysis of Long -Lived Radionuclides**, Int. J. Mass Spectrom., v. 242, p.183-195, 2005.
128. Vanhaecke, F., Moens, L. and Taylor, Taylor, P., **Use of ICPMS for Isotope Ratio Measurements**, in Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Hill, S J. ed., Sheffield Academic Press, Sheffield, U.K., 1999.
129. Halicz, L., Galy, A., Belshaw, N. S. and O'Nions, R. K., **High-Precision Measurement of Calcium Isotopes in Carbonates and Related Materials by Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, J. Anal. Atom. Spectrom., v. 14, p. 1835-1838, 1999.
130. Wisser, M. E., Shwieters, J. B., **The Development of Multiple Collector Mass Spectrometry for Isotope Ratio Measurements**, Int. J. Mass Spectrom., v. 242, p. 97-115, 2005.
131. Boulyga, S. F. and Becker, J. S., **Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium Using ICP-MS and Estimation of Burn-Up of Spent Fuel Uranium in Contaminated Environmental Samples**, J. Anal. Atom. Spectrom., v. 17, p. 1143-1147, 2002.
132. Perikin, M., **Qualification of a Candidate Analytical Laboratory for the Agency's Network of Analytical Laboratories (NWAL) for Analysis of Safeguards Samples**, SGTCS-P22/Rev. 2-2005, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 2005.
133. ISO Guide 31: **Reference Materials: Contents of Certificates Labels**, 2.ed., International Organization for Standardization (ISO), Switzerland, 2000.
134. ISO Guide 34: **General Requirements for the Competence of Reference Materials Producers**, 2. ed., International Organization for Standardization (ISO), Switzerland, 1992.