

ANALISE DE OXIGENIO COM NEUTRONS DE 14 MEV

JOÃO AUGUSTO LEAL HORTA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE CIENCIAS E TECNICAS NUCLEARES
DA UFMG-CNEN EM DEZEMBRO DE 1971 COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSARIOS PA
RA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

Orientador : ARYSIO N. SANTOS

INSTITUTO DE PESQUISAS RADIOATIVAS
UFMG - CNEN
BELO HORIZONTE - MG - BRASIL
AGOSTO - 1972

AGRADECIMENTOS

É para nós, no momento, impossível citar aqui todos os que colaboram na execução deste trabalho. A relação que se segue conterá fatalmente muitas omissões, de pessoas cuja ajuda nos tem sido imprescindível.

Agradecemos à Direção do IPR e às Chefias da Divisão de Reatores e Seção de Aparelhos de Irradiação pelo apoio concedido; ao Prof. Arysio Nunes dos Santos, sem cujo incentivo este trabalho não seria realizado; ao Bel. Carlos A.F. Alvim da Silva e aos Eng^{os} José Mendonça de Lima, Harry Gomes, Virgílio M. Andrade da Silva, Clécio Campi Murta, por sugestões e ajuda no trabalho experimental; aos Estagiários Marco Aurélio Spyer Prates e Gilson Ogando pela participação de valor inestimável no trabalho experimental e análise de dados; ao Matemático Roberto Corrieri Moreira, aos Técnicos e Mecânicos Antenor A. Rezende, Valter A. Amorim, Edgard de A. Chagas, Geraldo Galupo, Jader Lopes Gerken, Elisio Gerken, Edson da Conceição Rezende e vários outros, a José Anacleto Silva, Srta. Maria Aparecida Paiva e demais funcionários da Divisão de Química, aos Estagiários Joaquim de Castro Barroso e Tarcisio Affonso pela colaboração em diversas ocasiões; aos desenhistas Haydn Fernandez do Amaral e Eugênio Demas Filho; à srta Lenira Lúcia dos Santos pela ajuda na obtenção da bibliografia necessária; à srta Catarina Maria de Pádua pela dedicação e eficiência com que datilografou o texto e auxiliou em sua organização; à Chefia da Seção Gráfica e aos funcioná

rios Antônio Pereira Santiago e Milton Augusto Penna pela reprodução e edição do trabalho; à assistência de todo o pessoal da Seção de Instrumentação e Contrôle.

Com relação à parte realizada no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, agradecemos às direções da A.S.T.E.F. ("Association pour l'Organisation des Stages en France"), do C.E.N.G., da S.A.R. ("Section d'Application des Radio-éléments"), à orientação de J. Laverlochère e G. Aude e à colaboração de R. Finas, G. Jallifier e demais membros do grupo de Análise por Ativação.

Finalmente agradecemos aos examinadores, Dra. Alice Maciel e Dr. Elias Mansur Netto, pela atenção com que distinguiram este trabalho e pelas valiosas sugestões apresentadas.

Apresentam-se aspectos gerais do método de análise de oxigênio por ativação com neutrons de 14 MeV.

Avalia-se a reprodutibilidade da análise em Zircaloy e outras matrizes usando dois sistemas diferentes de irradiação e três métodos de normalização. Os desvios-padrão variam de 2%, para amostras de alto teor ou sistemas de alto fluxo, a cerca de 50% para uma amostra de berílio contendo 0,2 mg de oxigênio.

Propõe-se um método de correção dos efeitos de auto-absorção nos resultados da análise. Os efeitos relativos a neutrons e raios gama e beta são determinados separadamente, em função da geometria e da composição das amostras, e o fator total de correção é obtido por meio de um código Fortran. Determina-se a contribuição relativa das emissões beta às contagens. Os resultados de dosagens, efetuadas em amostras com composições e densidades muito diversas, concordam após a correção com os valores estequiométricos dentro de 1%, embora o fator de correção possa atingir mais de 20%.

Determina-se o oxigênio em uma amostra composta de aço e 300 mg de boro obtendo-se, para o teor de 6 mg de oxigênio (400 ppm), o desvio-padrão de 13% por medida.

ABSTRACT

The general aspects of Oxygen Activation Analysis with 14 MeV neutrons are reviewed.

The reproducibility of the analysis for Zircaloy and other matrices is evaluated using two different systems of irradiation and three different methods of standardization. The standard deviations range from 2% for high content samples or high flux systems to about 50% for a Beryllium sample containing about 0.2 mg of Oxygen.

A method of correcting sample self-absorption effects is described. The effects of neutron, gamma and beta- ray self-absorption are determined by means of escape probabilities, and the overall correction factor is obtained by means of a computer code. A procedure for measuring the beta contribution to the counts is described. Results of analyses for samples of composition widely different from the standard are presented; these agree with stoichiometric values within 1%, although the correction may amount to more than 20%.

Oxygen is determined in a steel sample containing 6 mg of Oxygen (400 ppm) and 300 mg of Boron, with a standard deviation of 13% in each measurement.

RÉSUMÉ

Les aspects généraux de la méthode d'analyse de l'oxygène par activation avec neutrons de 14 MeV sont révisés.

La reproductibilité de l'analyse en zircaloy et autres matrices est déterminée dans deux systèmes d'irradiation, en utilisant trois méthodes différentes de normalisation des mesures. Les écarts-type varient entre 20% pour des échantillons de forte teneur, ou bien des systèmes à fort débit de neutrons, jusqu'à 50%, pour un échantillon de beryllium contenant 0.2 mg d'oxygène.

On propose une méthode de correction des effets d'auto-absorption dans les résultats de l'analyse. Les effets concernant les neutrons et les rayons gamma et beta sont déterminés séparément, en fonction des échantillons, et le facteur total de correction est obtenu au moyen d'un code Fortran. On détermine la contribution relative des émissions beta aux comptages. Les résultats des dosages, effectués dans des échantillons qui présentent des compositions et densités très différentes, concordent après la correction avec les valeurs stoechiométriques à 1% près, bien que la correction puisse se monter à plus de 20%.

On détermine l'oxygène dans un échantillon composé d'acier et 300 mg de bore, et on obtient pour la teneur de 6 mg d'oxygène (400 ppm), l'écart-type de 13% par mesure.

1. INTRODUÇÃO	1
2. GENERALIDADES	3
2.1. Irradiação	3
2.2. Transporte	7
2.3. Medida de radiação	8
2.4. Normalização e comparação com padrões	11
2.4.1. Variações no posicionamento da amostra e do padrão..	14
2.4.2. Variações temporais e espaciais no fluxo de nêutrons	14
2.4.3. Medida dos tempos	15
2.4.4. Instabilidade nos sistemas de contagens e medida de fluxo	15
2.4.5. Distribuição não homogênea de oxigênio na amostra...	15
2.4.6. Erro sistemático devido as diferenças de auto-absor- ção	15
2.5. Erro total inerente ao processo	16
3. SISTEMA DE ANÁLISE - PRECISÃO	20
3.1. Sistema do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble	20
3.2. Sistema do IPR	29

3.2.1. Utilização do Monitor de Plexiglas	32
3.2.2. Reprodutibilidade - "Sistema 1"	38
3.2.3. Análise de teores médios e baixos em berílio metálico ..	42
3.2.4. Utilização do monitor de fluxo (C-ZnS) - "Sistema 2" ...	44
3.2.5. Reprodutibilidade do "Sistema 2"	48
4. EFEITO DA AUTO-ABSORÇÃO NOS RESULTADOS DE ANÁLISE	51
4.1. Processo teórico de correção	51
4.2. Medida de r (relação de atividades beta/gama)	61
4.3. Verificação experimental do processo de correção	66
4.3.1. Preparo das amostras	66
4.3.2. Medidas, cálculos e resultados	68
5. INTERFERENCIAS	71
5.1. Dosagem de Oxigênio na presença de Boro	72
6. CONCLUSÕES	75
7. BIBLIOGRAFIA	78

1. INTRODUÇÃO

A análise de oxigênio por ativação neutrônica se baseia na reação (n,p) do oxigênio,



A seção de choque desta reação para nêutrons de 14 MeV está em torno de 40 mb (Ref. [N1]) e cai rapidamente para energias inferiores. A energia limiar da reação é cerca de 10 MeV. O N^{16} decai por emissão β^- com meia-vida de cerca de 7.2 segundos.

As emissões mais importantes associadas ao decaimento do N^{16} são as seguintes (Ref. [A1]):

68% de β^- de 4.26 MeV e γ de 6.14 MeV;

26% de β^- de 10.4 MeV;

5% de β^- de 3.28 MeV e γ de 7.12 MeV.

A alta energia da radiação gama emitida pelo N^{16} e seu curto período de desintegração fazem com que a análise do oxigênio através da medida dessa radiação se torne um processo simples, rápido e puramente instrumental.

A técnica utilizada se resume esquematicamente nas seguintes fases :

1. INTRODUÇÃO

A análise de oxigênio por ativação neutrônica se baseia na reação (n,p) do oxigênio,



A seção de choque desta reação para nêutrons de 14 MeV está em torno de 40 mb (Ref. [N1]) e cai rapidamente para energias inferiores. A energia limiar da reação é cerca de 10 MeV. O N^{16} decai por emissão β^- com meia-vida de cerca de 7.2 segundos.

As emissões mais importantes associadas ao decaimento do N^{16} são as seguintes (Ref. [A1]) :

68% de β^- de 4.26 MeV e γ de 6.14 MeV;

26% de β^- de 10.4 MeV;

5% de β^- de 3.28 MeV e γ de 7.12 MeV.

A alta energia da radiação gama emitida pelo N^{16} e seu curto período de desintegração fazem com que a análise do oxigênio através da medida dessa radiação se torne um processo simples, rápido e puramente instrumental.

A técnica utilizada se resume esquematicamente nas seguintes fases :

- Irradiação com nêutrons de 14 MeV
- Transporte rápido da amostra até o sistema de contagens
- Medida e análise da radiação emitida pela amostra
- Comparação com padrões de oxigênio de geometria idêntica à da amostra.

Esse processo tem sido utilizado em equipamentos projetados para uso industrial, principalmente para análise em aços (| H1 |, | P3 |). Sob o aspecto da análise rápida de oxigênio em aços, a comparação entre esse método e os mais convencionais (como a fusão gasosa) tem sido feita em alguns trabalhos (STOLL et al. | S1 |, VAN WYK et al. | W1 |, PASZTOR-WOOD | P3 |, HOSTE et al. | H1 |). Os resultados parecem ser equivalentes dentro da margem de erro devida à própria falta de homogeneidade entre as amostras | W1 |. Entre as vantagens do método por ativação nota-se principalmente: a rapidez; a possibilidade de maior precisão pela repetição das medidas; a possibilidade de análise de amostras grandes; o fato de ser realizado sem problemas na maioria dos materiais.

Os sistemas desenvolvidos, apresentados na literatura, se distinguem entre si principalmente no detalhe de posicionamento e transferência das amostras. Alguns sistemas usam transporte e irradiação simultâneos de uma amostra e um padrão ou comparador, que giram durante a irradiação de maneira a receber o mesmo fluxo médio de nêutrons (| L1 |, | P3 |). Em outro sistema (| H1 |) a amostra e o comparador são também contados simultaneamente. Para esses sistemas a reprodutibilidade tem sido estimada em valores melhores que 1% (①). Entretanto, apresentam o inconveniente de uma sensibilidade menor para o mesmo fluxo de nêutrons, devido ao fato de ser o gradiente de fluxo nas proximidades do alvo muito grande. Nos sistemas de transporte simples, como os estudados no presente trabalho, a amostra pode ser irradiada mais próxima ao alvo.

A bibliografia sobre o assunto já é grande e no presente trabalho indicam-se apenas as referências que têm relação direta com o texto. Na Ref. | L2 | encontra-se uma relação de trabalhos publicados até 1969.

(*) - Até 30 ou 40 g, dependendo das características mecânicas e geométricas do sistema de transporte de amostras, e da densidade destas.

2.1. Irradiação

A fonte mais comum de nêutrons de 14 MeV é a proveniente da reação $H_1^3(d,n) He_2^4$. Esta reação pode ser obtida em aceleradores de íons positivos, nos quais um feixe de dêuterons é produzido e acelerado sob diferença de potencial constante, atingindo um alvo que contém trítio. Os alvos utilizados para este fim consistem de placas de cobre, prata ou aço inoxidável nas quais se deposita uma fina camada de titânio que retém o trítio por um processo de adsorção. A seção de choque da reação $H^3(d,n) He^4$ cresce rapidamente com a energia do dêuteron até um máximo a cerca de 110 KeV. Como o trítio fica retido próximo à superfície da placa, um feixe de dêuterons de 150 KeV produz boa surgência de nêutrons. Os pequenos aceleradores de 150 KeV são, portanto, apropriados para este fim, tornando mais reduzido o custo da instalação necessária. Entretanto, o aumento da tensão de aceleração para 300 ou 400 KV pode, no mínimo, duplicar o fluxo, com melhoria correspondente na sensibilidade da medida do $N^{16} |P1|$, além de acarretar maior economia no consumo de alvos de trítio, em vista da maior penetração dos dêuterons na camada de titânio.

Os aceleradores em questão consistem de uma fonte de alta tensão controlável (valor máximo entre 150 e 400 KV conforme o tipo), uma seção de al

ta tensão onde se localizam a fonte de íons e circuitos eletrônicos associados, um tubo onde os íons positivos são focalizados e acelerados e o suporte do alvo, além do equipamento de vácuo, sistemas de orientação e pulsação do feixe, etc. No presente trabalho tôdas as irradiações foram efetuadas com aceleradores de fabricação SAMES (Societé Anonyme de Machines Electros-tatiques, Grenoble, França). Nesses aceleradores a fonte de alta tensão é um gerador eletrostático de concepção original, no qual os eletrons são transportados por um cilindro rotativo. Na Figura 2-1 indica-se de forma esquemática o funcionamento dêsse gerador. A parte no qual é obtida a alta tensão é uma unidade selada, cheia com Hidrogênio sob pressão. Externamente situam-se o sistema eletrônico de excitação, fornecendo uma tensão contínua de 25 KV, e o de regulação, que tem por finalidade tornar a tensão fornecida pelo gerador estável e independente da corrente fornecida (a qual varia em função do feixe iônico obtido no acelerador). Na Figura 2-2 indicam-se as partes principais do equipamento, na forma em que é montado no IPR (V. item 3-2). A forma de montagem com tubo prolongador foi escolhida devido a problemas de espaço utilizável : a proteção biológica contra nêutrons cerca apenas uma pequena câmara onde se situam o alvo com seus dispositivos de contrôle e as sondas de monitoração. O equipamento deverá ser brevemente instalado em outro prédio, no qual a proteção envolverá todo o conjunto.

Na Figura 2-3 apresenta-se um diagrama detalhado do aparelho, indicando suas principais componentes (exceto o gerador de alta tensão), na forma em que se encontra após várias complementações e modificações introduzidas no equipamento original. Dentro do envólucro denominado "eletrodo de alta tensão" localizam-se a fonte de íons (do tipo "radio-frequência"), os geradores de extração e focalização e um sistema para pulsação do feixe através de corte periódico no oscilador de rádio-frequência que promove a ionização do gás no bulbo da fonte de íons.

O tubo acelerador é mostrado de forma esquemática na Figura 2-3, indicando as lentes eletrostáticas por meio das quais o feixe iônico é focalizado e mantido sob ação de campo elétrico aproximadamente constante. A forma

- A - Cilindro Rotativo
- B - Cilindro Isolante
- C e C' - Indutores
- D e D' - Ionizadores

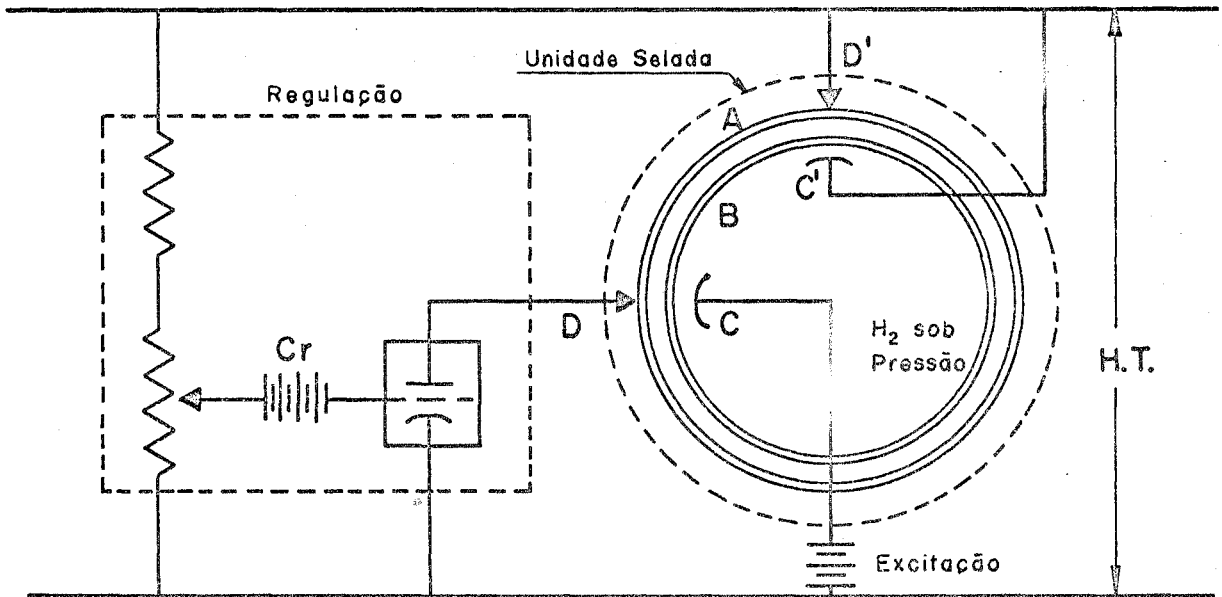


FIG. 2-1 - Diagrama do Gerador Eletrostático "SAMES"

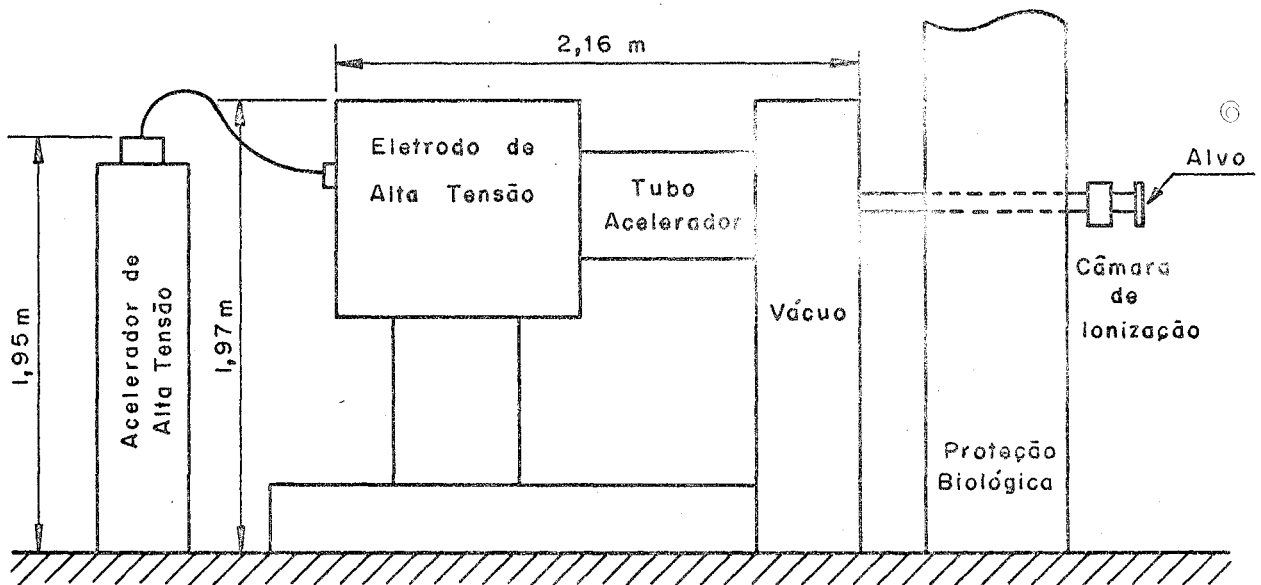
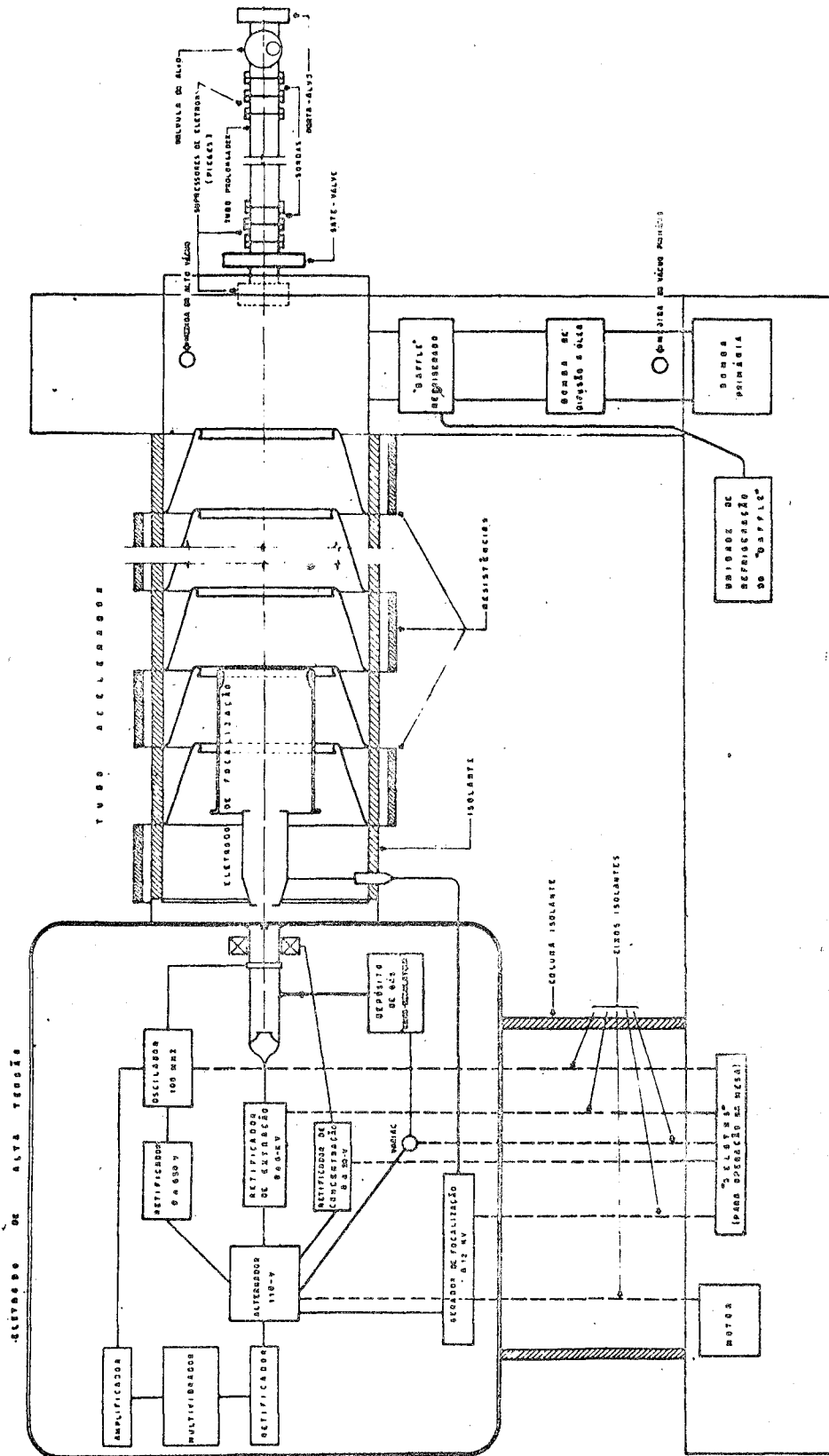


FIG. 2-2 - Partes Principais do Equipamento



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DIVISIÓN DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 ACCELERADOR "AMES" (INSTRUMENTO)
 ALTA TENSIÓN
 1955
 27581-00000

FIGURA 2-3
 ACCELERADOR "S A M E S" (DIAGRAMA)

atual desse sistema resulta de modificações introduzidas em 1968 com a finalidade de se obterem correntes mais intensas no alvo que está situado a uma distância maior que a normal, em virtude da montagem com tubo prolongador.

