

APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
À DOSAGEM DE URÂNIO E
ELEMENTOS ASSOCIADOS

Eng^o Clécio Campi Murta

Trabalho apresentado à
Universidade Federal de Minas Gerais
como Tese de Mestrado em Ciências e Técnicas
Nucleares

1970

ÍNDICE

1 - Introdução	4
2 - Métodos gerais de análise de urânio	8
3 - Espectrografia por fluorescência de raios-X ...	13
3.1 - Raios-X	13
3.1.1 - Natureza	13
3.1.2 - Produção	13
3.1.3 - Absorção	16
3.1.4 - Difração	17
3.1.5 - Detecção	18
3.2 - Descrição do método	19
3.3 - Descrição do equipamento e seu uso	22
3.3.1 - Fonte estabilizada	22
3.3.2 - Excitação	22
3.3.3 - Amostra	25
3.3.4 - Colimação	27
3.3.5 - Dispersão	28
3.3.6 - Detecção	29
3.3.7 - Eletrônica	31
3.3.8 - Registro	31
3.3.9 - Contagem	31
4 - Análise quantitativa por fluorescência de raios-X e resultados	32
4.1 - Método de comparação com padrões	33
4.2 - Método do sistema de equações	35
4.3 - Método de agrupamento de amostras semelhan- tes	37
4.4 - Método de acréscimos	40
4.5 - Método de diluições	43
5 - Conclusões	57
6 - Referências	59

SINOPSE

A utilização dos métodos de raios-X na análise de urânio e elementos associados é apresentado, sob o ponto de vista geral dos minérios do Brasil e com ênfase especial nos de Araxá.

Descrevem-se os métodos quantitativos de raios-X e confrontam-se com outros tipos de análise.

A análise por fluorescência de raios-X mostrou-se extremamente útil em casos de elevado número de amostras, com vários elementos de interesse.

1 - INTRODUÇÃO

Dentre os métodos analíticos instrumentais vem ultimamente se destacando com firmeza a espectrografia por fluorescência de raios-X. Este fato se deve, em parte, aos desenvolvimentos relativamente recentes de técnicas experimentais ligadas a contadores e a circuitos eletrônicos. Seu sucesso é justificado por suas principais características: é um método analítico não destrutivo, rápido, sensível, de boa reprodutibilidade e de fácil manuseio. São inúmeras as suas aplicações nos mais diversos campos de interesse, sendo freqüente o seu uso adaptado ao ritmo de rotina, como por exemplo na análise de minérios e seus concentrados (16,18,22) no controle de ensaios químicos, no controle de qualidade de produtos siderúrgicos e de metais não ferrosos e ainda nas mais diversas atividades industriais e de pesquisa.

A espectrografia de emissão de raios-X é utilizada para resolver problemas analíticos de caráter geral (3). Muitas vezes, em razão de diversas circunstâncias, não se podem empregar outras técnicas analíticas instrumentais. Certos elementos, devido às características estruturais de seus átomos, apresentam tal complexidade química que se torna difícil e laboriosa a sua determinação por outros processos analíticos convencionais.

Exemplos são encontrados, na indústria nuclear (19), para certos elementos, tais como o zircônio, o háfnio, o nióbio, o tântalo, as terras raras, o tório, o urânio, o plutônio, etc. A espectrometria de raios-X constitui uma técnica analítica de primeira linha para resolver, além dos problemas analíticos dos elementos já citados, também para os demais, com exceção de alguns elementos leves, de números atômicos inferiores a 10 (24).

O interêsse do zircônio para a indústria nuclear se prende à sua fraca absorção de nêutrons, aliada às suas boas propriedades estruturais e térmicas, o que torna um dos elementos mais impregnados na confecção das capas de elementos combustíveis para reatores nucleares. Mas a grande afinidade química entre o zircônio e o háfnio faz com que estes elementos se apresentem normalmente juntos. Como o Hf tem um poder absorvedor de nêutrons grande, sua presença no reator só é tolerada em teores muito baixos, menores que 100 ppm. Qualquer método de separação ou de análise do Hf no Zr, que dependa de processamento químico, é de difícil execução. A fluorescência de raios X vem tornar possível a análise do sistema Zr-Hf, apesar deste ser um dos seus mais difíceis problemas analíticos.

