

## OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE ISOTÓPICA DE UF<sub>6</sub> UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR QUADRUPOLO

**Peterson Porto\***

Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, Centro Experimental Aramar, Estrada Sorocaba – Iperó, km 12,5, 18560-000 Iperó – SP, Brasil

**José Oscar Vega Bustillos**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R, 400, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 24/11/06; aceito em 14/11/07; publicado na web em 31/7/08

OPTIMIZATION OF THE ISOTOPIC ANALYSIS OF UF<sub>6</sub> BY QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY. A procedure for determining of the isotope ratio <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U in UF<sub>6</sub> samples was established using a quadrupole mass spectrometer with ionization by electron impact. The following items were optimized in the spectrometer: the parameters in the ion source that provided the most intense peak, with good shape, for the most abundant isotope; the resolution that reduced the non linear effects and the number of analytical cycles that reduced the uncertainty in the results. The measurement process was characterized with respect to the effects of mass discrimination, linearity and memory effect.

Keywords: mass spectrometry; isotopic analysis; uranium hexafluoride.

### INTRODUÇÃO

Para o controle do processo de enriquecimento em cascatas de enriquecimento isotópico, é essencial a determinação da razão isotópica  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  no hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>), utilizado como gás de processo.<sup>1</sup> A técnica adequada a esta determinação é a espectrometria de massas.

Dentre os diversos tipos de espectrômetros de massas, o quadrupolar<sup>2</sup> foi escolhido pois atende aos requisitos de robustez, confiabilidade a longo prazo, custo, simplicidade de manutenção e precisão necessários a esta tarefa.<sup>3</sup>

Para que se possa estabelecer um procedimento analítico de rotina é necessário encontrar os parâmetros instrumentais e analíticos ideais para esta tarefa. A determinação destes parâmetros é o objetivo deste trabalho.

A razão isotópica  $R_m$  medida pelo espectrômetro de massas não é, em geral, igual à razão isotópica real  $R$  da amostra e deve ser corrigida por um fator  $K$ . Isto é:

$$R = K \cdot R_m \quad (1)$$

As principais causas da diferença entre  $R$  e  $R_m$  são:<sup>4,6</sup> discriminação de massa; não linearidade do sistema de medição; efeito memória e, influência de impurezas.

Estas causas podem se manifestar:<sup>7</sup> quando da entrada da amostra na fonte de íons; por processos físicos e químicos envolvidos na produção de íons; durante a transmissão dos íons da fonte até o coletor e, nos sistemas de detecção e medição de corrente iônica.

As duas primeiras podem ser corrigidas calibrando-se o espectrômetro com o uso de uma amostra de referência certificada, isto é, uma amostra de UF<sub>6</sub>, cuja razão isotópica verdadeira  $R_c$  é conhecida, dentro um intervalo de confiança, também conhecido. Determinando-se  $R_m$  para a amostra certificada, calcula-se a razão entre o valor certificado e o valor medido, esta razão é conhecida como fator de correção  $K$ , isto é:<sup>4,8</sup>

$$K = \frac{R_c}{R_{cm}} \quad (2)$$

onde:  $K$  = fator de correção;  $R_c$  = razão isotópica certificada do material de referência;  $R_{cm}$  = razão isotópica medida do material de referência.

Este fator de correção engloba todos os fatores discriminados acima e é expresso por:<sup>6</sup>

$$K = K_d \cdot K_r \cdot K_m \cdot K_i \quad (3)$$

onde:  $K_d$  = fator de correção para a discriminação de massa;  $K_r$  = fator de correção para efeitos não lineares;  $K_m$  = fator de correção para o efeito memória;  $K_i$  = fator de correção para a influência de impurezas.

Para um dado instrumento, a influência dos parâmetros instrumentais nos fatores de correção pode ser mantida constante, se assim o forem a resolução do espectrômetro e os parâmetros elétricos da fonte de íons e do sistema de detecção. O fator de correção dependerá, então, do procedimento analítico: número de ciclos analíticos, tempo de medição de cada isótopo, pressão da amostra e do padrão, razão isotópica da amostra e do padrão.