Na região próxima ao alvo situam-se os dispositivos de controle do feixe (sondas e válvula do alvo) e o porta-alvo, que foi também modificado. No item 3-2 indica-se a geometria da irradiação para os trabalhos aqui apresentados.

Os fluxos de nêutrons de 14 MeV dependem da tensão de aceleração e da corrente de alvo do acelerador (valor máximo entre 0,5 e 2,5 mA). Sua ordem de grandeza com alvos novos é de 10^{10} nêutrons por segundo (em 4π). Devido principalmente à evaporação de trítio que ocorre durante o bombardeio do alvo, o fluxo cai com o tempo de utilização deste, de forma aparentemente exponencial | V1 |.

A blindagem biológica dessas fontes de nêutrons é feita utilizando-se água, parafina, polietileno e, mais frequentemente, concreto em blocos. Uma espessura de 1,80 m de concreto em blocos proporciona proteção biológica suficiente, nas vizinhanças do alvo, para que se possam empregar os fluxos máximos obteníveis no acelerador. Se este se destina unicamente à irradiação de amostras por sistema pneumático, a blindagem pode se constituir principalmente de um reservatório contendo parafina ou água, no centro do qual se situa o alvo do acelerador (| P1 |, | P2 |). O volume de blindagem necessário pode também ser reduzido pelo aumento da distância entre o acelerador e o sistema de contagens, e pelo aproveitamento de condições naturais do terreno na construção do laboratório | P2 |.

2.2. Transporte

Em virtude do período de desintegração do N^{16} ser curto, é necessário um sistema de transporte rápida amostra para irradiação e contagem. Por meio de um sistema pneumático pode-se reduzir o tempo de espera entre irradiação e contagem a cerca de 2 segundos, o que é possível se a amostra for enviada di-

retamente ao contador pelo sistema pneumático. Um sistema construído com esta finalidade pode ter, entretanto, o inconveniente de restringir as características físicas e geométricas das amostras a serem analisadas.

Além da rapidez, o dispositivo de transporte e irradiação deve garantir boa reprodutibilidade no posicionamento da amostra em frente ao alvo, devido ao fato do gradiente de fluxo ser muito elevado nas proximidades desta.

2.3. Medida da radiação

Pela ordem de grandeza das radiações associadas ao N^{16} , conclui-se que uma medida seletiva de sua radiação gama proporciona eliminação da maioria das interferências que podem ser causadas por outras atividades induzidas na amostra. Com efeito, a radiação se constitui em grande parte de raios gama de 6,1 MeV (68%) e uma fração pequena (5%) de gamas de 7,1 MeV. A absorção desta radiação por um cristal de iodeto de sódio (NaI(Tl)) se faz através do efeito Compton e da produção de pares, sendo o efeito fotoelétrico verificado praticamente apenas para a radiação espalhada por efeito Compton. Verifica-se (por exemplo, Ref. [El], pag. 71) que, para radiação gama de 6,1 MeV, os coeficientes de absorção por efeito Compton (total) e produção de pares são da mesma ordem de grandeza. A importância do processo de produção de pares, nesse caso, faz com que apareçam no espectro do N^{16} em cristal de iodeto de sódio, picos provenientes do escape de um dos gamas de aniquilação ($6,1 - 0,5 = 5,6$ MeV), ou de ambos ($6,1 - 1,0 = 5,1$ MeV). A grandeza desses picos e do pico de absorção total depende do volume do cristal utilizado. Se se comparam as formas de espectros obtidos em cristais 3" x 3", 5" x 5" e 8" x 6", verifica-se no caso do cristal 3" x 3" a predominância do pico de 5,6 MeV sobre os demais, e para os cristais maiores um maior número de contagens passa a ser registrado no pico de 6,1 MeV, sendo que para o cristal 8" x 6" o pico de escape duplo desaparece e o fotopico passa a ter maior importância. Como as atividades que podem estar presentes na amostra irradiada têm quase sempre energias inferiores às citadas, o emprego de cristais grandes causa grande aumento da sensibilidade de análise, já que a informação sobre a atividade de N^{16} se situa em uma região do espectro onde há me -

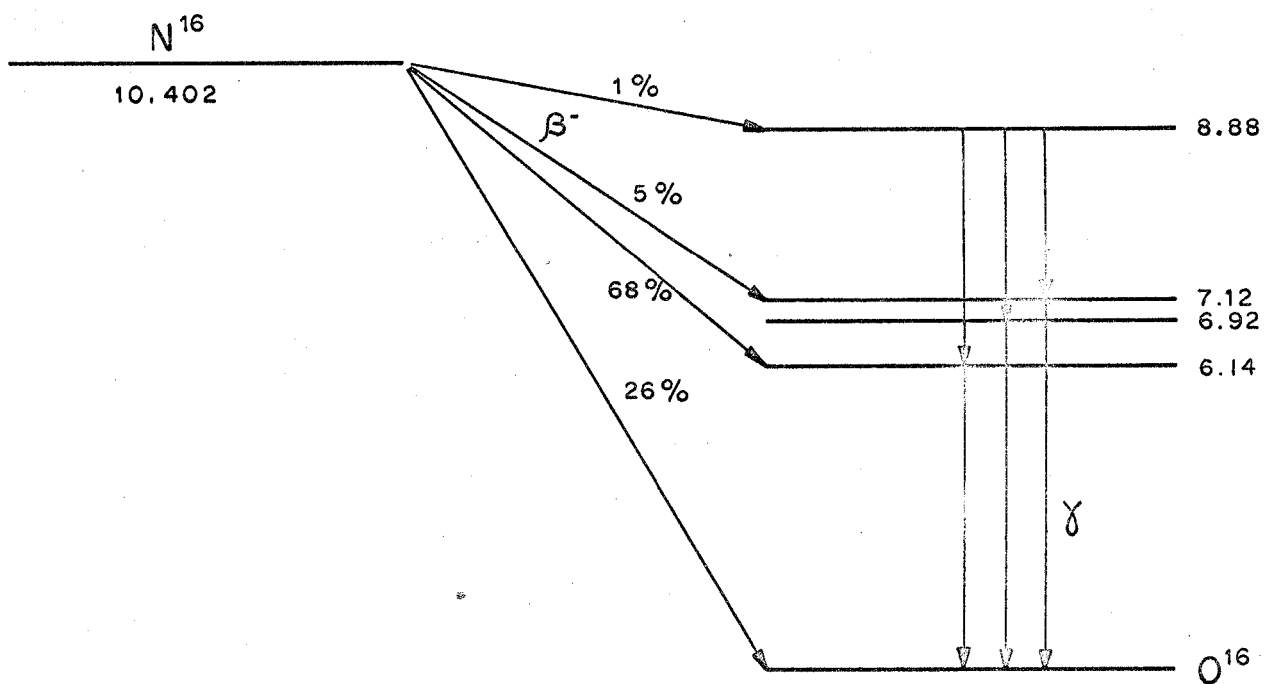


FIG. 2-4 - ESQUEMA DE DESINTEGRAÇÃO DO N^{16}

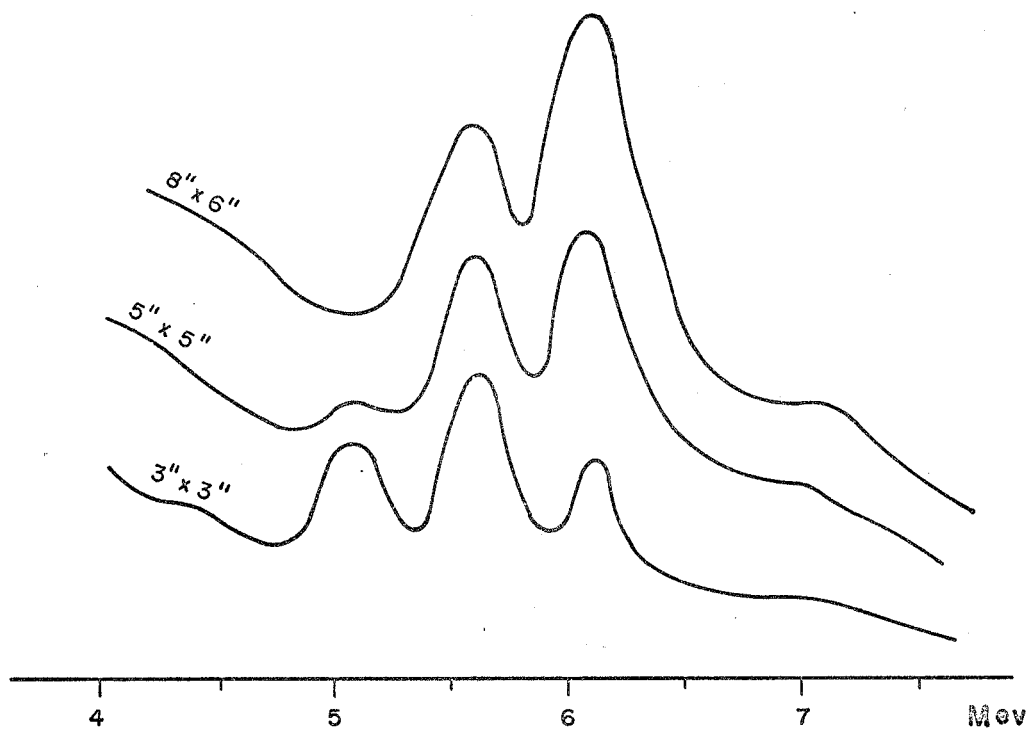


FIG. 2-5 - ESPECTROS DO N^{16} (Croquis)

nor interferência(Figura 2-5).

Podem ser também utilizados para contagem os cintiladores plásticos, de custo inferior, mas que fornecem espectros de forma menos favorável (| Pl | , | Il |).

O registro e análise dos pulsos obtidos pelo contador podem ser feitos de várias formas, dependendo do equipamento disponível. No caso de se dispor de analisador multicanal, pode-se efetuar a medida pela análise da curva de decaimento ou por espectrometria.

Neste último caso, não há normalmente necessidade de decomposição do espectro complexo da amostra, porque a contribuição do N^{16} se situa em geral em uma região do espectro na qual a interferência tem forma aproximadamente linear. O aspecto especial a se considerar é que, como se trata de uma meia-vida curta, a correção das perdas devidas ao tempo morto do analisador não pode ser realizada com precisão suficiente pelo processo de contagem em "tempo real" | J1 | . A contagem pode ser feita utilizando um cronometro exterior que mede o "tempo ativo", isto é, aquêlê durante o qual o analisador esteve disponível para classificar e armazenar um pulso. O valor da "atividade inicial" corrigida é dada pela expressão (Ref. | J1 | , pag. 19) :

$$A_1 = \frac{N'}{TM} \cdot \frac{e^{\lambda TM} - 1}{1 - e^{-\lambda TA}} \quad (2-1)^{\textcircled{6}}$$

onde :

- N' = número de contagens registradas no intervalo total TC de contagens;
- TA = "tempo ativo" medido;
- TM = TC - TA, onde TC é o tempo total de contagem;
- λ = constante de decaimento.

O valor N' corresponde ao número de contagens devidas do N^{16} em uma região prefixada do espectro, escolhida por inspecção do espectro complexo da amostra, na qual não há interferência de picos com energia comparável ou superior

dos picos do N^{16} . Basta portanto integrar as contagens no intervalo escolhido e subtrair uma região trapezoidal que representa uma estimativa do "background" (para que se possa estimar com precisão suficiente este trapézio, coloca-se um limiar inferior algo abaixo de 4 MeV). Para a medida do N^{16} , o processo consiste então em registrar os espectros, escolher uma região fixa, subtrair o "background" considerado como superfície de trapézio e calcular a "atividade inicial" corrigida, através da fórmula (2-1).

Se se dispõe apenas de analisador monocanal podem-se efetuar contagens simples de "amostra" e "background" ou mesmo levantar a curva de decaimento, utilizando um "timer". Sendo o discriminador colocado acima de 4,5 MeV, em grande parte dos casos as atividades interferentes são desprezíveis ou têm períodos longos em relação ao N^{16} , e se reduzem a um "background" constante. As poucas interferências possíveis são mencionadas no capítulo 5.

2.4. Normalização e comparação com padrões

Para que a relação entre as atividades na amostra e no padrão possa representar uma medida da respectiva relação de teores de oxigênio, é necessário que seja realizada alguma forma de normalização das condições de irradiação e contagem. Os métodos para a normalização podem ser compreendidos através do exame das expressões teóricas apresentadas a seguir, que constam na literatura de Física Nuclear e Radioquímica.

Suponha-se que uma amostra com n_0 átomos de um dado isótopo esteja sendo irradiada sob um fluxo de ϕ nêutrons por cm^2 e por segundo, dando lugar à formação de um radioisótopo através de uma reação nuclear cuja seção de choque é σ cm^2 . O valor instantâneo do número de átomos produzidos por segundo será $n_0 \sigma \phi$, e em um intervalo de tempo dt serão produzidos

$$dN = n_0 \sigma \phi (t) dt \quad \text{átomos}$$

e se a amostra for irradiada durante um tempo t_I (Figura 2-4), a contribuição

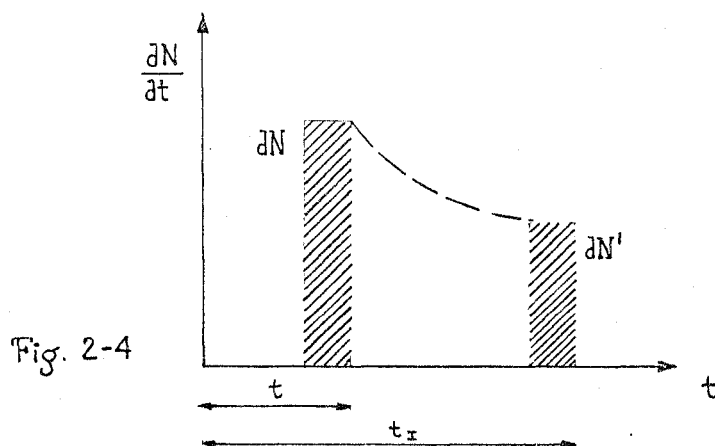


Fig. 2-4

de dN no instante t_I será

$$dN' = dN e^{-\lambda (t_I - t)}$$

onde λ é a constante de desintegração do nuclídeo formado. O número total de átomos do nuclídeo no tempo t_I será portanto

$$N'_0 = \sigma n_0 e^{-\lambda t_I} \int_0^{t_I} \phi(t) e^{\lambda t} dt \quad (2-2)$$

Por outro lado, se entre os instantes de fim de irradiação e início de contagem decorrer um intervalo t_d , e após a amostra for contada durante um intervalo t_c , o número de átomos que se desintegrarão durante o tempo de contagem será :

$$N'_0 e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c})$$

Se o rendimento total do processo de contagem (isto é, a probabilidade de uma desintegração resultar em uma contagem observada) for η , o número de contagens registradas durante o intervalo t_c será

$$S = \eta N'_0 e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c})$$

e substituindo N'_0 por seu valor dado por (2-2),

$$S = \eta \sigma n_0 e^{-\lambda t_I} \left[\int_0^{t_I} \phi(t) e^{\lambda t} dt \right] e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (2-3)$$

No caso em que o fluxo pode ser suposto constante, a integração de (2-2) fornece

$$N' = \frac{\sigma n_o \phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_I})$$

e (2-3) toma a forma mais comum

$$S = \eta \cdot \frac{\sigma n_o \phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_I}) e^{-\lambda t_D} (1 - e^{-\lambda t_C}) \quad (2-4)$$

Observe-se que em (2-3) e (2-4) o valor S deve ser corrigido dos efeitos de auto-absorção (V. Cap. 4).

O rendimento η se compõe dos seguintes fatores :

ϵ = probabilidade da radiação interagir no cristal cedendo uma quantidade mensurável de energia (do tipo calculado por HEATH | H2 |).

A = correção de absorção nos absorvedores e no revestimento do cristal.

F_c = correção de auto-absorção da radiação na amostra (V. capítulo 4).

q = "Branching ratio" da radiação medida (fração dos casos em que o decaimento dá lugar a essa radiação).

P = eficiência ao nível do discriminador : relação entre os pulsos contados e o espectro total devido à radiação medida

O teor de oxigênio de uma amostra será obtido através da relação

$$\frac{n_o(\text{amostra})}{n_o(\text{padrão})} = \frac{S_a / f_a}{S_p / f_p} \quad (2-5)$$

onde os fatores de normalização f podem teoricamente ser obtidos de (2-3) por

$$f = \frac{S}{n_o}$$

Há evidentemente interêsse em procurar tornar as condições de irradiação e contagem idênticas para amostra e padrão, de modo que o fator de normalização se torne mais simples. Na maioria dos trabalhos publicados até o presente, o fator de normalização se reduz a uma medida de fluxo ou de ativação de N^{16} . De qualquer forma, a dificuldade de se obterem condições perfeitamente idênticas para amostra e padrão se reflete em êrros de normalização.

Suas principais origens são as seguintes :

2.4.1. Variações no posicionamento da amostra e do padrão

O fluxo de nêutrons tem uma variação espacial grande nas proximidades do alvo, e se a amostra e o padrão são ativados em irradiações separadas é necessário que sejam colocados em posições idênticas em relação ao alvo e ao dispositivo que fornecerá a medida do fluxo para normalização.

O posicionamento exato é, entretanto, dificultado pela necessidade de um transporte rápido ao contador. Alguns sistemas de análise realizados (Refs. | P3 | e | L1 |) permitem irradiação simultânea de amostra e padrão ou comparador através de um dispositivo que os faz girar ocupando geometrias equivalentes durante a irradiação. A rotação pode também impedir que uma região da amostra seja mais ativada que outra. Tal dispositivo pode ter o inconveniente de reduzir a sensibilidade da análise, que diminui rapidamente com o aumento da distância entre a amostra e o alvo.

2.4.2. Variações temporais e espaciais no fluxo de nêutrons

As variações temporais são devidas tanto à corrente de dêuterons que atinge o alvo quanto à distribuição não uniforme de trítio neste. Se êsse efeito for importante, a expressão (2-4) só será válida como uma aproximação, e será conveniente fazer a normalização das contagens por

alguma medida que seja proporcional à ativação total sofrida pela amostra. No presente trabalho esse tipo de normalização é usado (item 3-2).

As variações espaciais foram estudadas por MOTT e ORANGE [M1]. Esses autores verificaram que um feixe pouco focalizado no alvo e um sistema de irradiação simultânea com rotação fornecem resultados mais reprodutíveis.

2.4.3. Medida dos tempos

A incerteza na medida dos tempos t_I , t_D e t_C ocasiona erros cujo valor relativo pode ser avaliado a partir da expressão (2-3). Como os tempos são de ordem de segundos, o erro devido às suas incertezas só pode ser tornado desprezível quando se dispõe de relógios eletrônicos acoplados ao sistema de irradiação e contagem. É possível simplificar o equipamento necessário, utilizando apenas um "timer". O problema deixa de existir se a normalização é feita através da contagem simultânea de um monitor ou padrão de oxigênio (item 3-2).

2.4.4. Instabilidade nos sistemas de contagem e medida de fluxo

As condições de discriminação adotadas podem ser alteradas entre uma e outra irradiação devido a variações de ganho do sistema eletrônico. ⑥

2.4.5. Distribuição não homogênea de oxigênio na amostra

Seu efeito, combinado com a variação espacial do fluxo de nêutrons, pode ocasionar diferenças apreciáveis. Alguns autores verificaram grande variação nos teores encontrados analisando diferentes frações de uma amostra para eliminar essa fonte de erro ([P3], [V1]).

2.4.6. Erro sistemático devido às diferenças de auto-absorção

Os erros mencionados acima são todos de caráter aleatório, e podem

ser reduzidos por determinações repetidas. Entretanto, poderá haver um erro sistemático se as características de absorção de nêutrons rápidos e raios gama e beta forem consideravelmente diferentes da amostra e no padrão. A avaliação e correção desses erros no sistema instalado no IPR é objeto do capítulo 4 deste trabalho.

2.5. Erro aleatório inerente ao processo

Além dos erros de normalização referidos no item anterior, deve-se levar em conta a existência de flutuações devidas ao processo de desintegração radioativa. Esse processo segue uma distribuição binomial, e pode-se demonstrar (Ref. | Fl |) que a distribuição das contagens observadas é também binomial com variância

$$\sigma^2(N) = \bar{N} \left[1 - \eta (1 - e^{-\lambda t_c}) \right] \quad (2.6)$$

onde \bar{N} é a média ("valor verdadeiro") das contagens, t_c é o tempo de contagem e η é o rendimento definido no item anterior. Observa-se nessa expressão que a variância se aproxima de \bar{N} nos seguintes casos :

- a) $\lambda t_c \rightarrow 0$ (t_c muito menor que a meia vida $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$);
- b) $\eta \rightarrow 0$ (rendimento muito pequeno);

©

e se aproxima de zero se

$$\eta \rightarrow 1 \text{ com } t_c \text{ grande (rendimento muito grande e } t_c \geq 6 t_{1/2}\text{)}.$$

No caso da análise de oxigênio, o processo mais simples de medida da radiação é através de uma contagem global (ou de uma soma de canais em "multiscaler"), e o tempo de contagem será igual a várias vezes a meia vida. Portanto, mesmo que o número de contagens seja alto, a variância da distribuição de Poisson

$$\sigma^2(N) = \bar{N}$$

não será válida a menos que se recaia no caso b). O rendimento para a contagem do N^{16} é cerca de 20%, portanto será necessário usar a expressão (2-6) para se estimar a variância.