O nióbio e o tântalo constituem outro par de elementos que apresentam grande afinidade química e que comumente ocorrem juntos na natureza. Têm ambos propriedades que tornam o seu uso adequado em reatores, como materiais estruturais, devido à grande refratariedade química que apresentam, como também pelas suas boas características como elemento de liga, principalmente em aços. A dosagem de Nb e Ta em minérios é facilmente realizada por espectrometria de raios X.

O tório não é, como o urânio (U^{235}), um elemento físsil, porém é "fértil", isto é, sob ação de um fluxo de nêutrons, ele se transforma em U^{233} que, do mesmo modo que o U^{235} , pode ser usado na geração da energia nuclear (6). O tório pode ser considerado como um dos mais abundantes recursos potenciais de combustível nuclear, apesar de ainda hoje existirem certas dificuldades técnicas para este uso, mas que poderão em breve ser superadas.

Apesar de mais abundante que urânio na crosta da terra, ele se acha mais disseminado (5). Nas ocorrências de concen

trações exploráveis economicamente ele se apresenta principalmente na monazita, que é um fosfato de terras raras, contendo tório em proporções muito variadas, inferiores a 10%, substituindo o cério e o lantânio. As ocorrências de tório no Brasil são muito mais freqüentes que as de urânio, fator êste que aumenta a importância de seu estudo.

A análise dos minérios de Th por via química apresenta dificuldades na separação dos elementos que sempre o acompanham, como Ce, La, Nd, Nb, Ta, Y, Ti e Zr. Pode-se afirmar que a espectrometria de raios-X constitui o processo mais simples e mais rápido para a análise do tório em seus minérios e respectivos concentrados, em uma extensa gama de concentrações e com boa precisão. A sensibilidade do processo vai a valores inferiores a 50 ppm.

O urânio ocorre na natureza principalmente de três maneiras bem características (5):

I - A maior parte dos depósitos de urânio economicamente exploráveis são do tipo em que êste elemento é o único de interesse econômico, algumas vezes tendo o vanádio como sub-produto.

Os problemas de análise de urânio em minérios dêste tipo são os mais simples, pois é possível o uso de contadores que medem a radioatividade natural do urânio, quando não houver o perigo de interferências de outros elementos. É possível, com a radiometria, executar a perfilagem de um furo de sonda. Os resultados obtidos dão, em geral, as informações necessárias ao estudo da ocorrência.

II - São muito freqüentes os depósitos minerais em que o urânio se apresenta como um sub-produto ou co-produto de outras mineralizações de tipo relativamente simples, como U-Au, U-Cu, U-P, U-Th etc.

Os problemas analíticos neste caso se tornam mais complexos, devendo ser medidas as presenças de dois ou mais elementos em teores variados.

III- Depósitos de mineralizações complexas, nos quais o urânio é um dos elementos constitutivos.

É o caso que oferece maiores dificuldades ao estudo, pois as análises das amostras não podem se restringir ao urânio, devendo também medir os teores dos principais elementos presentes, visando o melhor conhecimento do material para posterior aproveitamento econômico. Para este tipo de problema a espectrografia de raios-X se destaca como o melhor sistema de análise, tornando-se mesmo indispensável para um estudo eficiente do depósito. A dosagem dos principais elementos constitutivos, neste caso, visam também melhorar a precisão das medidas dos teores de urânio pela correção dos erros provocados pela influência dos outros elementos da matriz.