O número de ciclos analíticos e o tempo de medição, depois de otimizados, se forem mantidos constantes para todas as medições, deixam de influenciar  $K$ . As dependências de  $K$  com a razão isotópica  $R$  e de  $K$  com a pressão  $P$  no tanque de amostragem devem ser determinadas experimentalmente. A dependência de  $K$  com  $P$ , associada à discriminação de massas, é importante, porque eventualmente as análises do padrão e da amostra desconhecida não podem ser realizadas na mesma pressão, já a importância da dependência de  $K$  com  $R$  está na faixa de valores de  $R$  que são rotineiramente analisados, entre 0,002 e 0,04.

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### Equipamento

Foi utilizado um espectrômetro de massas quadrupolar, modelo IMU200, marca InProcess Instruments (IPI), desenvolvido especifi-

\*e-mail: pporto@usp.br

camente para análise isotópica de UF<sub>6</sub>. Suas principais características são: o aparelho é dividido em duas partes: sistema de análise e sistema de introdução de amostras. O sistema de introdução de amostras divide-se em duas seções paralelas, que trabalham baseadas no princípio da expansão volumétrica. Cada seção é composta de um tanque de expansão, ligado ao analisador, e de duas entradas independentes de amostra para o tanque.

O sistema de análise é composto do filtro de massas quadrupolar, de uma fonte de íons por impacto eletrônico, envolvida por uma superfície criogênica, na qual os íons entram em fluxo molecular, e de dois detectores de íons: copo de Faraday e multiplicador de elétrons.

O sistema de introdução é bombeado, através de uma armadilha criogênica, por uma bomba difusora auxiliada por uma bomba mecânica, que mantém a pressão na faixa de 10<sup>-7</sup> mbar. Uma bomba iônica mantém a pressão no sistema de análise na faixa de 10<sup>-9</sup> mbar.

Os comandos eletrônicos do analisador e do sistema de vácuo são controlados por um microcomputador, pentium IV, por meio do qual seqüências completas de análise podem ser programadas.

### Material de referência isotópico

Foram utilizadas as seguintes amostras de UF<sub>6</sub> com razão isotópica certificada: MRI 0.5; MRI 0.7; MRI 3.5 e MRI 4.5,<sup>9</sup> cujos valores são dados na Tabela 1, onde a incerteza expandida é resultado do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência k = 2 e define um intervalo que se estima tenha um nível de confiança de 95%.

**Tabela 1.** Razões isotópicas das amostras de referência<sup>9</sup>

Amostra	Razão isotópica R	Incerteza expandida	Incerteza expandida %
MRI 0.5	0,00535470	0,00000017	0,0032
MRI 0.7	0,0072543	0,00000016	0,022
MRI 3.5	0,0354698	0,00000047	0,013
MRI 4.5	0,0465457	0,00000065	0,014

### Procedimento

O procedimento seguido pode ser dividido nas seguintes etapas: otimização da fonte de íons; determinação do número ideal de ciclos analíticos; escolha da resolução mais adequada; quantificação do fator de correção para discriminação de massas e a influência da pressão sobre ele; quantificação do fator de correção para efeitos não lineares e sua dependência com a razão isotópica e, quantificação do efeito memória

Em todos os experimentos foram usadas amostras puras de UF<sub>6</sub>, portanto, o efeito das impurezas é nulo e K<sub>i</sub> = 1, na Equação 3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização da fonte de íons

O objetivo da otimização dos parâmetros da fonte de íons é alcançar máxima sensibilidade, bom formato de pico e baixa discriminação de massas. A otimização foi feita no pico mais intenso do espectro de massas do UF<sub>6</sub>, que ocorre na massa 333 u.m.a. (correspondente ao pico <sup>238</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup>). Os parâmetros da fonte foram determinados para nove diferentes valores da largura do pico ΔM<sub>10</sub> (corresponde à largura do pico medida a 10% de sua altura e é constante ao longo de todo o espectro).