Vamos supor o caso simples em que se obtém uma contagem S' e se conhece o valor D do background no mesmo intervalo de tempo t_c , de modo que a contagem líquida de N^{16} é obtida de

$$S = S' - D; \quad (2.7)$$

S' é uma variável aleatória constituída da superposição das variáveis aleatórias S e D , isto é

$$S' = \bar{S} + \sigma_S + \bar{D} + \sigma_D$$

(as barras designam os "valores verdadeiros" de D e E), e

$$\sigma^2(S') = \sigma^2(S) + \sigma^2(D)$$

Utilizando a fórmula (2.6) e chamando

$$q = 1 - \eta (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (2.8)$$

tem-se,

$$\sigma^2(S') = \bar{S}q + \bar{D} \quad (2.9)$$

A estimativa de D é em geral obtida através de uma contagem S_B durante um tempo t_B , logo

$$D = \frac{S_B}{t_B} \times t_c$$

$$\therefore \sigma^2(D) = \left(\frac{t_c}{t_B}\right)^2 \bar{S}_B = \frac{t_c}{t_B} \bar{D} \quad (2.10)$$

Lembrando que as estimativas S' e D em (2.7) são independentes, pode-se escrever

$$\sigma^2(s) = \sigma^2(s') + \sigma^2(D)$$

e substituindo (2.9) e (2.10)

$$\sigma^2(s) = \bar{S}q + \left(1 + \frac{t_c}{t_B}\right) \bar{D}$$

Nossa estimativa da variância de S será portanto,

$$\hat{\sigma}^2(s) = S_q + \left(1 + \frac{t_c}{t_B}\right) D \quad (2.11)$$

Usualmente tomaremos $t_B = t_c$, e nesse caso,

$$\sigma^2(s) = S_q + 2D \quad (2.12)$$

Para aplicar essa expressão ao caso das medidas relativas, voltamos a (2.5) para escrever uma expressão para o teor de oxigênio obtido por médias de contagens simples :

$$T = K \frac{(S_a / f_a) \text{ médio}}{(S_p / f_p) \text{ médio}} \quad (2.13)$$

ou

$$T = K \left[\frac{S_a / f_a}{S_p / f_p} \right] \text{ médio} \quad (2.14)$$

onde S_a , S_p se referem a contagens simples de amostra e padrão, e f_a , f_p aos respectivos fatores de normalização.

Pode-se mostrar que, se não houver correlação entre os valores de S_a/f_a e S_p/f_p em (2.14), essa expressão conduzirá à mesma variância que (2.13), is

to é,

$$\frac{\sigma^2(\tau)}{\tau^2} \approx \frac{1}{n_a} \frac{\sigma^2(S_a/f_a)}{(S_a/f_a)^2} + \frac{1}{n_p} \frac{\sigma^2(S_p/f_p)}{(S_p/f_p)^2} \quad (2.15)$$

Se observarmos, por outro lado, que uma medida de S/f está sujeita a duas flutuações independentes, isto é, a devida à estatística de contagem e a devida ao processo de normalização, tem-se,

$$\sigma^2(S/f) = \sigma_e^2(S/f) + \sigma_n^2(S/f) \quad (2.16)$$

Aplicando a expressão acima a cada termo de (2.15), chega-se a :

$$\frac{\sigma^2(\tau)}{\tau^2} \approx \frac{1}{n_a} \left[\frac{\sigma_e^2(S_a)}{S_a^2} + C_n^2 \right] + \frac{C_n^2}{n_p} \quad (2.17)$$

onde C_n é um coeficiente de variação global devido ao processo de normalização, que se mantém aproximadamente constante em um dado sistema e sob condições definidas de funcionamento. Supõe-se neste caso que o padrão forneça contagens suficientes para que o erro de "estatística" seja desprezível*. Supõe-se também que não haja correlação estatística (entre os desvios das respectivas médias) nos valores de S_a/f_a e S_p/f_p . Esta última condição ocorre, como se mostra no capítulo 3, principalmente se o feixe do acelerador pode ser mantido suficientemente estável e homogêneo.

Aplicando finalmente (2-12) a (2-17) tem-se, para o caso de contagens globais

$$\frac{\sigma^2 \tau}{\tau^2} \approx \frac{1}{n_a} \left[\frac{S_a \cdot q + 2D}{S_a^2} + C_n^2 \right] + \frac{C_n^2}{n_p} \quad (2-18)$$

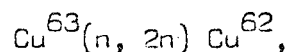
* - E também o processo de normalização. Em caso contrário, existe ainda a parcela $\sigma_e^2(f)/f^2$.

3. SISTEMAS DE ANALISE - PRECISÃO

3.1. Sistema do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble

Apresenta-se, a seguir, um estudo de reprodutibilidade da análise de oxigênio em amostras de zircaloy em forma de placa de superfície quadrada (18,6 x 18,6 x 4,0 mm). Esse trabalho foi realizado em 1968 no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, França (Groupe d'Analyse par Activation - Section d' Application des Radioéléments).

No processo aplicado correntemente nesse laboratório, faziam-se irradiações separadas de amostra e padrão, sendo a normalização realizada a © através da irradiação de pastilhas de cobre juntamente com a amostra (Refs. | A3 | e | P1 |). O cobre sofre a reação



sendo o Cu^{62} emissor de pósitrons com meia-vida igual a 9,8 minutos. Medindo-se os gamas de aniquilação (511 KeV) resultantes, tem-se um número proporcional ao fluxo de nêutrons rápidos, uma vez que a seção de choque dessa reação cresce rapidamente nas vizinhanças de 14 MeV. Nos trabalhos de rotina no laboratório eram usadas pastilhas de cobre de 10 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura, do tipo convencionado para medidas de fluxo (Ref.

| H3 |). No caso presente foram utilizados detetores especiais de 0,20 mm de espessura e com as dimensões da face da amostra, situando-se entre esta e o alvo de trítio.

O sistema de análise está esquematizado na Figura 3-1, e a geometria de irradiação na Figura 3-2.

O equipamento utilizado foi o seguinte :

- a) Acelerador SAMES de 400 KV - 2 mA. Os fluxos produzidos eram da ordem de 10^{11} n/s.
- b) Dois cristais NaI (Tl), de 8" x 6" e 3" x 3", utilizados respectivamente para a medida do N^{16} e Cu^{62} . Cada cristal possuía seu sistema de amplificação e discriminação independente, para que pudessem ser adotadas condições diferentes de discriminação.
Os pulsos provenientes de cada uma das cadeias de contagem eram enviados através de uma chave seletora a um analisador multicanal INTERTECHNIQUE (400 canais).
- c) Um programador eletrônico que comandava as operações de irradiação, transporte (sistema pneumático a ar comprimido) e contagem de amostra, sendo possível prefixarem-se os tempos de irradiação, espera e contagem, assim como tempo de cada canal quando o multicanal trabalhava como "multiscaler".
- d) A amostra era enviada em um "rabbit" de polietileno e P.V.C. (Figura 3-2). A amostra era fixada na extremidade do "rabbit", e o dispositivo de irradiação construído de tal forma que as faces da amostra e da pastilha de cobre ficavam paralelas ao alvo do acelerador. A operação de irradiação era determinada pela abertura de uma válvula que intercepta o feixe de íons do acelerador. Após a irradiação, amostra e monitor eram retirados manualmente do "rabbit". A amostra era colocada sobre a superfície do cristal de 8" x 6" e a

- a - Acelerador
- b - Blindagem de Parafina
- c - Transferidor Pneumático
- d - Castelo para contagem do Cobre
- e - Castelo para contagem do N^{16}
- f - Mesa de Contrôlo do Acelerador
- g - Programador, Chaves Comutadoras e Analizador Multicanal

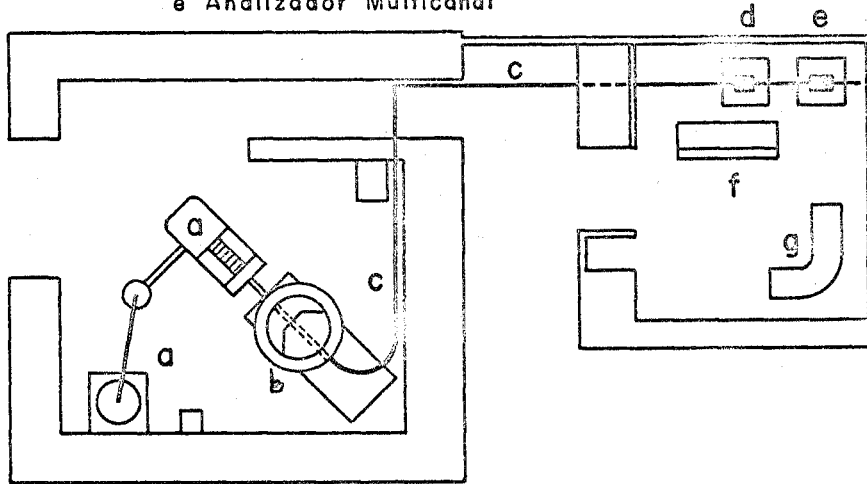


FIG. 3-1 - Sistema do C.E.N.G. (Ref. |P1|)

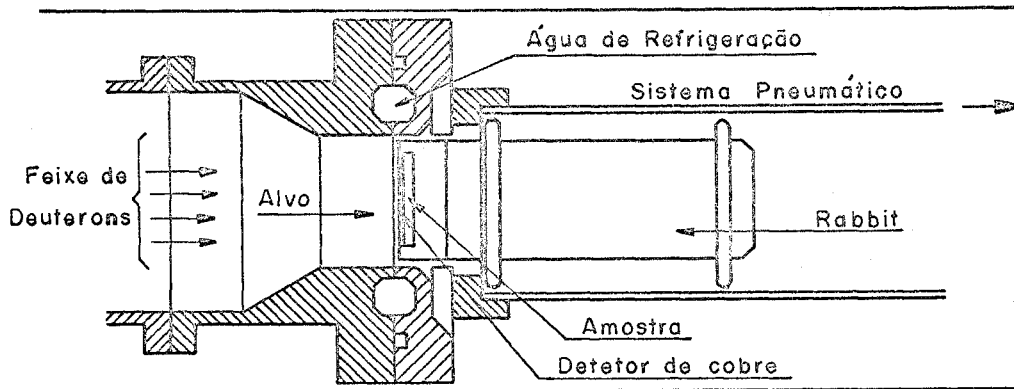


FIG. 3-2 - Geometria de Irradiação

pastilha de cobre em um receptáculo de "plexiglas" de posição fixa (pela aniquilação dos pósitrons no plexiglas, funcionava como fonte aproximadamente puntual de gamas de 511 KeV, situada sobre o eixo geométrico do cristal montado horizontalmente, a 14 cm de sua superfície).

e) A saída dos resultados era obtida através de um impressor digital.

Para estimar a reprodutibilidade, partiu-se da hipótese que o erro relativo devido ao processo de normalização é sensivelmente constante. Este erro pode ser estimado experimentalmente se se dispõem de contagens suficientemente altas para que a contribuição das flutuações estatísticas se torne desprezível. No caso presente, a relação entre a atividade devida ao N^{16} e o background é alta (cêrca de 50 para a taxa inicial). Das fórmulas (2.11) e (2.16) do ítem(2.5) conclue-se que

$$\frac{\sigma^2(A)}{A_0^2} \approx C_n^2 + \frac{q}{S_0}$$

onde A é a "atividade normalizada", S_0 o valor médio de uma contagem de N^{16} e C_n o coeficiente de variação devido ao processo de normalização ($= \sigma_n/A_0$).

Supondo que as contagens globais de N^{16} tenham valores em tórno de 30.000 e que $(\sigma_n)/A_0$ esteja em tórno de 2%, verifica-se que a segunda parcela acima é de ordem inferior à primeira.

Por outro lado, se o erro relativo é constante, a transformação

$$X = K \log A$$

faz com que as distribuições relativas a diferentes amostras tenham a mesma variância e se aproximem de distribuições normais (Ref. | B1 |).

Utilizaram-se três amostras com teores de oxigênio entre 1000 e 1300 ppm. A medida foi feita contando-se os pulsos entre 4,8 a 8 MeV e subtraindo o back

ground medido após a contagem do cobre (cêrca de 3 minutos após o fim da irradiação). As amostras foram irradiadas durante 15 segundos em fluxos da ordem de 10^{11} n/s, e para manipulação das amostras adotou-se um tempo de espera (entre irradiação e contagem) de 14,3 segundos.

Registraram-se contagens em intervalos sucessivos de 7,3 segundos. Para cálculo das atividades normalizadas utilizou-se a soma de 5 contagens sucessivas, o que corresponde a uma contagem global de 36,5 segundos. Os resultados das medidas, nesse caso, são equivalentes aos que se poderiam obter com um analisador monocanal. Para a normalização em relação ao fluxo as lâminas de cobre foram contadas dentro de um intervalo de energia fixo, em tórno do pico de 0,511 MeV, estabelecido prêviamente usando uma fonte de Na^{22} .

Os resultados das medidas são indicados nos quadros 3-1 e 3-2, referentes a duas séries de medidas realizadas em dias diferentes.

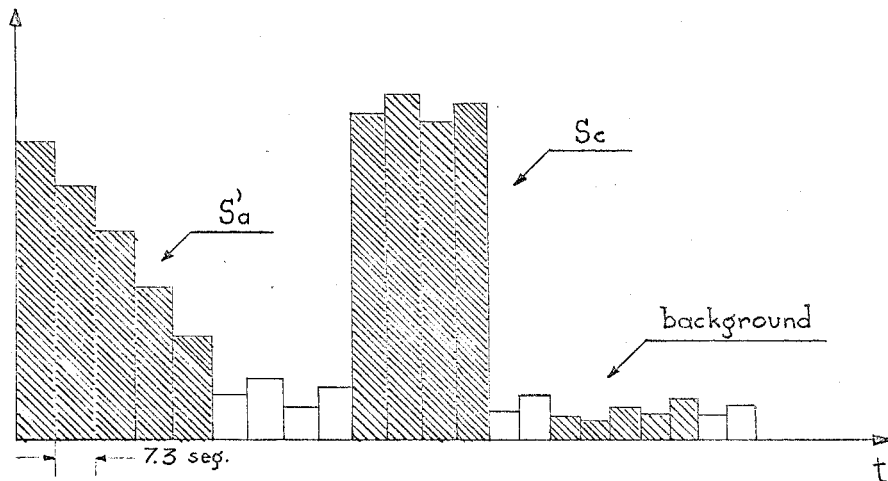


FIGURA 3-3 - Sequência de contagens

Nesses quadros : (Figura 3-3)

S' = contagem total da amostra

S = contagem líquida da amostra

QUADRO 3-1

REF.	DOS. Nº	S'	S	Sc	Mc	A	X	δ_x	\bar{x}
AMOSTRA 1	3	32641	3186	113922	4950	1,384	142	-9	151
	7	32131	3135	113216	5274	1,460	164	13	
	10	32793	3195	111813	5158	1,478	169	18	
	13	31048	3021	110995	5235	1,427	154	3	
	16	27596	2676	99279	5223	1,408	148	-3	
	23	30961	3015	110087	5098	1,398	145	-6	
	26	30114	2930	110632	5224	1,384	141	-10	
AMOSTRA 2	21	27390	2658	108883	5040	1,234	92	-3	95
	24	24367	2356	100968	5172	1,209	82	-13	
	27	27213	2648	114166	5270	1,220	86	-9	
	4	30005	2919	117669	5060	1,259	100	5	
	8	25032	2422	99475	5159	1,259	100	5	
	11	28269	2746	114351	5225	1,256	99	4	
	14	25948	2514	104814	5245	1,259	100	5	
	17	20584	1977	83124	5294	1,259	100	5	
AMOSTRA 3	6	25739	2493	109937	5189	1,177	70	-5	75
	9	29925	2861	125177	5227	1,199	78	3	
	12	25541	2473	104737	5153	1,219	86	11	
	18	25391	2458	107560	5240	1,198	78	3	
	22	26962	2615	116095	5244	1,177	70	-5	
	25	25967	2516	112964	5268	1,175	70	-5	

QUADRO 3-2

REF.	DOS. Nº.	S'	S	Sc	Mc	A	X	σ_x	\bar{X}
AMOSTRA 1	3	29301	2822	104804	4950	1,333	125	9	
	7	26281	2538	98028	5274	1,311	118	2	
	10	31529	3064	119307	5158	1,320	120	4	
	14	34062	3298	129837	5245	1,311	124	8	
	18	31937	3092	124978	5240	1,297	113	-3	
	21	33069	3032	118604	5040	1,310	117	1	
	24	32324	3052	121984	5172	1,296	112	-4	
	27	27441	2645	107066	5270	1,301	114	-2	
	31	30548	2950	119135	5268	1,303	116	0	
	34	29568	2867	115262	5206	1,297	113	-3	
	37	30434	2934	120008	5264	1,290	110	-6	116
AMOSTRA 2	6	26705	2571	114782	5189	1,162	66	2	
	8	27360	2673	116951	5159	1,179	72	8	
	11	27128	2614	118343	5225	1,154	62	-2	
	16	25235	2418	105177	5223	1,200	79	15	
	19	28794	2780	126352	5260	1,158	63	-1	
	22	29088	2716	123084	5244	1,157	63	-1	
	25	28928	2677	124183	5268	1,135	55	-9	
	29	29592	2869	130926	5229	1,146	59	-5	
	32	26825	2592	119213	5226	1,163	54	-10	
	35	26377	2542	112495	5255	1,169	75	11	
	38	25883	2495	114265	5248	1,143	58	-6	64
AMOSTRA 3	5	28093	2719	123913	5101	1,120	50	6	
	9	23366	2538	120076	5227	1,104	44	0	
	12	26064	2516	111672	5153	1,170	63		
	17	26456	2556	122388	5294	1,146	59	15	
	20	27524	2510	117374	5189	1,110	45	1	
	23	27650	2425	119083	5098	1,038	16		
	26	28626	2362	110918	5224	1,112	46	2	
	30	25142	2418	110783	5237	1,143	58	14	
	33	24899	2400	116065	5249	1,087	35	-8	
	36	24425	2345	112669	5126	1,069	29	-15	
	39	19714	1878	90642	5171	1,071	30	-14	44

- Sc = contagem do dosímetro de cobre
Mc = massa dos dosímetros de cobre (em 10^{-4} g)
A = (S.Mc)/Sc (em unidade arbitrária)
X = 1000 log A
 δ_x = $X - \bar{X}$

Baseando-se nesses resultados, o desvio padrão de X é estimado por

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n - K}} = 8,3$$

(n = número de medidas = 52; K = número de estimativas de média = 6).

Com este valor de desvio padrão a distribuição de δ_x foi testada levando-se suas frequências em um papel no qual as ordenadas têm valor proporcional às frequências acumuladas da distribuição normal. O resultado está apresentado na figura 3-4, na qual a reta traçada corresponde à distribuição normal. Verifica-se assim a validade da hipótese acerca da constância do erro relativo.

O coeficiente de variação das atividades normalizadas obtém-se de

$$s_x/1000 = \log(1 + S_A/A) = 8,3 \times 10^{-3}$$

$$S_A/A = 1.9\%$$

©

e o intervalo de confiança para essa estimativa a 95% obtém-se da distribuição de χ^2 a 46 graus de liberdade. Seus extremos correspondem a

$$s'_x = s_x \sqrt{\frac{46}{57}} \quad e$$

$$s''_x = s_x \sqrt{\frac{46}{29}}$$

obtendo-se respectivamente, pela mesma fórmula de conversão, os valores 1,6% e 2,4%.

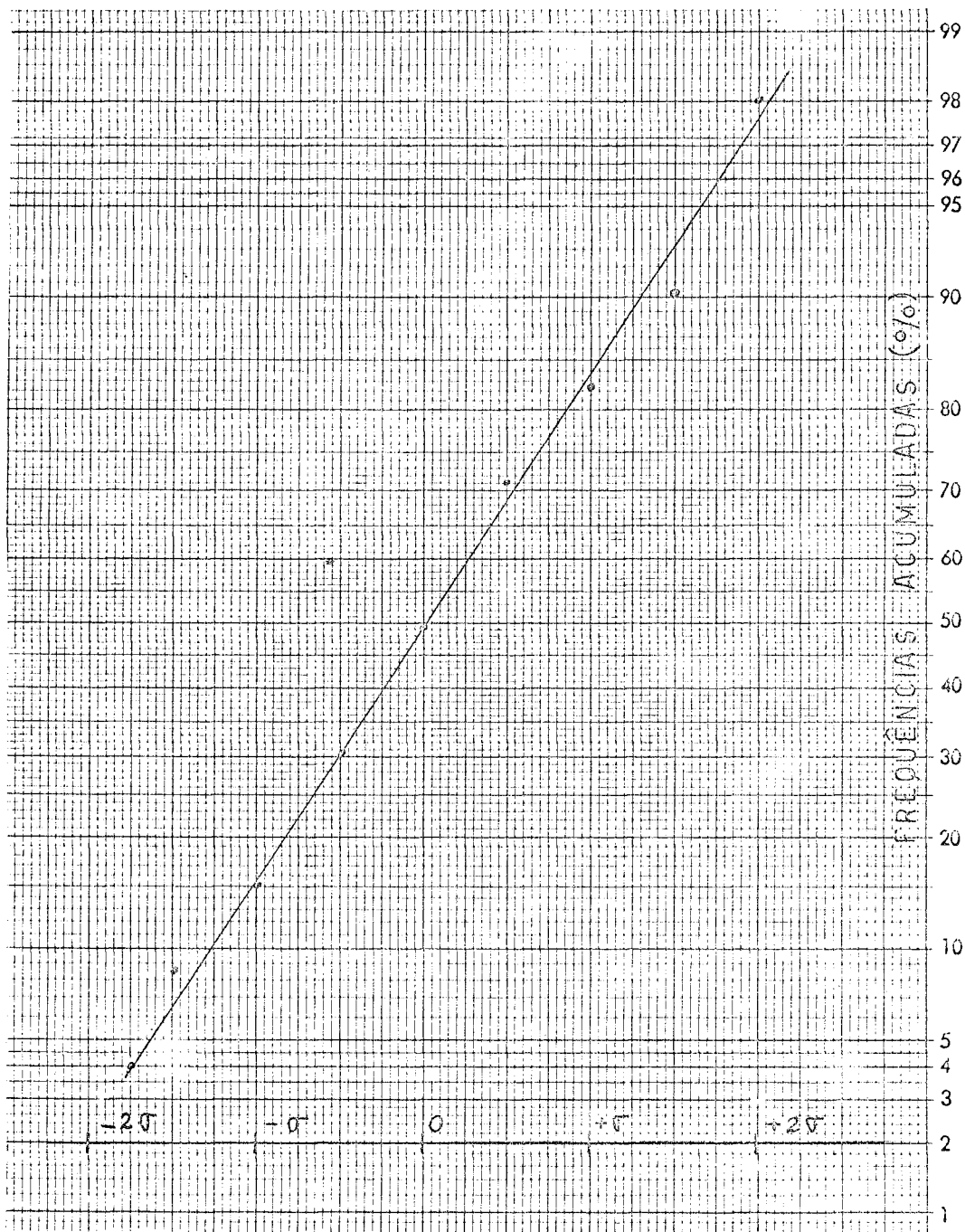


FIGURA 3-4

Frequências acumuladas de $\delta_x = X - \bar{X}$

$$X = 1000 \log A$$

$$\sigma = \sqrt{(\sum \delta_x^2) / (n - K)}$$

$$n = 52; K = 6$$

Como se executam irradiações separadas de amostra e padrão, se for usado um padrão de forte teor de oxigênio (como o plexiglas) a reprodutibilidade para os teores poderá ser estimada em

$$1,9\% \times \sqrt{2} = 2,7\%$$

Essa avaliação é feita supondo que as medidas de amostra não tenham correlação estatística com as medidas de padrão. A correlação estatística entre medidas vizinhas não foi verificada (note-se que os dados vizinhos nas tabelas não correspondem a medidas vizinhas). Verifica-se, por outro lado, que não há correlação entre os valores de S_c e de S , o que mostra a validade do processo de normalização. Isto se deve, a nosso ver, principalmente à boa estabilidade do feixe do acelerador. Outro fator que influenciou nos resultados foi o cuidado especial na fixação dos detetores nas amostras; várias medidas feitas anteriormente acusaram desvios-padrão maiores que 4%.