O equipamento usado para análise por fluorescência de raios-X conta também com recursos para a execução de análises difratométricas, que levam a um conhecimento da composição mineralógica do material estudado. É um complemento útil, tanto em estudos mineralógicos, como cristalográficos em geral e de interesse da metalurgia (1,2,3,4,11,14,20).

Os métodos de raios-X são os únicos que servem ao estudo das três categorias de ocorrências de urânio. Seu uso no

contrôle das fases de tratamento químico visando o aproveitamento do minério tem provado ser de inestimável valor (11, 17, 18, 22).

2 - MÉTODOS GERAIS DE ANÁLISE DE URÂNIO (7, 8, 9, 10, 25)

A dosagem do urânio pode ser conseguida por: gravimetria, volumetria, espectrometria de absorção, fluorimetria, radiometria, neutron-ativação, coulometria, amperometria, polarografia, espectrometria de emissão, espectrometria por fluorescência de raios-X. A escolha do método depende, em cada caso particular, da quantidade de urânio presente na amostra a analisar e ainda da quantidade, bem como da natureza das substâncias que o acompanham. A tabela I situa os dados do problema para algumas atividades que necessitam da dosagem de urânio.

contrôle das fases de tratamento químico visando o aproveitamento do minério tem provado ser de inestimável valor (11, 17, 18, 22).

2 - MÉTODOS GERAIS DE ANÁLISE DE URÂNIO (7, 8, 9, 10, 25)

A dosagem do urânio pode ser conseguida por: gravimetria, volumetria, espectrometria de absorção, fluorimetria, radiometria, neutron-ativação, coulometria, amperometria, polarografia, espectrometria de emissão, espectrometria por fluorescência de raios-X. A escolha do método depende, em cada caso particular, da quantidade de urânio presente na amostra a analisar e ainda da quantidade, bem como da natureza das substâncias que o acompanham. A tabela I situa os dados do problema para algumas atividades que necessitam da dosagem de urânio.

TABELA-I

Ramo de Atividade	Concentração de U, na amostra	Quantidade Total de U	Exigências
Prospecção	água: 10 µg/l solução: µg/g	10 ⁻² a 1 g	Precisão Rapidez Simplicidade
Geoquímica		10 ⁻¹ a 10 µg	
Pesquisa física	-	10 ⁻² µg a 1 g	Precisão muito grande
Extr. de minério	100ppm a 10%	1 mg a 1 g	Rotina Presença de grande número de outros elementos
Conc. de minério	1 mg/l a 500g/l	1 mg a 1 g	
Obt. do metal	10ppm a 100 %	10µg a 1 g	
Purif. de U	100µ g/l a 500g/l	10 ⁻² µg a 1 g	Precisão
Estudos metalúrgicos	1 ppm a 100%	1µg a 1 g	Precisão

Na figura 2.1 seguinte os domínios de aplicação dos principais métodos de determinação do urânio são comparados.