### Número ideal de ciclos analíticos

A razão isotópica entre os isótopos <sup>235</sup>U e <sup>238</sup>U é determinada

medindo-se as correntes iônicas para os íons <sup>235</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup> e <sup>238</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup>, que têm m/z iguais a, respectivamente, 330 e 333. Destas correntes medidas deve-se descontar o valor correspondente à linha de base, isto é, a corrente indicada pelo detector quando não é atingido por íon algum. Esta corrente é medida com m/z = 327, em que não ocorre nenhum fragmento de ionização do UF<sub>6</sub>. Assim, a razão isotópica medida R<sub>m</sub> é:

$$R_m = \frac{{}^{235}\text{UF}_5^+}{{}^{238}\text{UF}_5^+} = \frac{I(330) - I(327)}{I(333) - I(327)} \quad (4)$$

onde I(m/z) = corrente iônica medida em m/z.

À seqüência de medição destas três correntes dá-se o nome ciclo analítico, que é composto dos seguintes passos: medição da intensidade na linha de base, medição da intensidade do pico 330, medição da intensidade do pico 333. Sendo: resultado da medição – a média aritmética dos valores das n' razões isotópicas determinadas em n ciclos analíticos e, resultado da análise – a média aritmética dos valores da razão isotópica determinados em N medições.

Otimizar o número de ciclos analíticos significa encontrar o número de ciclos n e de medições N acima do qual não haja alteração significativa no valor médio de R<sub>m</sub>.

Os valores determinados foram: n = 15 e N entre 6 e 10.

### Otimização da resolução

Para determinação da razão isotópica <sup>235</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup>/<sup>238</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup> a resolução deve ser alta apenas o suficiente para manter o pico <sup>235</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup> livre da influência do pico vizinho <sup>234</sup>UF<sub>5</sub><sup>+</sup>, uma vez que evitar o aumento desnecessário da resolução melhora a sensibilidade, a estabilidade e a forma do pico.<sup>10</sup> A influência do pico vizinho pode ser quantificada calculando-se a sensibilidade à abundância. Sensibilidades à abundância alta resultam em uma maior influência do valor da razão isotópica no resultado da medição, isto é, efeitos não lineares maiores.

Dos quatro fatores que compõem o fator de correção K, dado pela Equação (3), somente dois podem depender da resolução, o fator de discriminação de massas K<sub>d</sub> e o fator para efeitos não lineares K<sub>l</sub>. O fator para efeito memória, além de não depender da resolução, pode ser igualado a 1, adotando-se um procedimento adequado de lavagem entre análises de amostras com razões isotópicas muito diferentes.

Neste caso o fator de correção fica:

$$K = K_d \cdot K_l \quad (5)$$

Existem duas alternativas de otimização da resolução: encontrar um valor de resolução que faça K o mais próximo possível da unidade ou encontrar um valor de resolução que faça K<sub>d</sub> ou K<sub>l</sub> igual à unidade. As relações entre K<sub>d</sub> e a resolução e K<sub>l</sub> e a resolução são mostradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. A Figura 1 foi obtida a partir de análises da amostra MRI 0.7 e a Figura 2, de análises das amostras MRI 0.7 e MRI 4.5. A resolução nestas Figuras está em unidades arbitrárias, sua relação com ΔM<sub>10</sub> é apresentada na Figura 3.

A resolução 70 (ΔM<sub>10</sub> = 1,81 u.m.a...) parece ser um limiar abaixo do qual ocorrem algumas mudanças de comportamento no sistema. Uma é positiva, a discriminação de massa é mínima e praticamente independente da resolução; as outras negativas, como a forma do pico achatada e os aumentos e quedas abruptos dos efeitos não lineares.

Com respeito às variações na magnitude dos efeitos não lineares, a causa provável é o aumento da sensibilidade à abundância, decorrente da redução da resolução, que aumenta a influência dos picos 329 e 331 no pico 330. Este aumento da sensibilidade à abundância pode ser observado na Figura 4.