3.2. Sistema do IPR

O sistema instalado no Instituto de Pesquisas Radioativas tem as seguintes características básicas :

A - Irradiação : Acelerador SAMES, 300 KV, com corrente total de 1 mA (corrente de alvo máxima 0,65 mA). Seus aspectos gerais foram descritos no item 2.1. A geometria de irradiação é mostrada na Figura 3-5. Vê-se nessa figura a válvula do alvo (com a qual se interrompe a irradiação sem cortar o feixe de íons) e o porta-alvo de refrigeração anular, que permite irradiação mais próxima ao alvo. O projeto e execução da válvula do alvo foram feitas em colaboração com Oswaldo Belém Machado, E. Demas Filho e Virgílio M. Andrade e Silva. O porta-alvo de refrigeração anular foi projetado em colaboração com Antenor Alves Rezende, e executado por Edson da Conceição Rezende.

B - Transportador pneumático de amostras : (Figura 3-6). Foi construído

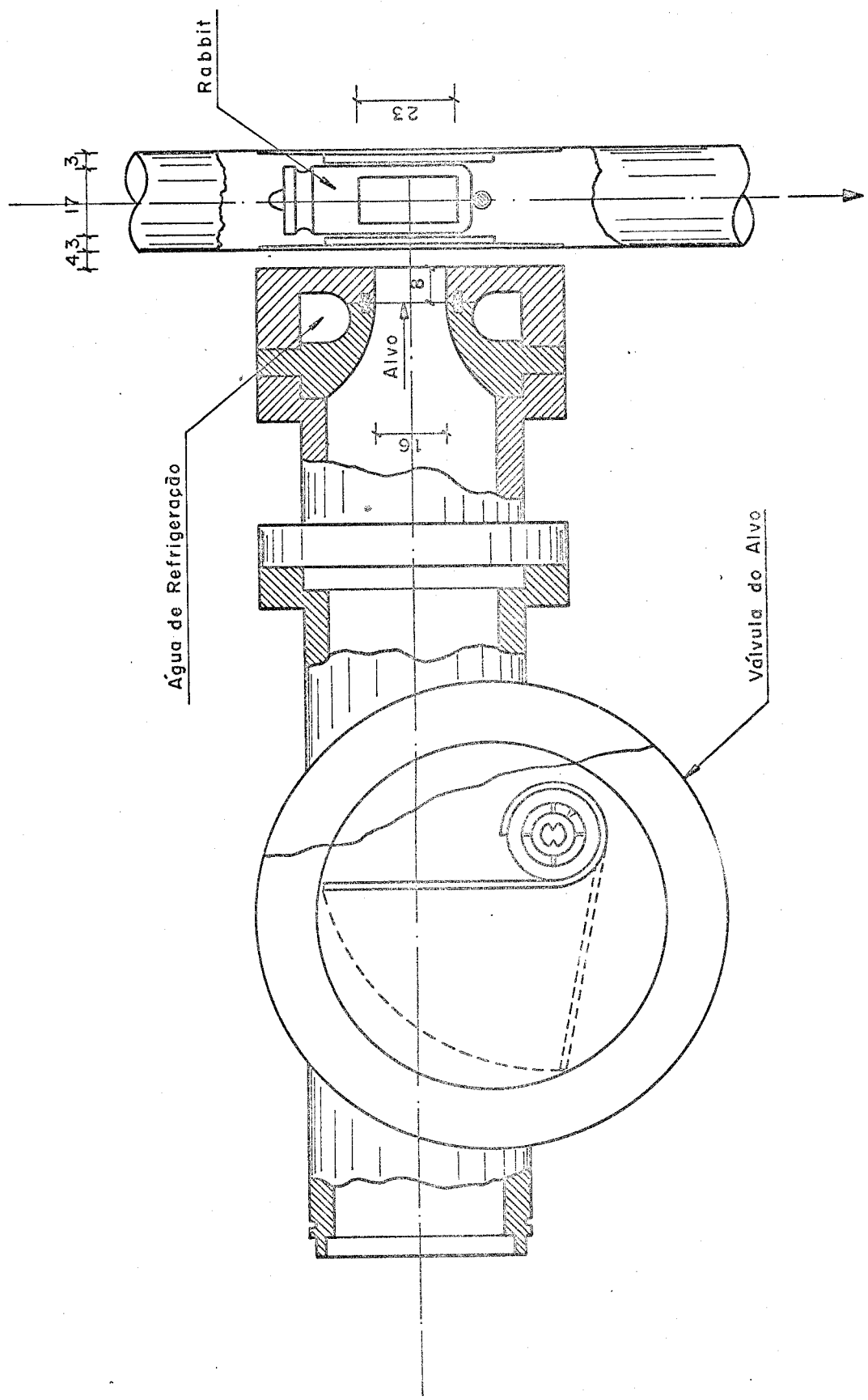


FIG. 3-5 - Geometria de Irradiação

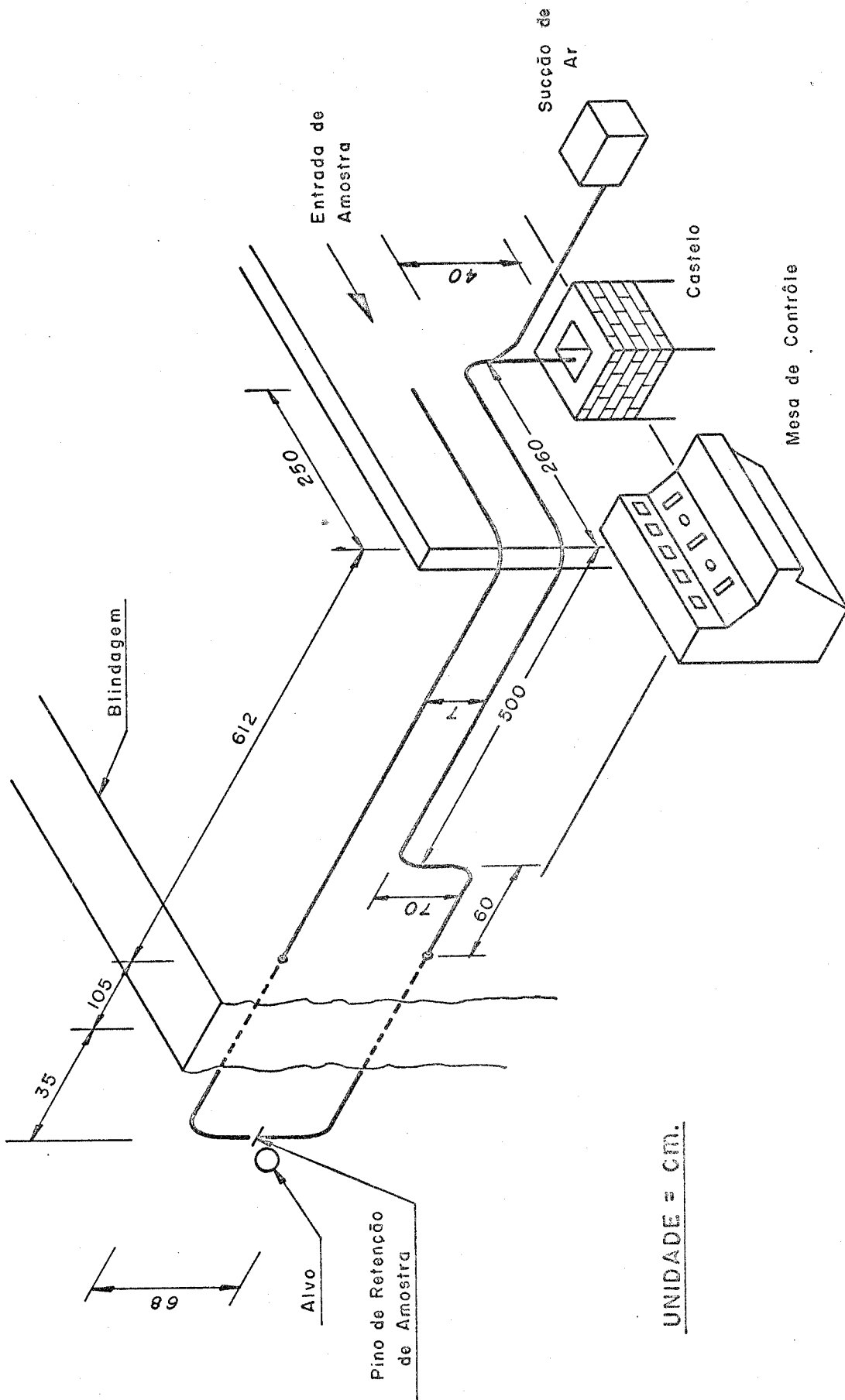


Fig. 3-6 - Sistema de Transporte de Amostras

um prototipo em P.V.C., no qual a amostra é movida por sucção de ar. Em sua presente forma, o sistema transporta amostras cilíndricas de 11 mm de diâmetro x 20 a 22 mm de comprimento, colocadas em "rabbits" especiais de P.V.C. da qual são retiradas manualmente para contagem. O tempo total de transporte ao contador é cêrca de 7 segundos.

- C - Contagem das amostras : Cristal 5" x 5" (Harshaw) montado verticalmente em castelo construído com tijolos de chumbo, em formato cúbico (62 cm de aresta externa). As amostras são colocadas sôbre a superfície do cristal. O projeto e instalação do sistema pneumático e contador foram feitos entre 1967 e 1969, e se devem principalmente a Virgílio M. Andrade, Humberto A. Silva e Antenor Alves de Rezende.
- D - Normalização : Foi construído para êsse fim um monitor fixo que mede a ativação do N^{16} (item 3.2.1.). No presente trabalho estuda-se também a utilização para êsse fim do monitor de fluxo de C-ZnS (item 3.2.2.).
- E - Monitoração de fluxo : Feita através de monitor especial de C-ZnS (Ref. | F2 |) que é sensível apenas aos nêutrons provenientes da reação deuteron-trítio.

3.2.1. Utilização do Monitor de Plexiglas

Êsse monitor se baseia no trabalho de GILMORE e HULL | G1 |. e se assemelha ao construído por V.M.ANDRADE | A4 | no C.E.N.G.(Grenoble). Consta de um cintilador plástico cilíndrico, de 2,8" de diâmetro por 3" de comprimento (Figura 3-7), envolvido por plexiglas formando uma camada de 1/2" em sua volta. O cintilador plástico tendo baixa eficiência para radiação gama, segue-se que a maior parte de suas contagens será devida às partículas emitidas pelo N^{16} formado na cobertura de plexiglas, que possui 32,0% de oxigênio em massa.

Na montagem inicial havia-se omitido a placa de plexiglas que se situa entre o cintilador e a fotomultiplicadora, temendo que a existên -

cia de duas superfícies de contacto pudesse causar mau acoplamento ótico. Ao se estudar a resposta do monitor após irradiação com nêutrons de 14 MeV, verificou-se pela análise da curva de decaimento a existência de uma atividade com meia-vida estimada em 145 segundos, além da atividade devida ao N^{16} e um "background" constante. Supõe-se que essa atividade tenha sido devida ao Al^{28} , que provém da reação (n,p) com o Si^{28} e emite partículas β^- de 2.87 MeV; tem meia-vida de 2.4 min. e seção de choque relativamente alta (entre 220 e 440 mb, (Ref. | N1 |)). Com a colocação da placa de 1/2" entre a fotomultiplicadora e o cintilador essa atividade não foi mais constatada, e o monitor passou a medir apenas o N^{16} e um "background" constante.

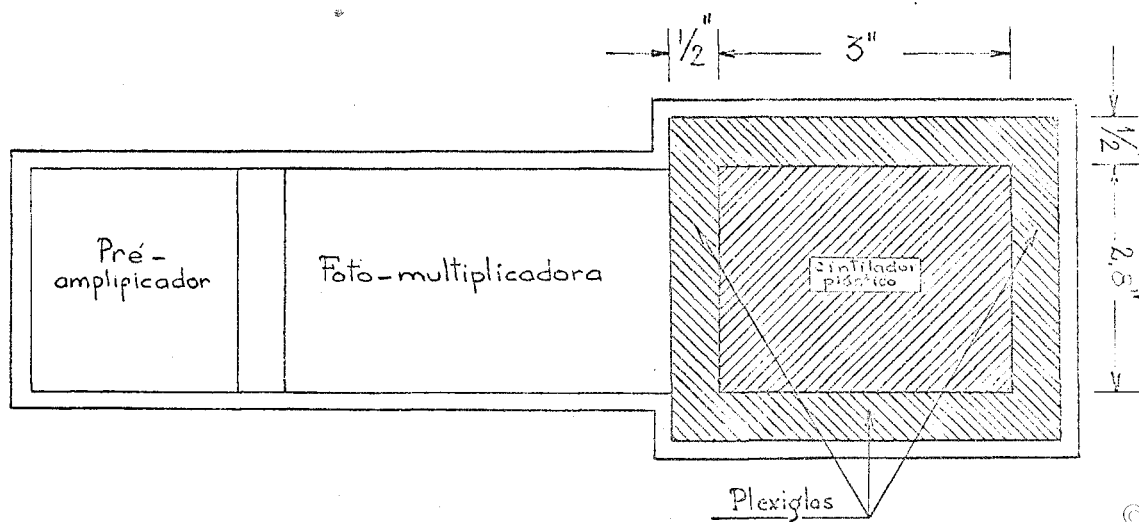


FIGURA 3-7 - Monitor de Plexiglas

Este monitor funciona efetivamente como um comparador. É mantido em uma posição fixa próximo ao alvo, sendo portanto irradiado simultaneamente à amostra. Durante a irradiação é necessário que o funcionamento da fotomultiplicadora seja interrompido por algum processo, devido à sua saturação decorrente dos protons de recuo no cintilador. No caso presente isto é obtido pelo desligamento de sua alta-tensão.

O sinal do monitor é enviado a um analisador monocanal que é ac

plado ao mesmo "timer" que comanda a medida da atividade da amostra. Como o monitor mede somente a atividade de N^{16} , a relação entre as duas contagens de amostra e monitor obtidas simultaneamente fornecerá uma medida normalizada de atividade. Não há necessidade de nenhuma normalização adicional referente a tempos de irradiação, espera e contagem, e dessa forma o equipamento eletrônico se resume em um "timer" e dois analisadores monocanal. O monitor mede uma grandeza proporcional à dada pela fórmula (2.3) do item (2.4) e não um fluxo integrado cuja validade teoricamente só se aceita pela aproximação de "fluxo constante". No trabalho de V.M.ANDRADE | A4 | é feita uma estimativa teórica do erro a que essa aproximação pode levar, uma vez que por vários motivos é praticamente impossível obter-se um fluxo efetivamente constante no acelerador.

Por outro lado, para que o monitor sofra a mesma ativação da amostra é necessário que o fluxo de nêutrons seja interrompido antes que a amostra saia da câmara de irradiação. Em nosso sistema isto pode ser obtido ou pelo simples fechamento da válvula do alvo (com manutenção do feixe de dêuterons) ou pelo corte do feixe (desligando-se o gerador de alta tensão ou baixando a zero o potencial de extração). Esta segunda alternativa é usada nos trabalhos anteriores (| G1 | e | A4 |), devido ao fato de que a incidência do feixe de dêuterons na placa metálica da válvula do alvo dá lugar a uma acumulação de deutério e consequentemente à reação "dêuteron-deutério", produzindo nêutrons de energias entre 0 e 3 MeV, com um fluxo que é apenas 2 ordens de grandeza menor que o obtido nos alvos de trítio (Ref. | A5 |). Embora a energia dos nêutrons não seja suficiente para induzir a reação do oxigênio, sua presença dará lugar a um background bastante alto. Entretanto, o corte do feixe tornou-se pouco prático em nosso caso, principalmente por problemas ligados a um defeito apresentado pelo gerador de alta-tensão, o qual não nos foi possível corrigir antes do término do presente trabalho. A prática de cortar e restabelecer o feixe de íons, além de aumentar o tempo de operação por medida, tornava o tempo útil total de operação extremamente limitado em virtude do referido defeito. Por outro

lado, mesmo em condições normais de operação a estabilidade do feixe é obtida após alguns minutos de operação contínua; a recomposição do feixe após cada medida dificilmente poderia levar a uma uniformidade de irradiação. A influência da instabilidade do feixe na reprodutibilidade dos resultados foi constatada por várias pesquisadores (por exemplo MOTT e ORANGE | M1 |; MORGAN e EHMAN | M2 |) e é confirmada no presente trabalho.

Procurou-se verificar o comportamento do monitor em contagens feitas na presença de feixe, para várias condições de alta-tensão (950, 1050, 1150 e 1250 volts) e limiar inferior (de 0.5 a 8 volts), sendo o limiar superior mantido em 10 volts. Para cada caso foi verificada inicialmente a curva de decaimento, constatando-se sempre a presença única do N^{16} e em background dependente do feixe. Em seguida foram feitas medidas utilizando-se a contagem de N^{16} de uma amostra de plexiglas como normalização (isto é, usando-se o processo de maneira inversa). Os resultados para alta-tensão de 1050 V são indicadas como exemplo no quadro 3-3. As experiências foram feitas em 5 séries, em dias diferentes, variando-se os valores de HT e limiar de maneira a se verificar uma possível dependência da ordem das medidas no resultado (por exemplo, devido a uma ativação progressiva do monitor). No quadro 3-3 tem-se :

S' = contagem do monitor na presença do feixe (sem irradiação do alvo).

B_f = valor correspondente do background na presença de feixe.

B_s = valor correspondente do background sem feixe.

S = $S' - B_f$

\emptyset = contagem da amostra de plexiglas feita simultaneamente a S' , tomando como unidade 50.000 contagens.

S/\emptyset = contagem líquida normalizada do monitor.

Os dados apresentados e as demais medidas feitas levam às seguintes conclusões :

A - A dispersão apresentada em medidas feitas com feixe (valores

QUADRO 3-3

COMPORTAMENTO DO MONITOR COM HT = 1050 V

LIMIAR INFERIOR	EXPERIÊNCIA		S'	B _F	B _S	S	∅	S/∅
	SERIE Nº	MEDIDA Nº						
1.0 V	1	3	54673	12370	2562	42303	1.54	27400
	5	5	140759	51190	18589	89569	1.72	52100
1,5 V	2	4	82605	33642	7533	75063	1.08	69500
2.0 V	1	13	54928	22593	4648	32335	0.83	38900
	4	4	29212	22162	2091	7050	0.43	16400
	5	6	44186	10046	644	34140	1.42	24040
2.5 V	2	5	32491	10906	870	21585	0.91	23700
	3	6	40765	10096	1500	30669	1.35	22700
3.0 V	1	14	39261	11899	673	27362	1.38	19800
	4	5	16132	10238	268	5894	0.51	11500
	5	7	21608	4988	67	16620	1.13	14650
	5	16	24089	4801	79	19288	1.58	12200
4.0 V	1	4	13675	2234	40	11441	1.54	7420
	5	8	10124	1551	23	8573	1.73	4955
	5	15	10681	2084	21	8597	1.69	5087
5.0 V	3	7	7454	2397	30	5057	0.85	5950 [Ⓢ]
	4	3	5075	1922	33	3153	0.68	4636
	5	11	5624	991	18	4633	2.07	2240
	5	12	5621	1116	26	4505	2.19	2050
	5	13	5512	1189	21	4323	1.90	2275

de S/ϕ) em dias diferentes só pode fornecer uma ordem de grandeza do erro estatístico em cada caso. O background sendo grande e extremamente dependente das condições de feixe, não podem ser comparadas medidas feitas com diferentes condições de alvo.

- B - Fatores tais como variações de ganho do sistema se tornam irrelevantes no caso, uma vez que só deverão ser comparadas medidas feitas em tempos próximos.
- C - Apenas o background na ausência de feixe parece indicar um crescimento progressivo na irradiação, porém com valor pequeno em relação às variações do "background" na presença do feixe.
- D - Embora a dispersão nos valores de S/ϕ seja grande para dias diferentes, seus valores para medidas próximas no tempo apresentam relativa uniformidade.

Esta última conclusão nos levou a tentar a utilização do monitor funcionando sem interrupção do feixe de dêuterons.

O equipamento eletrônico modular utilizado é da marca NUCLEAR[®] CHICAGO e consta do seguinte :

- a) 2 conjuntos constituídos de "Strobed Single Channel Analyser" nº 27354 e "Printing Scaler" nº 27109, comandados por um "Printing timer/scaler" nº 27108.
- b) Dados enviados a uma impressora TELETYPE através de "Power Matrix" nº 27505.
- c) Alta tensão da foto alimentada por uma fonte N.C. nº 27452.

3.2.2. Reprodutibilidade - "Sistema 1"

Designaremos por "Sistema 1" o dispositivo descrito, utilizando o monitor de oxigênio. Alguns resultados de medidas iniciais estão indicados no quadro 3-4. Essas medidas, e as que se seguem, foram feitas com as seguintes condições :

- A - Contagem de amostra : Janela colocada entre 4,5 e 8 MeV. Verificou-se inicialmente a linearidade do analisador através de medidas com gerador de pulso, tendo sido dada como satisfatória no intervalo entre zero e 5,5 volts. A calibração foi feita utilizando-se os picos de 0.899 e 1.837 MeV do Y^{88} . Escolheu-se previamente um valor de alta tensão (865 volts) tal que o intervalo de interesse para limiar inferior (3.5 a 5 MeV) estivesse abaixo de 5,5 volts. O limiar superior é pouco importante, podendo ser colocado entre 7.5 e 8.5 volts.
- B - Condições do Monitor de Oxigênio : Alta tensão = 1050 volts e janela entre 3.5 e 10 volts (valores escolhidos em função do erro estatístico, levando em conta flutuações observadas de "background").
- C - Tempos de operação : Como foi visto, não há nesse sistema necessidade de se estabelecerem tempos rígidos para irradiação, transporte e contagem. No caso de amostras de alto teor, considerando que o background para contagem entre 4.5 e 8 MeV é muito pequeno no cristal de NaI(Tl) (1 c/segundo ou menos), os tempos são escolhidos em função da contagem do monitor, cujo background é alto. Nos exemplos dados a seguir o tempo de irradiação variou de 7 a 20 segundos e o tempo de contagem foi fixado em 30 segundos. O tempo de espera decorrido entre fim de irradiação e início de contagem é cêrca de 7 segundos.