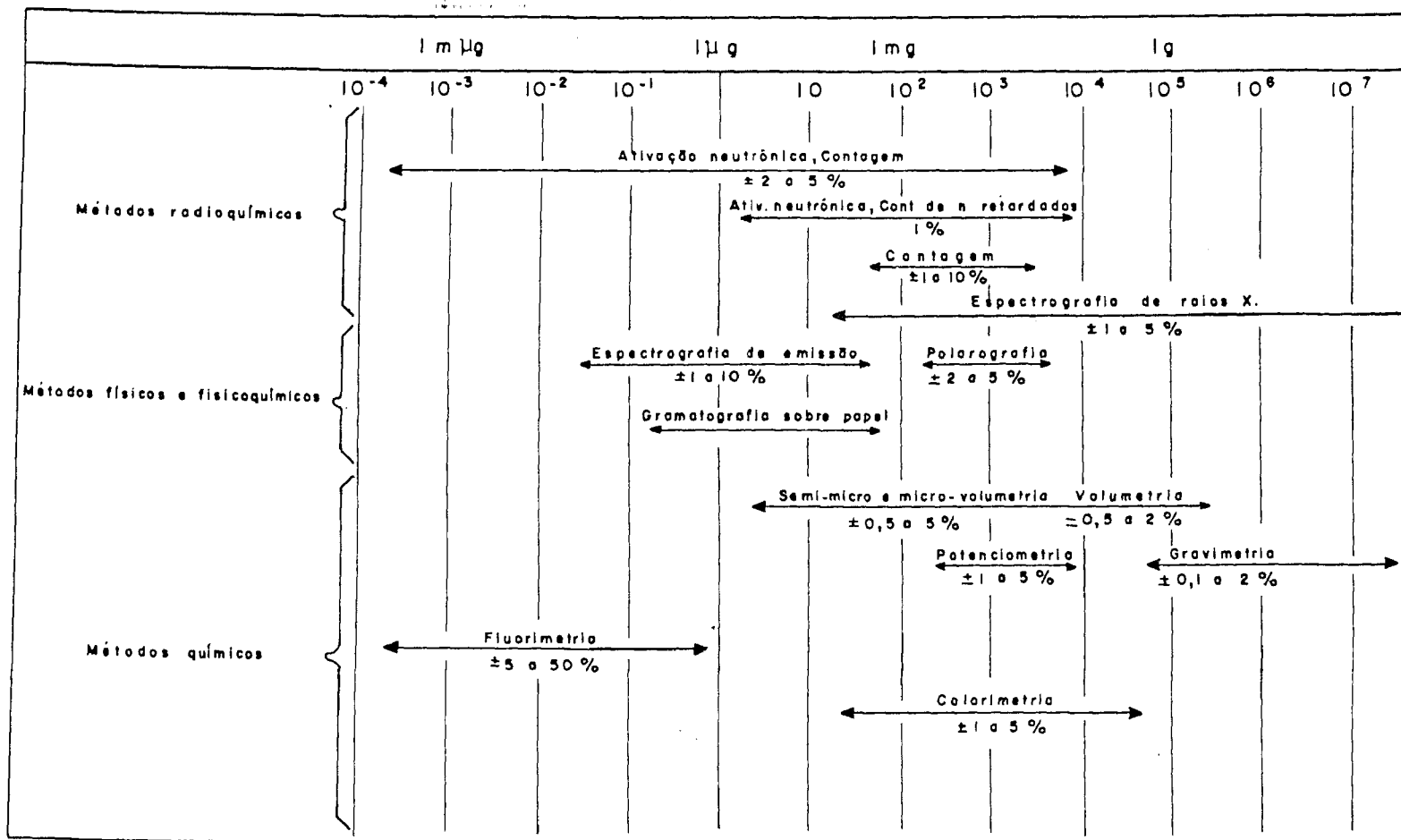


Fig. 2.1 - Comparação entre vários métodos analíticos

Dentre os métodos químicos, a gravimetria se destaca por ser o único método absoluto de análise. Após uma seqüência de operações, envolvendo reações químicas e processos físicos, é isolado um composto do elemento e este é então pesado. É um método trabalhoso, demorado e exige pessoal altamente especializado.

Os outros métodos químicos se valem de alguma propriedade específica de um dos compostos de urânio e procuram isolar este composto, procedendo à comparação com padrões. Exigem toda elaboração química mais ou menos complexa. Esta restrição se estende também à maioria dos outros métodos analíticos. Nesta categoria se destaca o método de "fosfato-vanadato" (9) que se presta à análise de minérios pobres de urânio, tendo sido muito usado pelo I.P.R. em análises de material granítico uranífero de Belo Vale. Suas principais vantagens são: simplicidade, possibilidade de colocá-lo em rotina, não requerer aparelhagem especial, dose desde 100ppm de U_3O_8 . Suas deficiências se prendem ao fato de ser necessária a abertura completa da amostra e dissolução do urânio, sendo ainda crítica a operação da "viragem".