Ao contrário da discriminação de massas, sempre presente em

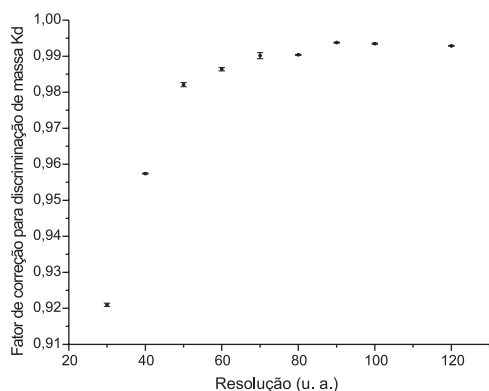


Figura 1. Discriminação de massa em função da resolução

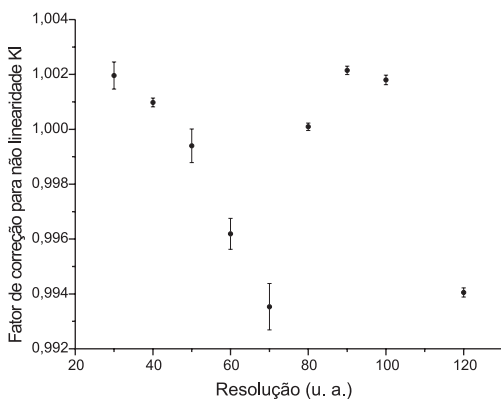


Figura 2. Variação da linearidade com a resolução

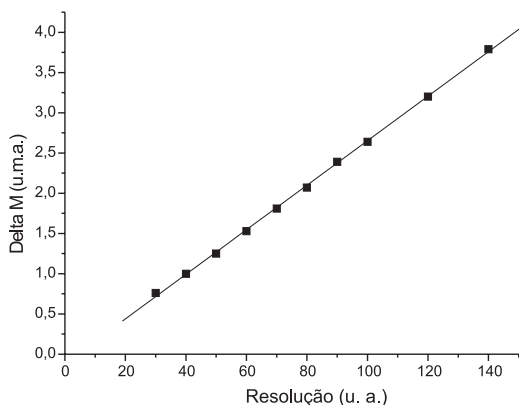


Figura 3. Relação entre a resolução em unidades arbitrárias usada pelo QMG422 e a largura do pico  $\Delta M_{10}$

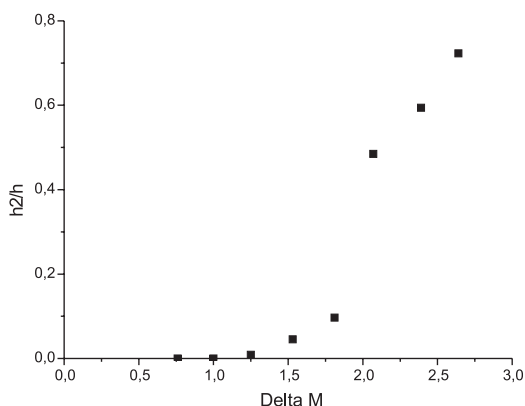


Figura 4. Sensibilidade à abundância para massa alta

maior ou menor grau, Figura 1, os efeitos não lineares são praticamente desprezíveis para certos valores de resolução. Do ponto de vista analítico, entre minimizar o produto  $K_r K_d$  ou fazer  $K_l = 1$ , é vantajoso escolher um valor de resolução que elimine os efeitos não lineares, uma vez que evita a necessidade de mais de uma amostra de referência. A influência dos efeitos não lineares é mínima em três regiões (Figura 2): entre as resoluções 40 e 50, próximo à resolução 80 e entre as resoluções 100 e 120. Para evitar a instabilidade e os problemas analíticos decorrentes dos picos achatados, que surgem para resoluções acima de 70, optou-se por trabalhar na faixa entre 40 e 50. A resolução escolhida foi a 45, onde  $\Delta M_{10} = 1,13$  u.m.a..

#### Fator de correção para discriminação de massas

Para determinar o fator de discriminação de massa e sua relação com a pressão no tanque de amostragem, utilizou-se a amostra de  $UF_6$  com razão isotópica certificada, MRI 0.7.