Nessas medidas verifica-se a grande dependência entre a reprodu-

QUADRO 3-4
REPRODUTIBILIDADE EM PLEXIGLAS

3.4.1. Condições instáveis de feixe

S_A	ϕ_n'	B_F	ϕ_n	$A=S_A/\phi_n$	\bar{A}	$s/\bar{A}(\text{est.})$
34 700	27 172	5 290	21 882	1.69		
29 300	23 088	5 476	17 612	1.66		
26 200	23 532	5 163	18 369	1.43		
57 200	48 594	8 456	40 138	1.42		
65 790	50 203	9 730	40 473	1.62		
66 100	50 085	8 407	41 678	1.59		
56 000	47 151	7 464	39 687	1.41		
54 300	46 045	8 322	37 723	1.44	1.53	7.8%

3.4.2. Condições estáveis de feixe

S_A	ϕ_n'	B_F	ϕ_n	$A=S_A/\phi_n$	\bar{A}	$s/\bar{A}(\text{est.})$
67 600	62 820	8 400	54 420	1.24		
44 200	42 256	8 349	33 907	1.30		
69 300	62 027	8 422	53 605	1.20		
72 000	63 216	8 213	55 003	1.31		
75 800	64 508	8 000	56 508	1.34		
67 100	60 950	8 000	52 950	1.27		
63 000	56 429	7 540	48 889	1.29		
68 200	58 857	7 962	50 895	1.34		
68 600	58 701	6 799	51 902	1.32		
64 900	56 044	6 955	49 089	1.32		
57 500	51 391	6 581	44 810	1.28	1.29	3.3%

S_A = contagem líquida da amostra

ϕ_n' = contagem total do monitor

B_F = background estimado do monitor

ϕ_n = $\phi_n' - B_F$

tibilidade e a estabilidade do feixe. Infelizmente, devido ao defeito mencionado no gerador eletrostático do Acelerador, raramente podiam ser obtidas boas condições de estabilidade. Com efeito, o gerador só fornecia tensão estável em períodos isolados de no máximo 50 minutos, o que representa pouco mais que o tempo necessário para que o feixe assumia características ideais, com o acelerador funcionando normalmente .

Entretanto, verifica-se que a dispersão entre duas medidas tomadas sucessivamente não é tão grande; adotando-se a prática de se medir amostra e padrão sucessivamente, aos pares, os resultados de teor (proporcional à relação entre as atividades normalizadas) apresentam desvios-padrão aceitáveis.

No quadro 3-5 apresenta-se a medida da relação entre as atividades normalizadas de duas amostras (TiO_2 e H_2O). A amostra de H_2O nesse caso é considerada arbitrariamente como padrão (não há diferença operacional entre amostra e padrão no processo de medida). Cada valor de TiO_2 é comparado com a média dos dois valores vizinhos do padrão de água. Esse processo permite obter valores confiáveis para a relação entre as atividades, embora haja grande variação nos valores das atividades normalizadas "A" (note-se que as condições de discriminação e alta tensão não foram modificadas entre as séries de medidas). Mesmo dentro de uma série de medidas, a dispersão entre as atividades normalizadas é muito maior que a verificada nos valores de T. Isto mostra que existe forte correlação positiva entre medidas vizinhas. Como esta correlação depende obviamente das condições do feixe, a reprodutibilidade não pode ser medida por uma estimativa conjunta de várias amostras, como foi feito no item 3-1.

Outras séries de medidas foram efetuadas de forma semelhante para o estudo apresentado no capítulo 4. As estimativas de desvio-padrão se mantiveram em torno de 4%.

QUADRO 3-5

MEDIDAS DE RELAÇÃO DE ATIVIDADES - "SISTEMA 1"

TiO₂ (1) / H₂O (2)

TiO₂ (1) / H₂O (3)

DATA	REF:	A	A ₂	T	
8.9.71	(2)	3.50			
	(1)	1.824	3.41	0.535	
	(2)	3.32			
	(1)	1.849	3.33	0.555	
	(2)	3.33			
	(1)	1.724	3.21	0.537	
	(2)	3.09			
	(1)	1.722	3.12	0.553	
	(2)	3.14			
	(2)	3.12			
	(1)	1.712	3.10	0.553	
	(2)	3.07			
	(1)	1.437	3.02	0.476	
	(2)	2.96			
	(1)	1.590	2.87	0.554	
	(2)	2.78			
	9.9.71	(2)	2.72		
		(1)	1.454	2.69	0.541
		(2)	2.66		
		(1)	1.534	2.67	0.575
(2)		2.67			
(1)		1.470	2.76	0.532	
(2)		2.84			
(1)		1.383	2.79	0.496	
(2)		2.75			
(1)		1.448	2.68	0.541	
(2)		2.61			
6.9.71		(3)	3.20		
	(1)	1.650	3.07	0.537	
	(3)	2.93			
	(1)	1.588	2.92	0.544	
	(3)	2.90			
	(1)	1.647	2.86	0.575	
	(3)	2.82			
	(1)	1.597	2.85	0.561	
	(3)	2.87			
	(1)	1.508	2.81	0.536	
	(3)	2.75			
	(1)	1.457	2.75	0.536	

3.2.3. Análise de teores médios e baixos em berílio metálico

No quadro 3-6 estão indicados os resultados de algumas medidas feitas em amostras de berílio metálico de 11 mm de diâmetro por 22 mm de comprimento. Essas amostras foram previamente analisadas no laboratório de C.ENGELMANN | E2 | por ativação com raios gama obtidos em acelerador linear, e seus resultados são indicados na última coluna do quadro 3-6.

Esse quadro indica o erro teórico $\sigma_{T/\bar{T}}$ calculado de :

$$\frac{\hat{\sigma}_{T}^2}{\bar{T}^2} \approx \frac{\hat{\sigma}_{A_a}^2}{A_a^2} + \frac{\hat{\sigma}_{A_p}^2}{A_b^2} \approx \frac{\hat{\sigma}^2(s_a)}{s_a^2} + \frac{\hat{\sigma}_{s_p}^2}{s_p^2} + 2 \frac{\hat{\sigma}_f^2}{f^2} + 2 C_n^2 \quad (3-1)$$

sendo s_a , s_p e f respectivamente as medidas de amostra, padrão e monitor. C_n é o erro de normalização (item 2). As três primeiras parcelas são calculadas pela expressão (2-12) :

$$\frac{\hat{\sigma}_{s_p}^2}{s_p^2} = \frac{sq + 2D}{s^2}$$

onde $q \approx 0.8$

O erro de normalização é suposto igual a 4%. Aplicando a expressão aos valores encontrados nas medidas acha-se :

$$\frac{\hat{\sigma}_T}{\bar{T}} = \sqrt{\frac{0.8 s_a + 2D}{s_a^2} + 16.4 \times 10^{-4}}$$

Na fórmula (3-1) não se leva em conta a correlação existente entre A_a e A_p , e portanto os valores obtidos para $\hat{\sigma}_{T/\bar{T}}$ devem ser maiores que os reais. A incerteza indicada nos teores corresponde a um êr-

(*) - No caso da amostra "B6", a diferença é desprezível devido à grande predominância do erro de estatística de contagem.

QUADRO 3-6

ANALISE DE OXIGENIO EM BERÍLIO - "SISTEMA 1"

DATA	AMOSTRA	$T = A_a / A_p \times 10^{2p}$	$T \times 10^2$	S_T / \bar{T} (1)	$\hat{\sigma}_{T/\bar{T}}$ (2)	TEOR OBTIDO (3) (ppm)	TEOR FORNECIDO (ppm)
13/8	B ₂	5.4					
17/8	m=4.624 g	5.3					
		5.1					
		5.1					
16/8		5.2					
		5.4					
		6.0*	5.36	5.8%	5.8%	10.800 ± 230	11000
17/8	B ₅	3.11					
	m=4.590 g	2.72					
18/8		2.62					
		2.98					
		2.62	2.81	7.8%	6.0%	5.720 ± 150	5950
13/8	B ₆	0.0193					
	m=4.577 g	0.0316					
		0.0176					
16/8		0.0258					⊙
		0.0232					
		0.0195					
		0.0258					
18/8		0.0346					
		0.0464	0.0271	35.4%	49%	55 ± 9	49

$$(1) - s_T / \bar{T} \approx \left(\frac{T_{\max.} - T_{\min.}}{\sqrt{N}} \right) / \bar{T}$$

$$(2) - \hat{\sigma}_{T/\bar{T}} \approx \sqrt{\frac{s_a^2 + 2D}{s_a^2} + 16,4 \times 10^{-4}}$$

$$(3) - \text{Teor (ppm)} = T \times \frac{0,935}{\text{massa da amostra}} \times 10^6$$

ro padrão da média.

Os teores foram calculados por comparação com um padrão de plexiglas de mesmas dimensões das amostras de berílio.

3.2.4. Utilização do monitor de fluxo (C-ZnS) - Sistema 2

O monitor de C-ZnS, realizado por C.A.FEU ALVIM | F2 |, baseia-se na contagem de partículas alfa obtidas por reações no carbono (grafita) por uma película de sulfeto de zinco que atua como cintilador. Como as reações são de limiar alto, o detetor assim construído apresenta "background" próximo de zero na ausência de nêutrons de 14 MeV, com um limiar de apenas 0.5 volts, e boa estatística de contagem (1000 a 10000 c/segundo) para os fluxos normalmente obtidos no acelerador. Sua resposta ao fluxo de nêutrons de 14 MeV é imediata, não se tratando portanto de um detetor de ativação como o monitor de plexiglas.

Sua utilização para normalização de medidas de N^{16} foi prevista na Ref. | F2 |. Para que o fator de normalização leve em conta as variações de fluxo durante a ativação, é necessário que suas contagens sejam fornecidas em curtos intervalos de tempo (1 a 2 segundos), para que se possa obter uma expressão aproximada da integral contida na fórmula (2-2). Por outro lado, como o "background" do monitor é quase nulo na ausência de feixe, e sua discriminação é pequena (contagem integral acima de 0.5 volt), o mesmo sistema que recebe o sinal do monitor pode receber, no momento da contagem, o sinal do contador de N^{16} , após passar por analisador próprio onde são estabelecidas suas condições de discriminação. Durante toda a operação o feixe iônico do acelerador se mantém inalterado. A sequência de operações é a seguinte :

- a) A amostra é enviada com a válvula do alvo fechada;
- b) A irradiação é determinada pela abertura e fechamento da válvula;

- c) Após o fechamento, a amostra é trazida de volta pelo pneumático;
- d) O sinal do analisador referente ao N^{16} é ligado.

Se esse sistema é acoplado a uma impressora rápida, obtém-se no fim da sequência uma série de contagens com uma parte inicial representando as medidas de fluxo, seguida de uma série com valores iguais ou próximos a zero e finalmente as contagens relativas ao decaimento da amostra.

Essa sequência é representada na Figura 3-8.

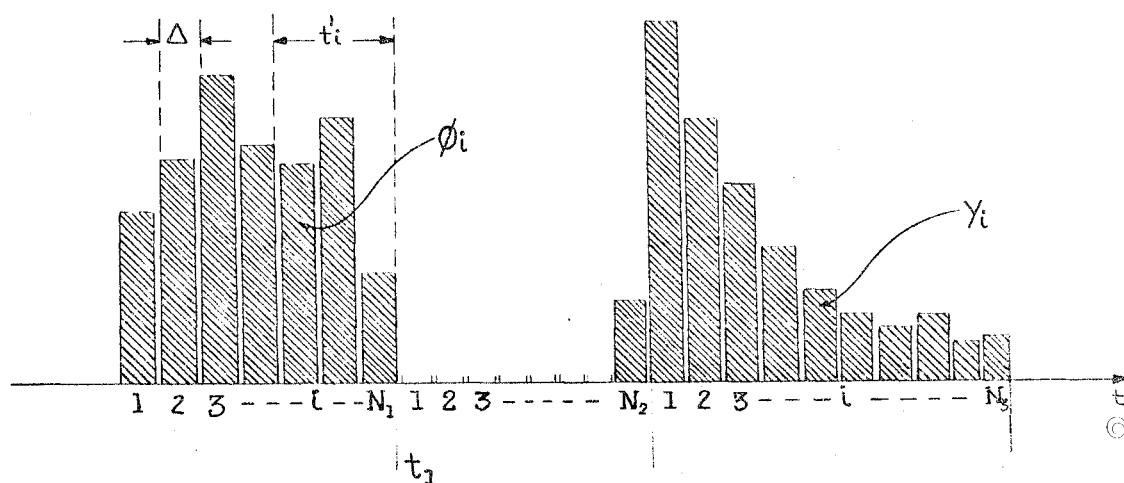


FIGURA 3-8

A normalização em relação ao fluxo é obtida pelo fator ϕ_n (quantidade proporcional à ativação de oxigênio).

Da Figura 3-8 tem-se :

$$\phi_n = \sum_{i=1}^{N_1} \phi_i e^{-\lambda t^i} = \sum_{i=1}^{N_1} \phi_i e^{-\lambda \Delta (N_1 - i)}$$

Pondo $\lambda \Delta = C_1$ ($\lambda \simeq 0.096$ para o N^{16})

vem :

$$\phi_n = e^{-C_1 N_1} \cdot \sum_{i=1}^{N_1} \phi_i e^{C_1 i} \quad (3-1)$$

No caso presente é necessário normalizar as medidas em relação também ao tempo de espera, referindo-as por exemplo ao instante t_1 de fim de irradiação. Isto é obtido através do fator r_d :

$$r_d = e^{\lambda \Delta N_2} = e^{C_1 N_2} \quad (3-2)$$

Uma vez que se dispõe da curva de decaimento, a medida da atividade de N^{16} pode ser obtida por soma de canais, por análise gráfica ou por análise de mínimos quadrados. Sendo essa medida designada genericamente por α_1 , a atividade normalizada será dada por :

$$A = \frac{\alpha_1 \cdot r_d}{\phi_n} \quad (3-3)$$

Optou-se no presente trabalho pela análise por mínimos quadrados ponderados. A expressão matemática a ser ajustada no caso de análise de oxigênio é :

$$f_i = \alpha_1 e^{-\lambda t_i} + \alpha_2 \quad (3-4)$$

onde

$$t_i = (i - 1) \cdot \Delta + \theta \quad (3-5)$$

e onde λ é a constante de desintegração do N^{16} , e θ é o instante, dentro de um intervalo de contagens, no qual a taxa de contagens é igual à taxa média no intervalo (Ref. | J1 |, pág. 9).

O problema pode ser linear ou não linear conforme se suponha a

constante λ conhecida ou ela seja também estimada. Embora dispondo de um programa para o caso não linear (Ref. | M5 |), decidiu-se verificar o funcionamento de um programa utilizando valor fixo para λ . Com efeito, a solução no caso não linear é obtida por método reiterativo exigindo que todos os dados sejam guardados na memória do computador, enquanto que no caso linear os coeficientes das "equações normais" para cálculo das estimativas podem ser obtidos por acumulação em máquinas calculadoras programáveis de pequena memória, que se pretende utilizar futuramente nesse sistema.

As estimativas de α_1 ("atividade inicial") e α_2 ("background") são fornecidas pela minimização de

$$Q = \sum_{i=1}^{N_3} \frac{1}{Y_i} \cdot (Y_i - f_i)^2 \quad (3-6)$$

substituindo acima a expressão de f_i e mantendo λ constante, as equações

$$\frac{\partial Q}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial Q}{\partial \alpha_2} = 0 \quad (3-7)$$

são lineares e seu sistema fornece as estimativas de α_1 e α_2 . ⑥

Após determinados α_1 e α_2 , o cálculo da quantidade

$$S^2 = \frac{Q}{n - m} = \frac{Q}{N_3 - 2} \quad (3-8)$$

fornece uma indicação da qualidade de ajuste e, conforme o caso, de algum erro nos dados. Seu valor deve estar próximo de 1, e a probabilidade de ocorrência de um dado valor pode ser encontrada com auxílio de distribuição de χ^2 (Ref. | M3 |).

Foi escrito um programa FORTRAN que analisa também o decaimento

com interferência de Boro (capítulo 5). Este programa (em forma ainda provisória) é apresentado em apêndice.

O "Sistema 2" consta do seguinte equipamento : os pulsos, devidos à amostra, contados no cristal NaI(Tl), são discriminados por analisador NUCLEAR CHICAGO (V. Sistema 1) e enviados a um "Scaler-Timer" HEWLETT PACKARD mod. 5201L, passando antes por um alargador de pulso ORTEC (Linear Gate stretcher mod. 442). O "Scaler-Timer" recebe e discrimina os pulsos do monitor de fluxo, e comanda as contagens e o registro no Registrador Digital HEWLETT PACKARD nº 562A.

3.2.5. Reprodutibilidade do "Sistema 2"

Como exemplo de bons resultados conseguidos com esse sistema, indica-se no quadro 3-7 uma série de medidas comparativas com sequência semelhante à do quadro 3-5. A finalidade da experiência, no quadro 3-7, é medir a relação (T) entre as atividades normalizadas de amostras de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. A rotina de medidas é feita de maneira semelhante ao apresentado no item 3.2.2. Na 4ª coluna do quadro 3-7 indicam-se os valores obtidos para o índice de ajuste " S^2 ", fórmula (3-8).

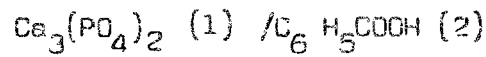
Nas demais séries de medidas (feitas para o estudo de auto-absorção, cap. 4) verificam-se desvios-padrão entre 3 e 4,5%. Também no caso do "Sistema 2" foi verificada a influência da instabilidade do feixe na reprodutibilidade. Note-se entretanto que em nenhuma das medidas efetuadas o feixe pôde adquirir suas condições ideais, devido aos problemas já mencionados com o gerador eletrostático.

3.2.6. Comparação entre os sistemas estudados

Sob o ponto de vista de sensibilidade, nota-se grande superioridade do sistema do C.E.N.G. Com efeito, em condições normais de operação, a atividade específica (contagens por grama de oxigênio) é cerca

QUADRO 3-7

MEDIDAS DE RELAÇÃO DE ATIVIDADES - "SISTEMA 2"



DATA	REF	A	S^2	\bar{A}_2	T	\bar{T}
13.9.71 (manhã)	(1)	0.8967	0.892	1.036	0.866	
	(2)	1.036	1.511			
	(1)	0.9509	1.346			
	(2)	1.077	1.703			
	(1)	0.9164	1.388			
	(2)	1.056	1.213			
	(1)	0.8560	1.094			
	(2)	1.010	0.547			
	(1)	0.8233	0.776			
	(1)	0.8794	1.288			
	(2)	1.056	0.877			
	(1)	0.8697	1.560			
	(2)	1.072	1.123			
	13.9.71 (tarde)	(2)	0.4210			
(1)		0.3639	0.742			
(2)		0.4124	1.001			
(1)		0.3484	1.316			
(2)		0.4166	1.591			
(1)		0.3432	0.944			
(2)		0.4037	1.266			
(1)		0.3229	1.114			
(2)		0.3713	0.647			
						0.846

6

- Observações:
- 1) Desvio padrão estimado = 2.52×10^{-2}
 Coeficiente de variação = 3.1%
 Desvio padrão da média = 7.5×10^{-3}
 - 2) 3ª coluna - $A = \frac{\alpha_1 \cdot f_d}{\bar{A}_2}$; α_1 estimado considerando $\lambda = 0.096$ s⁻¹
 - 3) 4ª coluna - $S^2 = \frac{1}{N_2 - 2} \sum_{i=1}^{N_2} \frac{1}{Y_i} (Y_i - f_i)^2$
 - 4) 6ª coluna - $T = A_1 / \bar{A}_2$

de 50 vezes maior que a obtida no sistema do I.P.R. Isto se deve em parte às condições do acelerador (tensão, corrente de íons e superfície do alvo maiores) e principalmente à geometria de irradiação mostrada na fig. 3-2. Tal geometria é, portanto, indicada se há interesse na determinação de teores baixos de oxigênio (de valor inferior a 500 ppm ou 5 mg).

Quanto à reprodutibilidade para altos teores, que é extremamente dependente das condições de estabilidade do feixe, as diferenças entre os sistemas em si não são tão importantes. É evidente que para teores mais baixos o sistema mais sensível proporciona melhor precisão.

Deve-se notar que o método de normalização empregado no trabalho feito no C.E.N.G. exige que os tempos de irradiação, espera e contagem sejam bem medidos, o que implica na necessidade de instalação de uma eletrônica mais sofisticada. Os trabalhos realizados no I.P.R. foram feitos empregando módulos eletrônicos de uso corrente em outras aplicações. Por outro lado, o tempo necessário a uma medida é um pouco superior no método do C.E.N.G. (cêrca de 3 minutos). Com os métodos desenvolvidos no I.P.R. pode-se efetuar uma série de medidas com o tempo médio de 2 minutos por medida.

Comparando os dois métodos de normalização empregados no I.P.R.,[©] verifica-se que o uso do monitor de C-ZnS proporciona resultados algo mais precisos e confiáveis que o monitor de plexiglas. Entretanto, para utilização em rotina sômente poderá ser mais vantajoso se houver acoplamento a um sistema de computação. Em caso contrário, o uso do monitor de plexiglas proporciona maior facilidade na obtenção dos resultados.

4. EFEITO DA AUTO-ABSORÇÃO NOS RESULTADOS DE ANÁLISE

4.1. Processo teórico de correção

As diferenças de atenuação de neutrons, raios gama e partículas beta entre amostra e padrão podem causar erros sistemáticos nos resultados da análise. A seguir será estudado um critério de correção para esse efeito, aplicável às condições (geometria das amostras e sistema de medida) adotadas no IPR, e será verificada experimentalmente a justeza dos resultados corrigidos, através de relações entre medidas de amostras cujo teor de oxigênio é conhecido com precisão.

Este problema, no caso de análise de oxigênio por ativação, foi estudado por diversos autores, entre os quais ANDERS e BRIDEN [A6], NARGOLWALLA et al. ([N2], [N3]), GIJBELS et al. [G2]. Na primeira dessas referências procura-se obter uma correção automática para neutrons, usando na normalização um pequeno cintilador que mede o fluxo de neutrons na "sombra" da amostra. Nas referências [N2] e [N3], determinam-se "diâmetros efetivos" para absorção de neutrons e raios gama supondo que esse efeito possa ser representado por uma função exponencial, como é teórica e experimentalmente demonstrado para o caso de um fluxo monodirecional. Em [G2] também se usa a aproximação exponencial.

Problema semelhante foi estudado por J. MENDONÇA DE LIMA | M4 | aplicado à medida de fluxo no reator TRIGA do IPR. Para a geometria de seus detectores (pastilhas de NH_4Br com 1,26 cm e 1,45 cm de diâmetro e espessuras 14 e 490 mg/cm^2), verificou-se que a função exponencial não representa adequadamente a atenuação de neutrons e raios gama, se são utilizados no cálculo os valores tabelados de seção de choque e as dimensões reais do detector. Neste caso, a interpolação proposta por GILAT e GURFINKEL | G3 | entre os valores teóricos de probabilidade de escape de neutrons para as geometrias de cilindro infinito e plano infinito forneceu excelente concordância com as medidas experimentais.

A probabilidade de escape é definida da seguinte forma (CASE, DE HOFFMAN e PLACZEK, | C1 |): se um neutron que nasce em um ponto \vec{r} de um corpo absorvedor finito tem uma probabilidade $P(\vec{r})$ de escapar do corpo, e se os neutrons nascem do interior do corpo com uma distribuição isotrópica $q_0(\vec{r})$, a probabilidade média de escape (P_0) é

$$P_0 = \frac{\int_{\text{corpo}} q_0(\vec{r}) P(\vec{r}) d\vec{r}}{\int_{\text{corpo}} q_0(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (4-1)$$

Por outro lado, demonstra-se que se um corpo está imerso em um "banho isotrópico" de neutrons e ρ_m é a densidade média de neutrons no interior do corpo, tem-se:

$$P_0 = \frac{\rho_m}{\rho_\infty} \quad (4-2)$$

onde ρ_∞ é a densidade de neutrons na ausência do corpo.