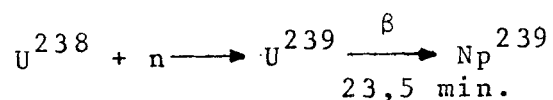
A fluorimetria (25) é baseada na medida da intensidade da fluorescência, entre 3.400 e 3.600 $\overset{0}{\text{Å}}$, excitada por ultravioleta. É muito sensível, chegando a detetar 10^{-10} g de urânio. Apresenta dificuldades no preparo das amostras, que exige fusões a altas temperaturas e também cuidados especiais para se obter reprodutibilidade. É um método muito usado.

A radiometria (25), isto é, a detecção das radiações naturais do urânio, é um método que pode ser aplicado com equipamento simples, de campo, sendo usado em condições especiais. Não é seletivo, sofrendo interferências de outras fontes de radiação, principalmente minerais de tório. Sua sen-

sibilidade é reduzida e demanda tempo de medida excessivamente longo.

A espectrometria de emissão (25) não é muito usada para análise de urânio, devido à complexidade do espectro deste elemento e à fraca intensidade de suas raias, sendo difícil a escolha de uma boa raia analítica.

A ativação neutrônica (25), baseada nas reações:



difere das análises químicas convencionais por basear-se nas propriedades do núcleo atômico e não no comportamento dos elétrons exteriores. É medida a intensidade da radiação γ de 0,278 MeV do netúnio. Exige abertura da amostra e separação de elementos interferentes, principalmente terras raras. É suscetível de ser colocado em rotina, sendo capaz de detetar até 10 μg de urânio.

A ativação neutrônica e medida dos neutrons retardados (10), técnica desenvolvida e aplicada com sucesso no I.P.R., é a que, sem dúvida, possui as melhores qualidades: ausência quase total de manipulação da amostra, bastando que caiba nos tubos comuns de polietileno usados como invólucros para irradiação. O resultado é dado diretamente em conteúdo (massa) de urânio. Assim, para se obter a porcentagem, basta apenas uma pesada. Apresenta sensibilidade para dosagem de urânio até 1 μg . É extremamente linear até 10^4 μg . É isento de interferência de matriz. A precisão é somente limitada pela estabilidade do fluxo do reator (cerca de 1%). O tempo de análise é de 2 minutos por amostra. O ensaio é não destrutivo e se presta muito bem à automatização.

Os dois métodos de ativação neutrônicos ficam na dependência de se dispor de um fluxo de neutrons adequado, como o que se obtém em reatores nucleares.

3 - ESPECTROGRAFIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

3.1 - Raios-X (1,2,3,4,6,8,11)

3.1.1 - Natureza

Os raios-X são radiações eletromagnéticas, semelhantes à luz visível, caracterizadas por comprimentos de onda que variam desde $0,1 \text{ \AA}$ até 200 \AA . Como parte do espectro geral das radiações eletromagnéticas, os raios-X ocupam uma larga faixa, confundindo-se com o ultra-violeta mais curto e com os raios γ de maiores comprimentos de onda. Eles se manifestam, ora sob um aspecto ondulatório, ora corpuscular. Como ondas, são caracterizados pela sua frequência ν ou pelo seu comprimento de onda λ . Sob o aspecto corpuscular eles são representados como um fluxo de fótons de energia $h \nu$.

3.1.2 - Produção

Os raios-X são gerados, principalmente de duas maneiras: pelo freiamento de elétrons ou por absorção de fótons.

I - Pelo freiamento de elétrons que foram acelerados em um campo elétrico.

É o que se consegue em um tubo de raios-X constituído de um tubo de vidro com um vácuo melhor que 10^{-5} mm Hg. Um filamento, no qual se aplica uma tensão de cerca de 10 V, gera elétrons por emissão termo-iônica. É aplicada uma diferen

Se a energia em jôgo for suficiente, aparecerão, além das radiações do espectro contínuo, em comprimentos de onda bem definidos, raios-X de intensidades muito elevadas. Cada elemento do alvo apresentará picos, sempre nos mesmos comprimentos de onda, constituindo o "espectro característico" do elemento.