A razão isotópica desta amostra foi medida em 10 pressões diferentes entre 0,10 e 0,55 mbar, em cada pressão foram realizadas 6 medições.

Este procedimento foi repetido em 10 dias, para que se pudesse conhecer a reprodutibilidade, tanto dos valores medidos em cada pressão, quanto do comportamento geral da razão isotópica medida com relação à pressão.

Neste experimento  $K_l = K_m = 1$ , pois apenas uma amostra foi utilizada, portanto,  $K = K_d$ . Assim, a partir dos resultados do experimento e da Equação 2 pôde-se determinar a dependência entre  $K_d$  e a pressão (P) no tanque de expansão. O resultado pode ser visto na Figura 5, onde os pontos correspondem aos valores médios das 10 médias diárias e às barras de erro, as incertezas padrão destes valores.

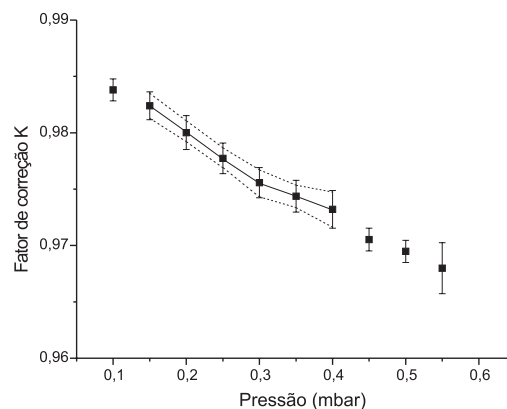


Figura 5. Fator de discriminação de massa em função da pressão no tanque

Não se pode afirmar que haja uma pressão ideal para análise; a variabilidade dos valores, tanto de curto quanto de longo prazo, não se mostrou significativamente diferente entre as diversas pressões. Pressões acima de 0,40 mbar não são recomendáveis, porque reduzem o período entre as paradas de manutenção, provocam maior consumo de amostra e a intensidade do sinal decresce mais rapidamente, durante a análise, do que em pressões menores. Se a análise da amostra desconhecida e da amostra de referência puderem ser feitas na mesma pressão, qualquer pressão abaixo de 0,40 mbar dará bom resultado. Entretanto, isto requererá intervenção cuidadosa do operador, para que a pressão, ou intensidade do sinal, seja idêntica nas duas análises. Como o objetivo é um procedimento que possa ser realizado de maneira automática pelo espectrômetro, que não permite um ajuste tão acurado das pressões, o procedimento deve levar em conta que possa existir diferença entre as pressões de análise



O efeito memória devido às linhas de introdução e ao tanque de expansão, embora baixo, foi uma ordem de grandeza superior ao da fonte, mas pode ser eliminado seguindo-se um procedimento de lavagem dos tanques, toda vez que amostras de razões isotópicas diferentes forem analisadas, sucessivamente, no mesmo tanque.

## REFERÊNCIAS

1. Benedict, M.; Pigford, T. H.; Levi, H. W.; *Nuclear Chemical Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill: New York, 1981.
2. Vega Bustillos, J. O.; Sassine, A.; March, R.; *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*, Scortecci: São Paulo, 2003.
3. Rettinghaus, G.; *7<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference*, Florence, Itália, 1976.
4. De Bièvre, P.; *Advances in Mass Spectrometry* **1978**, 7A, 395.
5. Cameron, A. E.; Stevens, C. W. Em *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*; Rodden, C. J., ed.; New Brunswick Laboratory, US Atomic Energy Commission, 1964, cap. 13.
6. Oliveira Júnior, O. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
7. Platzner, I. T.; Habfast, K.; Walder, A. J.; Goetz, A.; *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
8. De Bièvre, P.; *International Conference on Nuclear and Radiochemistry*, Beijing, China, 1986.
9. Oliveira Júnior, O. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
10. Rettinghaus, G.; *Advances in Mass Spectrometry* **1978**, 7A, 495.