As probabilidades de escape em meio puramente absorvedor são deduzidas teóricamente na Ref. | C1 |, para várias geometrias de absorvedor.

Como se supõe que os neutrons se distribuem isotropicamente, há excelente analogia sob o ponto de vista geométrico com o caso da auto-absorção de raios gama emitidos por uma amostra no momento da contagem. Para a irradiação com neutrons produzidos em acelerador a analogia é mais falha, devendo-se po-

rém levar em conta que se tratam de medidas relativas nas quais a geometria de irradiação é constante, e portanto seus efeitos se tornam pouco importantes, como se mostra na Ref. | A6 |.

As probabilidades de escape deduzidas em | C1 | são funções da grandeza adimensional a/ℓ , onde a é uma dimensão linear do absorvedor e ℓ é o caminho livre médio da partícula no meio. O valor $1/\ell$ representa a probabilidade da partícula percorrer uma unidade de comprimento no material do absorvedor.

No caso de neutrons, os valores experimentais são geralmente dados como seções de choque microscópicas σ , definidas de forma que

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{V} \sum_i \sigma_i N_i \quad (4-3)$$

onde V é o volume da amostra, σ_i é a seção de choque do elemento i e N_i é o número de átomos do elemento i na amostra. Por outro lado,

$$N_i = N_0 \cdot \frac{M_{ai} \cdot n_i}{\sum_i M_{ai} n_i} \quad (4-4)$$

onde N_0 é o número de Avogadro, M_{ai} é a massa atômica do elemento i e n_i é um número que representa a proporção de átomos do elemento i na amostra. O fator que multiplica N_0 em (4-4) representa o número de átomos-grama do elemento i contidos na amostra. Essa expressão é válida tanto para compostos puros como para misturas e os valores n_i não são necessariamente normalizados. Por exemplo, em uma mistura de 60% de Fe com 40% de Fe_2O_3 ter-se-ia :

$$0,6 \text{ Fe} + 0,4 \left(\frac{2 \text{ Fe} + 3 \text{ O}}{5} \right) = \frac{3,8 \text{ Fe}}{5} + \frac{1,2 \text{ O}}{5},$$

e os valores n_i serão respectivamente 3,8 para o Fe e 1,2 para o Oxigênio.

Substituindo (4-4) em (4-3) obtém-se :

$$\frac{1}{\ell} = \sum_i \sigma_i = \rho \cdot N_0 \cdot \frac{\sum_i n_i \sigma_i}{\sum_i n_i M_{ai}} \quad (4-5)$$

onde ρ = massa específica de amostra (g/cm^3), N_0 = nº de Avogadro = 6.024×10^{23} , e σ_i = seção de choque microscópica em cm^2 .

No caso de radiação gama os valores experimentais se acham tabelados sob forma de coeficiente de absorção de massa (μ/ρ), definidos de maneira que

$$\frac{1}{l} = \mu_{\gamma} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot \rho_i \quad (4-6)$$

onde ρ_i é a densidade do elemento i na amostra, cuja expressão é

$$\rho_i = \rho \cdot \frac{n_i M_{ai}}{\sum_i n_i M_{ai}} \quad (4-7)$$

onde ρ , n_i e M_{ai} tem o mesmo significado das expressões anteriores, aplicando-se portanto a mesma observação anterior quanto ao caso de misturas. Substituindo-se (4-7) em (4-6) obtém-se, para radiação gama :

$$\frac{1}{l} = \mu_{\gamma} = \rho \cdot \frac{\sum_i (\mu/\rho)_i n_i M_{ai}}{\sum_i n_i M_{ai}} \quad (4-8)$$

Para partículas beta, o coeficiente de absorção depende sensivelmente apenas da densidade, podendo-se aplicar a fórmula empírica (EVANS | El |, pg 628)

$$\mu_{\beta} = \rho \cdot 17/(E_{\max})^{1.14} \quad (4-9)$$

onde E_{\max} é a energia máxima da radiação beta emitida, em MeV. No caso presente, $E_{\max} = 10,4$, e

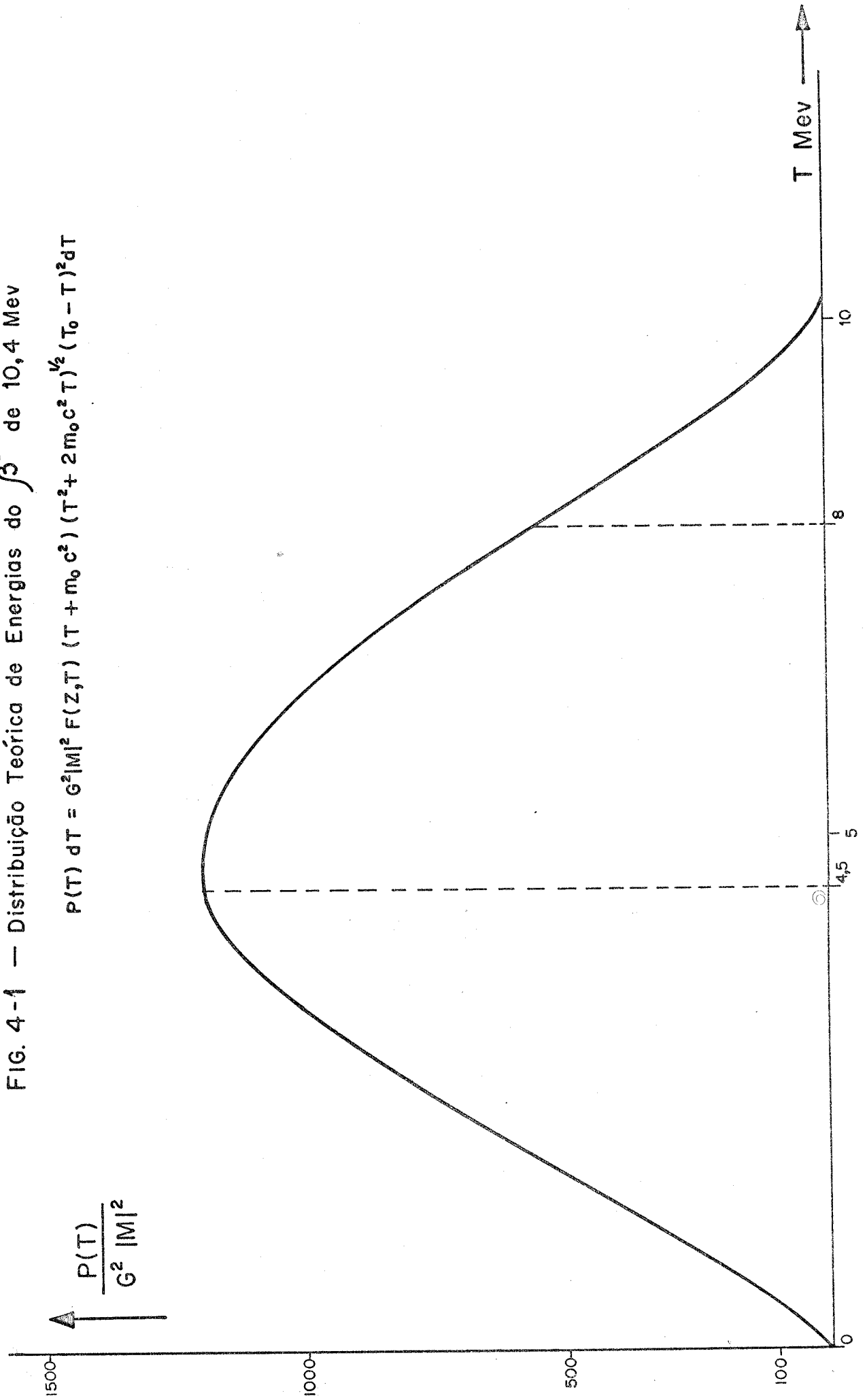
$$\mu_{\beta} = 1.178 \rho \quad (4-10)$$

cuja dimensão será, como nos casos anteriores, cm^{-1} desde que ρ seja dado em g/cm^3 .

Na Fig. 4-1 apresenta-se a distribuição teórica de energias da partícula beta cuja energia máxima é igual a 10.4 MeV. Verifica-se que a proporção de ener

FIG. 4-1 — Distribuição Teórica de Energias do β^- de 10,4 Mev

$$P(T) dT = G^2 |M|^2 F(Z,T) (T + m_0 c^2) (T^2 + 2m_0 c^2 T)^{1/2} (T_0 - T)^2 dT$$



gias emitidas entre 4.5 e 8 MeV corresponde a quase 50% do total, sendo portanto importante sua influência na contagem de N^{16} obtida nessas condições de discriminação.

Sob o ponto de vista da auto-absorção, pode-se escrever a expressão seguinte para a atividade normalizada de uma amostra :

$$A = (K M P_{on}) \cdot (R_{\gamma} P_{o\gamma} + R_{\beta} P_{o\beta}) \quad (4-11)$$

onde P_{on} , $P_{o\gamma}$ e $P_{o\beta}$ são respectivamente as probabilidades de escape de neutrons, gamas e betas respectivamente; M é a massa de isótopo alvo (no caso N^{16}); R_{γ} e R_{β} representam as probabilidades de uma contagem ser devida a uma emissão gama e beta respectivamente.

A relação entre as massas de oxigênio de uma amostra e outra (ou de uma amostra e um padrão) será, portanto,

$$\frac{M}{M'} = \frac{A}{A'} \cdot \frac{P'_{on} [P'_{o\gamma} + r P'_{o\beta}]}{P_{on} [P_{o\gamma} + r P_{o\beta}]} \quad (4-12)$$

onde

$$r = R_{\beta} / R_{\gamma} \quad (4-13)$$

©

A correção do efeito de auto-absorção deverá ser obtida através da expressão (4-12).

As curvas de probabilidade de escape para três formas geométricas de absorção (esfera, cilindro infinito e lamina infinita) são representadas na figura (4-2). A probabilidade de escape para lamina infinita é dada (Ref. | Cl |) por :

$$P_{o\ell}(x) = \frac{1}{x} \left[\frac{1}{2} - \int_1^{\infty} e^{-xu} u^{-3} du \right] \quad (4-14)$$

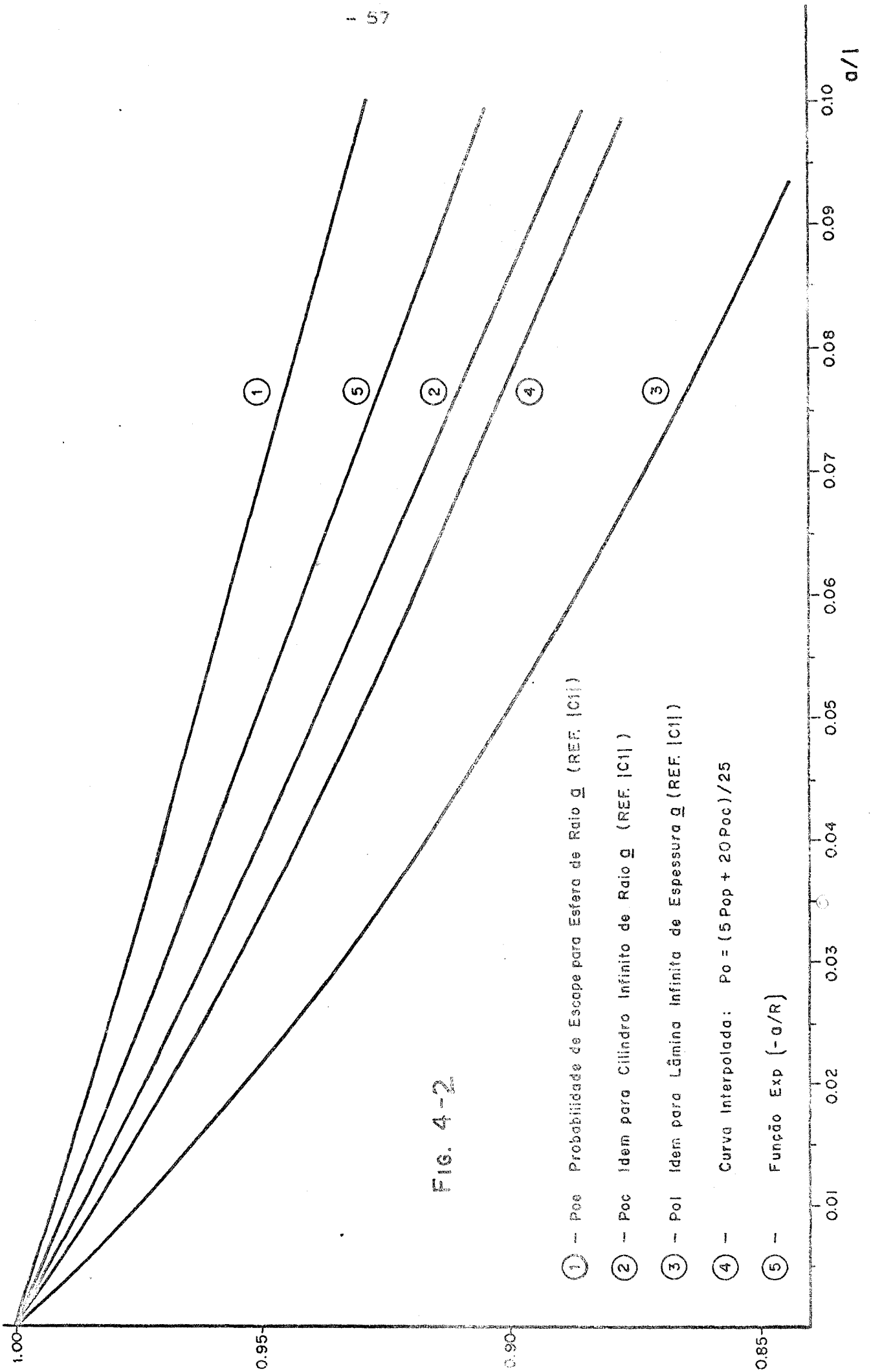


FIG. 4-2

- ① — Poe Probabilidade de Escape para Esfera de Raio \underline{g} (REF. [C1])
- ② — Poc Idem para Cilindro Infinito de Raio \underline{g} (REF. [C1])
- ③ — Pol Idem para Lâmina Infinita de Espessura \underline{g} (REF. [C1])
- ④ — Curva Interpolada: $Po = (5Pop + 20Poc)/25$
- ⑤ — Função Exp $(-a/R)$

onde $x = \frac{a}{\ell}$, sendo a a espessura da lâmina. Para cilindro infinito tem-se :

$$P_{oc}(x) = \frac{2}{3} \times \left\{ 2 \left\{ x \left[K_1(x) I_1(x) + K_0(x) I_0(x) \right] - 1 \right\} + \frac{K_1(x) I_1(x)}{x} - K_0(x) I_1(x) + K_1(x) I_0(x) \right\} \quad (4-15)$$

onde $K_n(x)$ e $I_n(x)$ são funções de Bessel, e $X = \frac{a}{\ell}$; sendo a nesse caso o raio do cilindro.

Essas probabilidades poderão ser obtidas ou através das fórmulas (4-14) e (4-15), ou por interpolação nas tabelas existentes na Ref. | C1 | (nessa referência os valores tabelados são as probabilidades de colisão $P_c = 1 - P_o$).

A curva 4 da fig. 4-2 representa a interpolação proposta por GILAT e GURFINKEL | G3 | para se obter P_o no caso de um cilindro de altura d e raio R :

$$P_o = \frac{R \cdot P_{o\ell} + d \cdot P_{oc}}{R + d} \quad (4-16)$$

Essa expressão pode ser considerada uma média ponderada pelas superfícies do cilindro. Para se obterem $P_{o\ell}$ e P_{oc} o parâmetro a é obtido, segundo os mesmos autores, de

$$a = \frac{R \cdot d}{R + d} \quad (4-17)$$

levando-se assim em conta o fato de que os maiores percursos possíveis das partículas nos absorvedores infinitos inexistem no cilindro finito.

Uma justificativa adicional, à aplicação do processo acima descrito à geometria de amostra estudada, encontra-se na Ref. | C1 |, pg 42 : ao se determinarem as funções $P_o(a/\ell)$ para vários corpos convexos (esfera, hemisfério, tetraedro) conclue-se que P_o depende fortemente do volume do corpo e pouco de sua forma. O cilindro seria nesse caso assimilado a uma esfera de mesmo volume, para a qual os valores de P_o são tabelados. Verificou-se que, para o cilindro estudado, uma curva de P_o obtida desta forma, em função do raio do cilindro, está muito próxima à curva relativa a cilindro infinito, e, conseqüentemente, pró

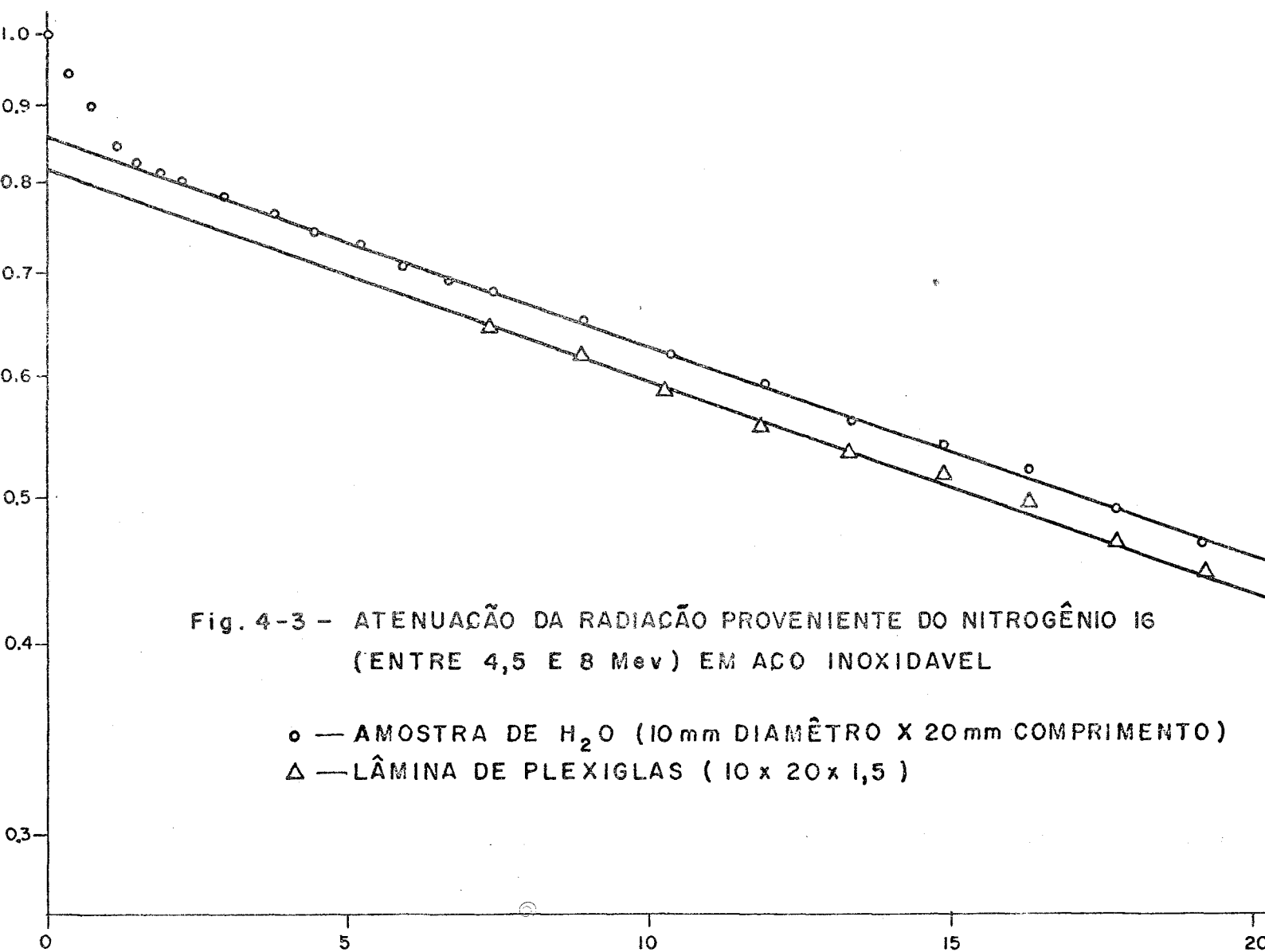
xima também à curva interpolada (Fig. 4-2). Esses argumentos reforçam a hipótese que, no caso presente, a aplicação das curvas 4 ou 2 da Figura 4-2 deve levar a resultados muito próximos aos que seriam obtidos com um tratamento matemático mais exato da geometria estudada.

Quanto aos parâmetros experimentais utilizados, escolhem-se para os neutrons as seções de choque ("removal cross sections") compiladas por AVERY et al. (Ref. | N3 |) e por ZOLLER | Z1 |. As seções de choque de remoção são usadas com a mesma finalidade do presente trabalho nas Refs. | N2 |, | N3 | e | G3 |. O motivo da escolha é que o limiar da reação $O^{16}(n,p)N^{16}$ estando acima de 9 MeV, um neutron que tenha sofrido anteriormente qualquer interação difilmente poderá induzir essa reação. Os coeficientes de absorção de massa para gamas de 6 MeV são obtidos em tabelas existentes em ETHERINGTON | E3 |, HUBBEL | H4 |, e outros.

A fim de se obter o fator de correção indicado na expressão (4-12) é necessário ainda conhecer-se o valor de \underline{x} dado por (4-13). Este valor pode ser obtido experimentalmente através da determinação da curva de atenuação da radiação emitida pelo N^{16} em função da espessura de um absorvedor qualquer. Com efeito, se uma amostra de auto-absorção desprezível é colocada em uma posição fixa em relação ao cristal e faz-se variar a espessura X de um absorvedor situado entre este e a amostra, a relação entre uma contagem realizada com o absorvedor e outra em sua ausência, conservando-se as demais condições, pode ser escrita

$$\frac{C(X)}{C_0} = R_{\beta} \cdot f_{\beta}(X) + R_{\gamma} \cdot f_{\gamma}(X) \quad (4-18)$$

Com um absorvedor de densidade suficiente pode-se obter uma curva em que se verifica a atenuação total das partículas beta e uma região seguinte representando somente a atenuação da radiação gama. Na figura 4-3 indica-se graficamente o resultado dessa medida (a ser descrita com detalhe no item seguinte). Verifica-se o comportamento sensivelmente exponencial da atenuação gama. O ajuste da função exponencial aos pontos situados nesta região fornece a estimativa



de R_γ (valor da função em $X = 0$), e conseqüentemente

$$r = \frac{1 - R_\gamma}{R_\gamma} \quad (4-19)$$

já que $R_\beta + R_\gamma = 1$

4.2. Medida de r (relação de atividades beta/gama)

As experiências foram realizadas com dois tipos de amostras : tubos de polietileno (20 mm de comprimento, 10 mm de diâmetro) contendo água destilada, e lâminas retangulares de plexiglas de 1,5 mm de espessura, medindo 20 mm x 10 mm. As amostras foram colocadas em um suporte, situando-se sôbre o eixo do cristal a 3 cm de sua superfície. Considerando-se as pequenas dimensões das amostras e da distancia adotada em relação à superfície do cristal (5" de diâmetro), supõe-se que não haja variação importante no valor de r, em relação a medidas feitas com a amostra colocada sôbre a superfície do cristal.

Foi escolhido como absorvedor o aço inoxidável em forma de placas quadradas ($16,88 \pm 0,03$ cm de lado), tendo sido suas espessuras (em g/cm^2) determinadas por pesagem e medida das superfícies.