O espectro característico é emitido por átomos que voltam ao estado fundamental após uma ionização, qualquer que seja a causa desta ionização. Um átomo, estando em seu estado fundamental, pode ser excitado. Se a energia for suficiente, perde um elétron de seu nível energético K. Diz-se que o átomo ficou no estado K. Análogamente, em relação a L, M, etc. A energia de um átomo no estado K é maior que nos estados anteriores L, M etc. Um elétron de um outro nível energético, L por exemplo, pode vir a ocupar a vaga do nível K. O átomo passa do estado K ao estado L. A diferença de energia é emitida pelo átomo em forma de radiação K.

Como várias transições são possíveis, com diferentes probabilidades de ocorrerem, o átomo emitirá um espectro de raios-X com comprimentos de onda e intensidades bem definidas, que pode caracterizar o átomo emissor. A presença das respectivas raias, em um espectro complexo, proveniente de uma amostra irradiada, indica a presença do elemento.

II - Por absorção de fótons

Este mesmo espectro característico pode ser excitado por um feixe de raios-X primários que incide sobre a amostra. A interação dos raios-X sobre a matéria pode se dar de dois modos, segundo haja ou não desaparecimento do fóton incidente: se o fóton incidente sofre uma colisão com os elétrons, ele será desviado de sua trajetória, resultando dois casos:

se a colisão for elástica, sem perda de energia, haverá uma difusão coerente; se a colisão for inelástica, com perda de energia, haverá uma difusão incoerente, ou efeito Compton, sofrendo o fóton aumento de comprimento de onda. Se o fóton incidente desaparece, há o "efeito foto-elétrico" em que o fóton cede toda sua energia para liberar um elétron de um nível energético qualquer do átomo, deixando-o excitado em algum estado K, L, M etc. Este fato se dá somente quando a energia da radiação primária for superior às energias de ligação dos elétrons em seus respectivos níveis. A radiação secundária assim originada é a mesma radiação característica, gozando da propriedade de não vir superposta a um espectro contínuo.

3.1.3 - Absorção

Quando um feixe de raios-X de intensidade $I_0(\lambda)$ com o comprimento de onda λ incide sobre uma placa de espessura x , em cm, constituída de um material de densidade ρ , vai emergir na outra face da placa um feixe de intensidade $I(\lambda)$ que está relacionada à do feixe incidente por:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \{ - \rho \mu(\lambda) \cdot x \}$$

$\mu(\lambda)$ é o coeficiente de massa de absorção, que depende do comprimento de onda λ e do número atômico A do elemento absorvente. Fazendo variar λ , vê-se que, para raios-X "duros", a absorção é pequena. Aumentando o comprimento de onda, a absorção cresce, segundo uma lei exponencial, até se tornar comparável à energia do nível K. Passado este limite, a energia é insuficiente para perturbar os elétrons do nível K e muito intensa para interagir com os do nível L. O coeficiente de absorção cai bruscamente, dando origem ao "bordo de absorção" K. Continuando a aumentar o comprimento de onda, as

descontinuidades vão, sucessivamente, se repetindo, sempre que a energia da radiação se tornar comparável às energias dos diversos níveis. Assim tem-se as descontinuidades para o nível L, nível M, etc. Este fenômeno explica a forma geral tomada pela curva $\mu(\lambda)$. Conforme o número atômico A do absorvente, a posição e altura dos bordos de absorção variará, bem como o valor de $\mu(\lambda)$.

Quando o material atravessado pelos raios-X é constituído por mais de um elemento, a absorção será a composição ponderada das absorções dos elementos presentes.

3.1.4 - Difração

Um feixe de raios-X, ao interagir com uma estrutura cristalina, sofre difração.