Para determinação da relação C_x/C_o (fórmula 4-18) usou-se o seguinte processo : antes de cada irradiação o absorvedor era colocado sôbre o cristal; após a irradiação a amostra era contada por 4,1 segundos; terminando essa contagem o absorvedor era retirado, enquanto o "timer" permanecia comandando contagens sucessivas de 4,1 segundos. Foram levadas em conta na medida a 1ª contagem (com absorvedor) e a 3ª, 4ª e 5ª (sem absorvedor).

Como se trata de equipamento monocal (descrito no item 3.2.1.), deve-se levar em conta na correção de decaimento o tempo de bloqueio do contador durante o registro das contagens. Na unidade de que dispunhamos esse tempo era igual a 3,10 segundos.

Chamando

A = contagem inicial líquida

B = soma da 3ª, 4ª e 5ª contagens

t = tempo de cada contagem (4,1 segundos)

T = tempo total entre os inícios de duas contagens = 7,2 segundos

tem-se :

$$A = K A_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

$$B = K B_0 e^{-2\lambda T} \left[(1 - e^{-\lambda t}) + e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda t}) + e^{-2\lambda T} (1 - e^{-\lambda t}) \right]$$

e

$$\frac{C_x}{C_0} = \frac{A_0}{B_0} = \frac{A}{B} u^2 (1 + u + u^2) \quad (4-20)$$

onde

$$u = e^{-\lambda T}$$

©

O fator de correção do decaimento em (4-20) depende do conhecimento da meia-vida do N^{16} , cujo valor médio, obtido em mais de 80 análises de curvas de decaimento utilizando dados de excelente estatística de contagem, é cerca de 7.2 segundos. A variação deste valor entre 7.15 e 7.25 segundos corresponde a um erro de cerca de $\pm 1\%$ na determinação da relação expressa por (4-20).

Na fig. 4-3 apresenta-se graficamente o resultado das medidas efetuadas. Para cada espessura de absorvedor e tipo de amostra realizaram-se 4 a 6 medidas.

O ajuste da função exponencial que representa somente a atenuação de ra-

dição gama foi efetuado levando em conta espessuras de absorvedor superiores a 7 g/cm^2 . As medidas foram realizadas em diversas condições de fluxo, levando a variações ponderáveis na precisão de cada dado. Por esse motivo foi necessário estimar a variância dos valores obtidos afim de estabelecer os pesos para ajuste.

Chamando cada valor experimental :

$$Y_{ij} = K \frac{A_{ij}}{B_{ij}} \quad (4-22)$$

onde o índice i se refere a um valor de espessura utilizado (X_i) e j à medida efetuada para esse valor, tem-se, considerando desprezível o background nas medidas^(*) :

$$\frac{\sigma^2(Y_{ij})}{Y_{ij}^2} \approx \frac{1}{A_{ij}} + \frac{1}{B_{ij}} + \xi^2 \quad (4-23)$$

onde ξ é o coeficiente de variação devido a outras causas que não a estatística de contagem. Substituindo (4-22) em (4-23) obtém-se :

$$\sigma^2(Y_{ij}) = \frac{Y_{ij}^2}{A_{ij}} (1 + Y_{ij}/K + A_{ij} \xi^2) \quad (4-24)$$

e os pesos são dados por :

$$W_{ij} = A_{ij}/Y_{ij}^2 (1 + Y_{ij}/K + A_{ij} \xi^2) \quad (4-25)$$

Cada ponto no gráfico (Fig. 4-3) é determinado por média ponderada de acordo com a expressão

$$Y_i = \frac{\sum_j W_{ij} Y_{ij}}{\sum_j W_{ij}} \quad (4-26)$$

(*) - O background nas medidas esteve entre 1 e 3 c/seg, enquanto os valores A_{ij} variaram de 180 a 3000 c/s.

O ajuste de mínimos quadrados foi feito pelo método de Gauss-Seidel, utilizando programa existente no IPR. Trata-se no caso de ajustar a função $R_{\gamma} e^{-\mu x}$ aos dados experimentais, determinando os parâmetros R_{γ} e μ . Isto é obtido tomando-se os dois primeiros termos do desenvolvimento de Taylor dessa função, e cujos parâmetros se atribuem estimativas iniciais, e obtendo-se, através da resolução das equações normais do método de mínimos quadrados, os acréscimos a serem dados às estimativas dos parâmetros. O processo reiterativo continua até que os acréscimos se tornem menores que 10^{-5} vezes os valores dos respectivos parâmetros.

Nesse ajuste, todos os dados foram considerados individualmente, afetados dos pesos calculados de acordo com (4-25). Demonstra-se que esse processo equivale a se usarem as médias ponderadas definidas por (4-26). Os valores, pesos e desvios relativos de cada medida são apresentados no quadro 4-1.

Abaixo se indicam os resultados do ajuste e respectivos desvios padrão.

AMOSTRA	R_{γ} (ordenada na origem)	μ ($\times 10^2$)	S^2 (*)
H ₂ O	0,858 \pm 0,007	3,118 \pm 0,050	1,0856
PLEXIGLAS	0,818 \pm 0,012	3,180 \pm 0,087	0,9797

Esses resultados foram obtidos supondo-se $\xi = 0,9\%$ (Verifica-se que a variação de ξ entre 0 e 2% leva a diferenças menores que 1% nos valores dos parâmetros). Note-se que μ (que representa a inclinação da curva no gráfico semi-logaritmico) não é significativamente diferente nos dois casos. A diferença nos valores de R_{γ} se deve, evidentemente, à predominância do efeito de auto-absorção beta na amostra de água.

Baseando-se no valor de R_{γ} obtido para a lâmina de plexiglas, encontra-se o valor de r igual a 0,22, para as nossas condições de medida (geometria, cristal utilizado e discriminação).

(*) - Ver pg. 47.

QUADRO 4-1 - AJUSTE DA FUNÇÃO R_y EXP (-μx)

Nº	X (g/cm ²)	AMOSTRA DE H ₂ O			LAMINA DE PLEXIGLAS		
		DADO	PESO (x10 ⁻⁴)	DESVIO (%)	DADO	PESO (x10 ⁻⁴)	DESVIO (%)
1	7.40260	0.64467	0.64507	2.04544	0.62536	0.18098	-3.2789
2	7.40260	0.64771	0.63895	-1.90735	0.65034	0.23630	0.5847
3	7.40260	0.69519	0.60502	-2.12899	0.66106	0.19212	2.2425
4	7.40260	0.67351	0.59603	-0.30694	0.62440	0.23309	-3.4270
5	7.40260	0.66256	0.45706	-2.65932	0.65774	0.20714	1.7282
6	8.89420	0.64409	0.49123	-0.87982	0.63731	0.26627	3.2576
7	8.89420	0.66281	0.80684	2.00191	0.55329	0.14930	-4.9155
8	8.89420	0.65144	0.79860	0.25129	0.63157	0.29950	2.4201
9	8.89420	0.65144	0.77242	0.25129	0.55896	0.25812	-4.4826
10	8.89420	0.63192	0.85267	0.32538	0.61432	0.27885	-0.2594
11	10.37650	0.59933	0.42893	-3.41079	0.60429	0.34169	-4.0662
12	10.37650	0.62125	1.01817	0.12163	0.59163	0.27151	0.5824
13	10.37650	0.62650	0.80927	0.96774	0.61953	0.17674	5.3420
14	10.37650	0.63052	0.82352	1.61642	0.59467	0.25615	1.7791
15	10.37650	0.62970	0.92026	-1.73976	0.57474	0.29912	-2.2025
16	11.83970	0.58117	0.66704	-1.97096	0.57189	0.25220	1.8756
17	11.83970	0.58651	1.13134	0.58226	0.52419	0.27710	-4.8561
18	11.83970	0.59487	0.91490	1.09892	0.50096	0.21402	3.4731
19	11.83970	0.59421	0.87706	0.22309	0.56258	0.17228	0.2002
20	11.83970	0.60583	0.90023	2.15415	0.54731	0.24340	-2.5102
21	13.32370	0.54046	0.52564	-2.93820	0.53095	0.13135	-0.8620
22	13.32370	0.54906	1.23264	-3.00778	0.51060	0.33960	-2.7441
23	13.32370	0.56767	1.06035	0.31548	0.56446	0.27240	1.3097
24	13.32370	0.56378	0.77027	0.12230	0.56459	0.13037	5.4101
25	13.32370	0.55003	1.03965	-0.43417	0.51152	0.11851	-4.4804
26	14.80170	0.52902	1.05682	-3.44103	0.49210	0.42537	-3.6937
27	14.80170	0.53462	1.13400	-1.11040	0.54390	0.31397	6.4437
28	14.80170	0.54031	1.14567	-0.05834	0.50999	0.36401	-0.1911
29	14.80170	0.56302	1.08817	4.14163	0.52933	0.23614	3.5920
30	14.80170	0.54534	0.67884	0.87224	0.53952	0.24031	6.5871
31	16.26569	0.50641	0.50072	-1.96136	0.49660	0.29208	1.6380
32	16.26569	0.52956	1.31731	1.55364	0.48186	0.28512	-1.2020
33	16.26569	0.51231	0.92851	-0.81792	0.49761	0.43085	2.0227
34	16.26569	0.52106	1.28913	0.87610	0.50544	0.36030	3.7130
35	16.26569	0.52544	1.27426	1.72302	0.51209	0.21543	4.996
36	17.72969	0.49509	0.77740	0.43921	0.49661	0.19844	6.674
37	17.72969	0.48731	0.65881	-1.15644	0.46292	0.22695	-0.561
38	17.72969	0.48072	1.53543	-2.59256	0.49162	0.23387	5.603
39	17.72969	0.49731	1.24308	0.76723	0.43019	0.33781	-6.303
40	17.72969	0.49219	1.22427	-0.26993	0.48611	0.16018	4.410
41	19.19370	0.47236	1.01570	0.11332	0.46536	0.35505	-2.024
42	19.19370	0.49362	0.42311	4.47414	0.47421	0.21528	6.718
43	19.19370	0.47634	1.04091	0.95765	0.44082	0.26933	-0.793
44	19.19370	0.45557	1.24652	-3.38458	0.44326	0.36659	0.379
45	19.19370	0.45887	1.41152	-3.31964	0.44415	0.32935	-0.045
46	20.65669	0.43969	0.83296	-2.40675	0.42459	0.50432	0.105
47	20.65669	0.43637	1.35508	-2.69801	0.38676	0.55963	-0.342
48	20.65669	0.46274	1.24702	2.71083	0.42101	0.45371	-0.760
49	20.65669	0.46200	1.24365	2.75945	0.42521	0.30367	0.450
50	20.65669	0.46600	1.03125	1.40958	0.43446	0.32326	2.460
51	22.11870	0.44091	1.13289	3.56139	0.39992	0.54637	-1.294
52	22.11870	0.41377	1.26321	-2.71936	0.41000	0.57005	1.434
53	22.11870	0.42324	0.91515	-1.68267	0.43391	0.65177	-5.179
54	22.11870	0.44376	1.06213	4.23218	0.39077	0.63022	-3.482
55	22.11870	0.43536	1.05567	1.13250	0.40000	0.52398	-1.191
56	23.59499	0.40057	1.13537	-2.56996	0.35090	0.52630	0.931
57	23.59499	0.41091	1.32359	2.13342	0.37007	0.49465	0.716
58	23.59499	0.41313	1.65742	0.48405	0.40206	0.48427	4.070
59	23.59499	0.41703	1.59372	1.56944	0.40097	0.44974	3.786
60	23.59499	0.41107	1.07537	-2.30392	0.39373	0.61540	-0.050

4.3. Verificação experimental do processo de correção

Essa verificação consiste em se preparar amostras cujo teor de oxigênio é bem conhecido, e se determinar suas relações de atividades normalizadas, analogamente ao caso de uma amostra de teor desconhecido e um padrão. Em seguida é aplicado o processo de correção e os resultados são comparados com a relação das massas de oxigênio previamente conhecida.

4.3.1. Preparo das amostras (Quadro 4-2)

O material para as amostras foi escolhido entre substâncias puras que apresentam baixo conteúdo de umidade e, de preferência, granulometria fina que permite boa compactação com pressões não muito grandes. Foram fabricados tubos especiais de polietileno de forma cilíndrica com 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. Os tubos a serem utilizados para as amostras foram irradiados após limpeza, e a medida de seu oxigênio comparada com uma amostra de plexiglas com as mesmas dimensões externas (11,5 mm de diâmetro e 22 mm de comprimento) dos tubos. Os resultados mostraram que a quantidade de oxigênio nos tubos deve ser em todos os casos inferior a 0,6 mg. Para compactação dos materiais nos tubos e selagem destes por aquecimento, foi construída uma matriz especial em aço inoxidável.

As substâncias foram deixadas em estufa a 110 °C durante no mínimo uma hora antes da colocação nos tubos (exceto o ácido benzoico, que foi mantido em dessecador). A colocação foi feita por camadas de cerca de 4 mm a uma pressão de 7,6 kg/cm². Após selagem por aquecimento as extremidades dos tubos foram protegidas com parafina. Medidas feitas em tubos vazios com e sem essa proteção não mostraram diferença significativa, indicando que qualquer aumento no teor residual de oxigênio deve ser inferior a 0,2 mg.

As amostras de H₂O foram obtidas por injeção em tubos previamente selados, e a amostra de plexiglas consiste em um cilindro colocado dentro de um tubo de polietileno.

QUADRO 4-2 - CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS E
PROBABILIDADE DE ESCAPE

AMOSTRA (1)	MASSA (g)	DENSI- DADE (g/cm ³)	TEOR DE OXI- GENIO (%)	(2)	P _{on} (3)	P _{oγ} (4)	P _{oβ} (5)
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.6789	0.4587	41.27	0.9915	0.9905	0.9915	0.7692
TiO ₂	1.7075	1.1537	40.05	0.9816	0.9789	0.9803	0.5667
H ₂ O	1.4900	1.0000	88.81	0.9546	0.9536	0.9826	0.6030
Fe ₂ O ₃	1.9498	1.9669	30.06	0.9816	0.9786	0.9766	0.5320
C ₆ H ₅ COOH	1.3629	0.9209	26.20	0.9683	0.9645	0.9849	0.6232
PbO ₂ (I)	7.052	4.7649	13.38	0.9652	0.9597	0.8975	0.2131
PbO ₂ (II)	7.267	4.8769	13.38	0.9644	0.9589	0.8954	0.2087
PLEXIGLAS	1.5299	1.1924	31.96	0.9531	0.9489	0.9803	0.5582

(1) - Geometria da amostra: 10 mm de diâmetro, 20 mm de comprimento

(2) - Probabilidades de escape para neutrons de 14 MeV, calculadas usando seções de choque de remoção de AVERY et al. | N3 |.

(3) - Idem, calculadas usando dados de ZOLLER | Z1 | (seção de choque para o Hidrogenio dada por AVERY et al.).

(4) - Probabilidades de escape para raios gama de 6 MeV

(5) - Probabilidades de escape para raios beta de 10,4 MeV.

4.3.2. Medidas, cálculos e resultados

O método de medida com os sistemas 1 e 2 está descrito no cap. 2. Os tempos de irradiação foram de 8 a 20 segundos. Com o "Sistema 1" (monitor de plexiglas) cada medida de radiação se constitui de 3 ou 4 contagens de 30 segundos, para boa avaliação do background do monitor. Com o "Sistema 2" (monitor de C-ZnS) o decaimento da amostra foi seguido por 55 segundos (o background do contador NaI(Tl) era desprezível em relação às contagens de N^{16}), sendo fornecidas, para análise da curva, 25 contagens de 2 segundos de duração e representando cada uma um intervalo de 2.2 segundos, em virtude do tempo de bloqueio do contador entre uma e outra contagem ser igual a 0.2 segundos.

Para cálculo do fator de auto-absorção foi realizado um programa processável em computador IBM 360, que recebe na entrada os seguintes dados : densidades da "amostra" e do "padrão", comprimento, raio e respectivas composições, fornecendo na saída o fator de correção que deve ser aplicado a um resultado de análise. Os dados de massas atômicas, seções de choque e coeficiente de absorção já se acham incluídos. A sequência de cálculos é a seguinte : calcula a pela fórmula (4-17), em seguida P_{α} e P_{β} para neutrons, gamas e betas pelas fórmulas (4-14) e (4-15), as probabilidades interpoladas $P_{\alpha n}$, $P_{\alpha \gamma}$ e $P_{\alpha \beta}$ pela fórmula (4-16), e finalmente o fator de auto-absorção pela fórmula (4-12), usando para r o valor 0.22. Calcula também o fator de auto-absorção no caso de medidas feitas com absorção total de betas (correspondendo a $r = 0$).

A fim de se verificar também a validade do método com absorção total de betas, algumas medidas relativas foram repetidas utilizando-se como absorvedor de betas uma pilha de placas de plexiglas totalizando 10cm de espessura.

Os resultados de todas as experiências feitas estão resumidos no quadro 4-3, onde se faz a comparação dos valores experimentais corrigidos de acordo com a teoria, com os valores estequiométricos previamente

QUADRO 4-3 -- COMPARAÇÃO DE MEDIDAS DE ATIVIDADE
RELATIVA COM OS RESPECTIVOS VALORES ESTEQUIOMETRICOS

AMOSTRAS	A/A'		VALORES CORRI-		M/M'
	(1)		(2) GIDOS	(3)	(4)
<u>1 - SEM ABSORVEDOR</u>					
TiO ₂ /H ₂ O	0.534	± 0.005	0.524	0.525	0.517
Fe ₂ O ₃ /C ₆ H ₅ COOH	1.64	± 0.03	1.66	1.66	1.641
Ca ₃ (PO ₄) ₂ /H ₂ O	0.431	± 0.004	0.399	0.399	0.410
C ₆ H ₅ COOH/H ₂ O	0.278	± 0.003	0.272	0.273	0.270
Ca ₃ (PO ₄) ₂ /C ₆ H ₅ COOH	0.846	± 0.008	0.799	0.796	0.784
PbO ₂ (I)/C ₆ H ₅ COOH	2.29	± 0.02	2.73	2.73	2.642
PbO ₂ (I)/Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.64	± 0.03	3.33	3.35	3.368
PbO ₂ (II)/PLEXIGLAS	1.68	± 0.02	1.95	1.95	1.988
<u>2 - COM ABSORVEDOR</u>					
PbO ₂ (I)/C ₆ H ₅ COOH	2.42	± 0.03	2.66	2.67	2.642
PbO ₂ (I)/Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.92	± 0.03	3.31	3.33	3.368
PbO ₂ (II)/PLEXIGLAS	1.85	± 0.02	2.00	2.00	1.988

(1) - Relações experimentais de atividade das amostras e respectivos desvios-padrão.

(2) - Valores em (1), corrigidos usando seções de choque de AVERY et al | N3 |

(3) - Valores em (1), corrigidos usando seções de choque de ZOLLER | Z1 |

(4) - Relações entre as massas de oxigênio das amostras (baseadas nos valores estequiométricos).

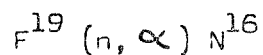
conhecidos. Verifica-se concordância dos valores corrigidos com os estequiométricos, dentro de uma margem de 2%, devendo-se notar que a correção assume valores de até 22%.

Observa-se também a importância do efeito de auto-absorção de partículas beta, que não é levado em conta nos trabalhos existentes na bibliografia, quando há grande diferença de densidade entre a amostra e o padrão. Esse efeito pode ser constatado diretamente no quadro 4-2 pela comparação dos valores experimentais A/A' relativos a medidas realizadas na ausência e na presença de absorvedor.

Segundo HOSTE et al. | H1 |, devem ser considerados dois tipos de interferências na análise : as diretas, causadas por isótopos cujas radiações não podem ser evitadas pela discriminação, e as indiretas, quando a amostra possui elementos que se ativam intensamente e que, embora não contados, podem produzir efeitos de saturação e "empilhamento" nos detetores e nos circuitos eletrônicos. Estas últimas são raramente significativas. (*)

As interferências diretas consideradas importantes na bibliografia (Refs. | H1 |, | A3 |, | M5 |, | P3 | e outras) são apenas as do Fluor, Boro e elementos físséis.

A interferência do Fluor é a mais séria devido à reação



Na Ref. | H1 | observa-se que, em condições normais de medida, 2.44 mg de Fluor produzem a mesma atividade que 1 mg de Oxigênio, o que está em desacôrdo com os valores calculados (a partir das seções de choque publicadas) por um fator de 3.

A maioria dos autores indica como solução para essa interferência a de

(*) - Em nossos trabalhos somente foi verificado êsse efeito em amostra de Fe_2O_3 irradiada com fluxo alto e tempos de irradiação excessivos (cêrca de 40 seg por irradiação).

terminação separada do Fluor pela reação $F^{19}(n,p)O^{19}$, tendo o O^{19} meia-vida de 29 segundos e dando lugar a energia gama de 0.2 e 1.37 MeV. A atividade de N^{16} devido ao Fluor seria então calculada e subtraída da atividade total. Recentemente, TAKADA et al. [T1] usaram para o Fluor a reação $F^{19}(n,2n)F^{18}$, contando os gamas de aniquilação obtidos (meia-vida = 12 minutos), e evitando o processo de subtração através de medidas relativas entre a amostra, um padrão contendo Oxigênio e Fluor e um padrão contendo Oxigênio sem Fluor. Deve-se notar entretanto que nenhum desses métodos poderá ser considerado geral devido às inúmeras interferências que podem existir nas regiões de energia em que devem ser contados o O^{19} ou o F^{18} .

A interferência do Boro é devida principalmente à desintegração do Be^{11} (meia-vida = 13.56 seg.) proveniente da reação $B^{11}(n,p)Be^{11}$, com seção de choque de 4 mb. Sob o ponto de vista de interferência as ocorrências mais importantes no decaimento do Be^{11} são (Ref. [A2]) : gamas de 8.00, 7.30, 6.74, 5.019 e 4.44 (com probabilidade total de cerca de 10%), β^- de 11.5 MeV (61%) e 9.3 MeV (29%).

Se o transporte da amostra for muito rápido, poderá estar presente também o Li^8 (meia-vida de 0.84 segundos) proveniente da reação $B^{11}(n,\alpha)Li^8$, $\sigma = 30$ mb. O Li^8 decai emitindo β^- de 13 MeV (90%), 6 e 3 MeV.

5.1. Dosagem de Oxigênio na presença de Boro

Para essa dosagem tentou-se a utilização do "Sistema 2" descrito no capítulo 3, através de uma opção no programa descrito no item (3.2.4.). Os dados de contagem são neste caso ajustados à função

$$r_i = \alpha_1 e^{-0.096 t_i} + \alpha_2 e^{-0.051 t_i} + \alpha_3 \quad (5-1)$$

onde a primeira parcela se refere à contribuição do N^{16} e a segunda à do Be^{11}

($\lambda = 0.051 \text{ s}^{-1}$).

Os primeiros resultados demonstraram a possibilidade de se detectar com precisão a presença do Boro com atividade duas ordens de grandeza menor (o que corresponde, como se verá, a quantidades de oxigênio e Boro na mesma ordem de grandeza). Na Figura 5-1 mostra-se um decaimento resolvido pelo programa, em que $\alpha_2 \simeq 10^{-2} \alpha_1$. Nessa Figura traçou-se a reta correspondente ao Be^{11} baseando-se no valor estimado de α_2 , e se obteve a reta do N^{16} por subtração de pontos.

Para verificar o comportamento do processo no caso de teores médios (da ordem de 1000 ppm), uma amostra de aço colocada em um tubo de polietileno foi irradiada previamente, medindo-se seu teor por comparação com um padrão de $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. Em seguida foram colocadas quantidades variáveis (0.22 a 0.32g) de Boro metálico (Padrão NBS) no tubo, juntamente com a amostra. As dosagens foram feitas em comparação com $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, pelo método descrito no item 3.2.4. . O contador de NaI(Tl) foi blindado com uma chapa de plexiglas de 1 cm de espessura.

As 5 medidas feitas apresentaram uma dispersão (s) de 13% e forneceram como resultados 6.12 mg de oxigênio na amostra, o que está em bom acordo com os resultados obtidos na ausência de Boro. Note-se que os valores de α_1 e α_2 , correspondentes às contribuições de N^{16} e Be^{11} , tiveram valores próximos em quase todas as medidas, sendo que a relação entre as massas de Oxigênio e de Boro na amostra mixta é de 2 a 3 x 10^{-2} , o que está de acordo com os resultados de WOOD | W1 |.

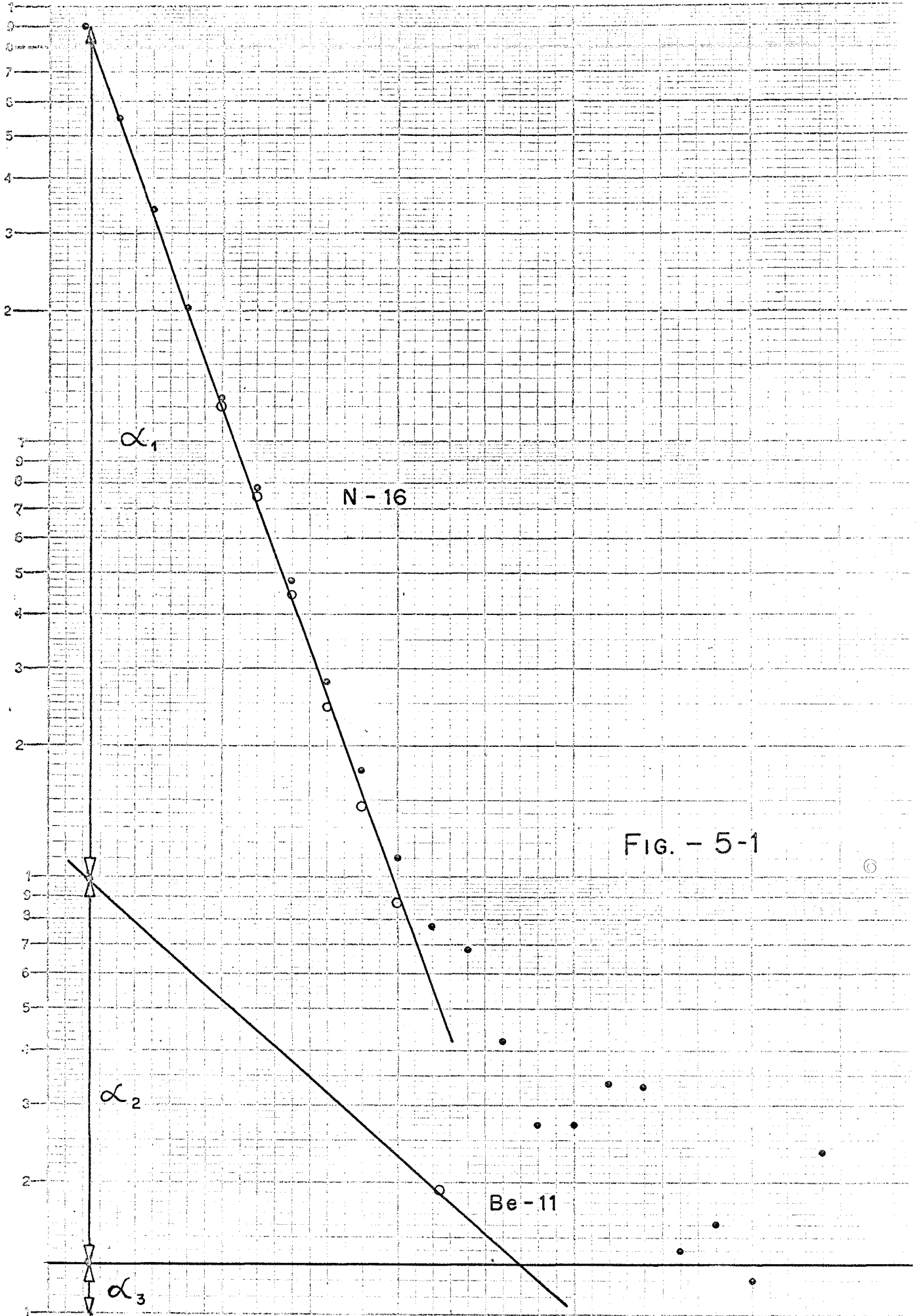


FIG. - 5-1

Verifica-se que o método de análise de oxigênio por ativação proporciona resultados justos e com bom nível de precisão em diversas matrizes (são utilizadas no presente trabalho amostras contendo Be, Zr, Fe, Ti, Ca, P, Pb, C e H). Qualquer composto^(*) pode ser utilizado como padrão para análise de uma dada amostra, desde que seja adotado um processo eficiente para correção do erro sistemático devido às diferenças de auto-absorção entre a amostra e o padrão. Neste caso deve ser levada em conta a auto-absorção de nêutrons (14 MeV), gamas (6,1 MeV) e betas (10,4 MeV). O método de correção proposto no presente trabalho foi verificado através de 11 séries de medidas relativas entre 8 amostras de diferentes substâncias, escolhidas apenas em função do conhecimento preciso de seu teor de oxigênio. Os resultados corrigidos indicaram, em todos os casos, concordância dentro de um desvio-padrão (1 a 2%) com os valores previamente conhecidos, devendo-se notar que os erros sistemáticos verificados nos resultados não corrigidos variaram de 0 a 22%. Conclui-se assim que os fatores de auto-absorção parecem ser os únicos elementos a influírem na justeza das análises. Por outro lado, como dependem tanto da composição química da amostra quanto da densidade de cada componente, a correção deve ser feita mesmo quando se escolhem padrões com composição química semelhante à das amostras.

O método de análise pode ser realizado utilizando equipamento simples de contagem (contadores e analisadores monocanal) desde que se disponha da

(*) - A não ser que contenha F, B ou elementos físséis.

fonte de nêutrons de energia acima de 10 MeV e um sistema de transporte rápido entre o irradiador e o contador. Devido à rapidez com que os resultados são obtidos, podem ser atingidos bons níveis de precisão através da repetição das medidas. Nos sistemas estudados o desvio-padrão por medida varia de 2 a 4% para amostras de alto teor.

No sistema protótipo instalado no I.P.R., em que a normalização das irradiações é feita através de monitores fixos, verifica-se grande influência da estabilidade do fluxo de nêutrons na precisão dos resultados. Essa influência parece ser devida à distribuição espacial do fluxo, uma vez que as variações temporais são levadas em conta no fator de normalização. Entretanto, pode-se chegar a uma reprodutibilidade melhor que 4% em condições altamente desfavoráveis, através de um esquema adequado de operação, em que são feitas irradiações de amostra e padrão alternadamente. Dentro desse esquema um resultado de teor de oxigênio demanda o tempo de operação de 4 minutos. Os monitores para normalização das medidas são utilizados sem necessidade de corte do feixe de deuteronos do acelerador durante os períodos de contagem.

O limite de sensibilidade desse sistema é melhor que 0.2 mg de oxigênio (para esse valor, uma determinação pode ser feita com 50% de erro). Por comparação com medidas realizadas no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (França), em cujo sistema as atividades obtidas são cerca de 50 vezes maiores, observa-se a grande influência da geometria de irradiação das amostras (a forma destas e sua situação em relação ao alvo do acelerador no momento de irradiação) na sensibilidade do método. Tal diferença de sensibilidade faz com que um dispositivo de irradiação e transporte do tipo de Grenoble seja aconselhável se houver demanda de análises para baixos teores de oxigênio. Entretanto, se o interesse se concentra em teores acima de 5mg, um dispositivo mais simples como o do IPR proporciona resultados satisfatórios. Neste último caso parecem interessantes os sistemas de transporte duplo com rotação da amostra e do padrão (Refs. | L1 | e | P3 |), que devem apresentar melhor reprodutibilidade. Em função da demanda futura de análises

e da necessidade de um serviço de rotina, os dispositivos de transporte, posicionamento e normalização deverão ser modificados no IPR, visando uma melhoria de reprodutibilidade e sensibilidade, além de maior automatização na obtenção dos resultados.

Uma vantagem do método jaz no grande poder de penetração das radiações utilizadas (nêutrons de 14 MeV e gamas de 6 MeV, com alcances efetivos superiores a 30 cm). Isto torna possível sua aplicação a materiais não homogêneos (como minerais) eliminando efeitos granulométricos ou superficiais sem requerer preparo químico ou físico das amostras - sendo portanto o processo adaptável à análise contínua, ou em grandes volumes, de materiais oxigenados.

7. BIBLIOGRAFIA

- | A1 | - AJZENBERG - SELOVE, F. and LAURITSEN, T. - Energy Levels of Light Nuclei - In LANDOLT - BORNSTEIN - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - Berlin, Springer, 1961 Vol. 1.
- | A2 | - AJZENBERG - SELOVE, F. and LAURITSEN, T. - Energy Levels of Light Nuclei (VII) - A = 11-12 - Nuclear Physics - A-114(1) : 1-142, 1968.
- | A3 | - AUBOIN, G.; GUAZZONI, P.; LAVERLOCHERE, J. - Utilization de Neutrons[©] de 14 MeV en Analyse par Activation - Experiences Réalisées au C.E.N.G. - Saclay, Commissariat à l'Energie Atomique, 1963 [CEA nº 2358]
- | A4 | - ANDRADE, V.M. - Comparação entre o Cobre e o Oxigênio como Monitores de Fluxo de Neutrons de 14 MeV em Análise por Ativação de Oxigênio - Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968 [DR-13].
- | A5 | - ACCELERATOR Targets Designed for the Production of Neutrons - Proceedings of the Meeting Held at Liège (Belgium) on February 17-18,

1964 - Bruxelles, EURATOM, 1964 [EUR 1815.e].

- | A6 | - ANDERS, O.U. and BRIDEN, D.W. - A Rapid, Non-Destructive Method of Precision Oxygen Analysis by Neutron Activation - Analytical Chemistry, 36(2) : 287-91, Feb. 1964.

- | B1 | - BROWNLEE, K.A. - Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering - New York, Wiley, 1965.

- | C1 | - CASE, K.M.; DE HOFFMAN, F. PLACZEK, G. - Introduction to the Theory of Neutron Diffusion - Los Alamos Scientific Laboratory, 1953.

- | E1 | - EVANS, R.D. - The Atomic Nucleus - New York, Mc Graw-Hill, 1955.

- | E2 | - ENGELMANN, C. - Emploi de particules autres que les neutrons en analyse par activation - Saclay, Commissariat à l'Énergie Nucléaire, 1964 [CEA - R2559]

- | E3 | - ETHERINGTON, H - Nuclear Engineering Handbook - N.York, Mc Graw-Hill, 1958.

- | F1 | - FRIEDLANDER, G. and KENNEDY, J.W. - Nuclear and Radiochemistry - New York, Wiley, 1955. ©

- | F2 | - FEU ALVIM, C.A. - Processo de detecção de neutrons de 14 MeV - Tese - Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1970

- | G1 | - GILMORE, J.T. and HULL, D.E. - Neutron Flux Monitoring for Activation Analysis of Oxygen - Analytical Chemistry, 35 (11) : 1623-25, Oct. 1963

- | G2 | - GIJBELS, R. ; SPEECKE, A.; HOSTE, J. - An Oxygen Standard for the Determination of Oxygen in Steel by 14 - MeV Neutron Activation Analysis - Analytica Chimica Acta , 43 : 183-98, 1968.

- | G3 | - GILAT, J. and GURFINKEL, Y. - Self-Shielding in Activation Analysis - Nucleonics, 21 (8) : 143-4, aug.1963.
- | H1 | - HOSTE, J.; DE SOETE, D.; SPEECKE, A. - The Determination of Oxygen in Metals by 14 MeV Neutron Activation Analysis-Bruxelles, EURATOM, 1967 [EUR 3565 e]
- | H2 | - HEATH, R.L. - Scintillation Spectrometry, Gamma-Ray Spectrum Catalogue Philips Petroleum Company - US. A.E.C., 1964 [IDO - 16880-1]
- | H3 | - HEATH, R.L. - Appendix to the Texas Convention on the Measurement of 14 MeV Neutron Fluxes from Accelerators - Proceedings of Int. Conf. "Modern Trends in Activation Analysis" - College Station, Texas, Act. Anal. Research Laboratory, 1965.
- | H4 | - HUBBEL, L. - Photon Cross sections, Attenuation Coefficients, and Energy Absorption Coefficients from 10 KeV to 100 GeV - Washington, National Bureau of standards, 1969.
- | H5 | - HORTA, J.A.L. e GOMES, H. - Programa para análise da desintegração radioativa - Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968 [SAI-6]
- | I1 | - IDDINGS, F.A. - Liquid and Plastic Scintillation Counting for Oxygen by Neutron Activation Analysis - Proceedings of Int. Conf. "Modern Trends in Activation Analysis" - College Station, Texas, Act. Anal. Research Laboratory, 1965.
- | J1 | - JUNOD, E. - E'tudes d'Analyse par Activation - Le Comptage des Radionucléides de Périodes Courtes - Vol. I (parties A et B) Saclay, Commissariat à l'Energie Atomique, 1966 [CEA-R2980],
- | L1 | - LUNDGREN, F.A. and NARGOLWALLA, S.S. - Use of a Dual Sample Biaxial Rotating Assembly with a Pneumatic Tube Transfer System for High

Precision 14 Mev Neutron Activation Analysis, Analytical Chemistry 40 (4): 672 - 77, 1968

- | L2 | - LUTZ, G. J. - 14 Mev Neutron Generators in Activation Analysis - A Bibliography - Washington, National Bureau of Standards, 1970.
- | M1 | - MOTT, W. E. and ORANGE, J. M. - Precision Analysis with 14 Mev Neutrons-Proceedings of 1965 Int. Conf. "Modern Trends in Activation Analysis" College Station, Texas, Act. Anal. Research Laboratory, 1965.
- | M2 | - MORGAN, J. W. and EHMAN, W. D. - Precise Determination of Oxygen and Silicon in Chondritic Meteorites by 14 Mev Neutron Activation with a single Transfer Tube - Analytica Chimica Acta, 49 (2) : 287-99, 1970.
- | M3 | - MOORE, R. H. - On the meaning and use of chi-square in curve fitting-Applications of Computers to Nuclear and Radiochemistry, Proceedings of a symposium - Oak Ridge, O.R.N.L., 1962 [NAS - NS 3107]
- | M4 | - MENDONÇA DE LIMA, J. - Perturbações do fluxo térmico na mesa giratória do Reator Triga IPR - R1 devido a absorvedores de Bromo - Tese Belo Horizonte, I.P.R. , 1970. ⑥
- | M5 | - MATHUR, S. C. and OLDHAM, G. -Interferences Encountered in 14 Mev Activation Analysis - Nuclear Energy, 136 - 41, sept. oct. 1967.
- | N1 | - NEUERT, H. and POLLEHN, H. - Tables of Cross-Sections in the 14-15 Mev Range - Bruxelles, EURATOM, 1963 [EUR - 1815]
- | N2 | - NARGOLWALLA, S. S.; CRAMBES , M. R.; DE VOE, J. R. - A Technique for the Evaluation of Systematic Errors in the Activation Analysis for Oxygen with 14 Mev Neutrons - Analytical Chemistry, 40 (4) :

666-71, April 1968.

- | N3 | - NARGOLWALLA, S. S.; CRAMBES, M.R.; SUDDUETH, J.E. - Photon Self Absorption Corrections for the Minimization of Systematic Errors in 14 Mev Neutron Activation Analysis - Analytica Chimica Acta, 49 : 425 - 36, march 1970

- | P1 | - PERRY, K.; AUDE, G.; LAVERLOCHERE, J. - Improvement of the Sensivity in the 14 Mev Neutron Activation Analysis - Symposium of Trace Characterization - Chemistry and Physics - Paper 54 - Washington , Nat. Bur. of Standards, oct. 1966.

- | P2 | - PRUD'HOMME, J. T. - Texas Nuclear Neutron Generators - Austin, Texas Texas Nuclear Corporation, 1964.

- | P3 | - PASZTOR, L.C. and WOOD, D. E - A Comparison of Neutron Activation Analysis and Hot Extraction Analysis of the Oxygen Content of Steel Talanta, 13 : 389 - 401, 1966.

- | S1 | - STOLL, N.; WAGNER, A.; GOEDERT, L. - Investigations of the Industrial Application Possibilities of Activation Analysis for the Determination of Oxygen and eventually Nitrogen and Hydrogen in Steel - Vols. I, II, e II - Bruxelles, EURATOM, 1966 [EUR 3161F]. ©

- | T1 | - TAKADA, K.; FUJII, I.; ISHIHARA, M.; MUTO, H. - Determination of Oxygen in Aluminum Electrolytic Baths by a Fast - Neutron Activation Method - Analytica Chimica Acta, 55 : 19-27, 1971.

- | V1 | - VERNIN, E. et PERDIJON, J. - Conditions Optimales de Fonctionnement du Générateur de Neutrons - Vol II - Bruxelles. EURATOM, 1967 [EUR - 3210 - f].

- | V2 | - VAN WYK, J.M. ; CUYPERS, M.Y.; FITE, L.E.; WAINERDI, R.E. - A Study of the Macroscopic Distribution of Oxygen in a Steel Rod by Neutron Activat-

ion and Vacuum Fusion Analysis - Analyst, 91 : 316-23, may 1966.

- | W1 | - WOOD, D.E. - Boron Interference in Fast Neutron Activation Analysis of Oxygen - Colorado, Kaman Nuclear, 1965.
- | Z1 | - ZOLLER, L.K. - Fast Neutron Removal Cross - Sections - Nucleonics, 22 (8) : 128-9, aug. 1964.

APENDICE

```
A22 = A22 + E1(K)*E1(K)/Y(K)
A23 = A23 + E1(K)/Y(K)
100 B2 = B2 + E1(K)
```

C

```
D = A11*A22*A33 + 2.*A13*A12*A23 - A13*A22*A13 - A11*A23*A23
1 - A12*A12*A33
D1 = B1*A22*A33 + A12*A23*B3 + A13*B2*A23 - A13*A22*B3 - B1*A23*
1A23 - A12*B2*A33
D2 = A11*B2*A33 + B1*A23*A13 + A13*A12*B3 - A13*A13*B2 - A11*A23*B
1 - B1*A12*A33
D3 = A11*A22*B3 + A12*B2*A13 + B1*A12*A23 - B1*A22*A13 - A11*B2*A2
1 - A12*A12*B3
ALFA1 = D1/D
ALFA2 = D2/D
ALFA3 = D3/D
S2 = 0
DO 110 K =1,N3
110 S2 = S2 +(Y(K) - ALFA1*E(K) - ALFA2*E1(K) - ALFA3 )**2/Y(K)
S2 = S2/(N3 - 3)
WRITE(3,115) ALFA1,ALFA2,ALFA3,S2
115 FORMAT(//10X, ' ALFA1 = ',E15.5,5X 'ALFA2 = ',E15.5,5X 'ALFA3 = ',
1E15.5,5X 'S2 = ',E15.5)
GO TO 140
```

C

C

C

CASO EM QUE NAO HA INTERFERENCIA

```
120 D = A11*A33 - A13*A13
ALFA1 = (B1*A33 - B3*A13)/D
ALFA2 = (A11*B3 - A13*B1)/D
S2 = 0.
DO130 K =1,N3
130 S2 = S2 + (Y(K) - ALFA1*E(K) - ALFA2)**2/Y(K)
S2 = S2/(N3 - 2)
WRITE(3,135) ALFA1,ALFA2,S2
135 FORMAT( //10X 'ALFA1 = ',E15.5,5X 'ALFA2 = ',E15.5,5X, 'S2 =①'
1 ,E15.5//)
140 A = ALFA1*FD/FN
WRITE(3,150) A
150 FORMAT(//10X ' ATIVIDADE NORMALIZADA =',E15.5 )
GO TO 3
160 CALL EXIT
END
```

APENDICE

```
C
C   PROGRAMA PARA ANALISE DE OXIGENIO                               J. H. L. HORTA
C
DIMENSION PHI(100),Y(100),T(100),E(100),EI(100)
3  READ(1,5) N1,N2,N3,IB
5  FORMAT(5I10)
   IF(N1)160,160,10
10  READ(1,15) TETA,DEL
15  FORMAT(2F10.0)
   IF(IB)20,20,30
20  WRITE(3,25)N1,N2,N3,TETA, DEL
25  FORMAT(1H1,10X'ANALISE DE OXIGENIO ---- CASO SEM INTERFERENCIA'
1  ,//// , 10X, 'N1 = ',I3,5X, ' N2 = ',I3,5X, ' N3 = ',I3,5X, //
210X 'TETA = ',F10.4,5X, ' DELTA = ',F6.2, // )
   GO TO 40
30  WRITE(3,35)N1,N2,N3,TETA, DEL
35  FORMAT(1H1,10X'ANALISE DE OXIGENIO -- CASO COM INTERFERENCIA'
1  ,//// , 10X, 'N1 = ',I3,5X, ' N2 = ',I3,5X, ' N3 = ',I3,5X, //
210X 'TETA = ',F10.4,5X, ' DELTA = ',F6.2, // )
40  READ(1,45)(PHI(I),I = 1,N1)
   READ(1,45)(Y(I), I = 1,N3)
45  FORMAT( 8F10.0)
   WRITE(3,50) (PHI(I),I = 1,N1)
50  FORMAT(10X' CONTAGENS DO FLUXO DE NEUTRONS '// (5X,5F10.0))
   WRITE(3,55) (Y(I),I = 1,N3)
55  FORMAT( // 10X, ' CONTAGENS DO NITROGENIO 16'//(5X,5F10.0))
   C1 = 0.096*DEL
   FN = 0.
   DO 60 I = 1,N1
60  FN = FN + PHI(I)*EXP(C1*I)
   FN = EXP(-C1*N1)*FN
   FD = EXP(C1*N2)
   A11 = 0.
   A13 = 0.
   A33 = 0.
   B1 = 0.
   DO 80 K = 1,N3
   T(K) = (K - 1)*DEL + TETA
   E(K) = EXP(-0.096*T(K))
   A11 = A11 + E(K)*E(K)/Y(K)
   A13 = A13 + E(K)/Y(K)
   A33 = A33 + 1./Y(K)
80  B1 = B1 + E(K)
   B3 = N3
   IF(IB)120,120,90
C   CASO EM QUE HA INTERFERENCIA
90  A12 = 0.
   A12 = 0.
   A22 = 0.
   A23 = 0.
   B2 = 0.
   DO 100 K = 1,N3
   EI(K) = EXP(-0.051*T(K))
   A12 = A12 + EI(K)*E(K)/Y(K)
```