A energia do feixe incidente se distribui em várias frações:

- a) - Calor - Uma pequena fração se degrada em energia térmica.
- b) - Fluorescência - São induzidas radiações secundárias características.
- c) - Elétrons - São ejetados como fotoelétrons.
- d) - Radiação difusa - Que são de dois tipos: incoerente ou Compton, que tem seu comprimento de onda modificado e coerente, que conserva o comprimento de onda da radiação incidente, difundindo-a em todas as direções.

É esta última que dará origem aos feixes difratados. Os átomos de um plano cristalino recebem a radiação incidente sob certo ângulo e a difundem em todas as direções. Haverá

interferência destrutiva, exceto em certas direções, onde a diferença de caminho ótico for um número inteiro de comprimentos de onda. Contando com a participação de um grande número de planos cristalinos da mesma família, só haverá reforço de intensidade em direções que satisfaçam a "Lei de Bragg":

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Onde:

- n = número inteiro, que dá a ordem de reflexão;
- λ = comprimento de onda da radiação incidente, medida em Å;
- d = distância interplanar, em Å;
- θ = ângulo entre o raio incidente e o plano cristalino.

3.1.5 - Deteção

Os raios-X, apesar de serem da mesma natureza da luz visível, não são percebidos pela vista humana. Para serem detetados são usadas algumas de suas propriedades, como a de velarem filmes fotográficos. Este tipo de deteção é usado em radiografias e em algumas técnicas de difração.

Em espectrografia a propriedade de ionizarem os gases é aproveitada em câmaras de ionização, contadores Geiger e contadores proporcionais. Uma outra propriedade dos raios-X, usada nos cintilômetros, é a de provocarem em alguns cristais uma fluorescência de radiação visível ou ultra-violeta, que é captada por foto-multiplicadoras.

3.2 - Descrição do Método (1,2,3,4,8,11)

O método de análise por espectrografia fluorescente de raios-X se baseia em algumas propriedades dos raios-X que nos permitem realizar uma análise elementar qualitativa e quantitativa.

Os elementos presentes em uma amostra são excitados e passam a emitir, cada um, suas radiações características. O feixe secundário policromático é conduzido por um sistema colimador a um cristal analisador que, por difração, separa as radiações de cada comprimento de onda, segundo um ângulo correspondente. Estas raias, assim separadas, podem ser percebidas por um contador que se desloca, segundo um arco de circunferência, em um movimento coaxial com o do cristal analisador. O cristal gira com velocidade metade daquela do contador afim de que o ângulo de incidência seja sempre igual ao de reflexão. Os sinais recebidos pelo contador são submetidos à elaboração eletrônica, constituída de amplificação, formação e discriminação. Em seguida os sinais vão ter ou a um registrador gráfico onde é obtido o espectro geral da amostra, ou vai a um sistema de contagem para ser medida a intensidade de cada raia.

A análise química por espectrometria de raios-X data dos trabalhos pioneiros de Hevesy e Coster na Alemanha em 1923. Eles usavam filmes fotográficos para registrar o espectro. O método não se tornou popular até que, recentemente, o desenvolvimento de vários tipos de contadores permitiu a medida direta das intensidades, diminuindo o tempo necessário para a análise. O método, apesar de hoje ter atingido um alto grau de perfeição, ainda se encontra em desenvolvimento.

As principais características d'este método analítico podem ser assim resumidas:

- 1 - É um método de análise elementar qualitativo e quantitativo.
- 2 - Independente das ligações químicas entre os elementos e do estado físico da amostra.
- 3 - É um método geral, que se aplica a todos os elementos, a partir do Na ($A = 11$), até os trans-uranianos. Os equipamentos mais modernos já detetam até o N ($A = 7$).
- 4 - Tem um caráter universal, pois aborda todos os elementos de um modo idêntico, fazendo-se apenas variar certos parâmetros de medida bem característicos e sempre os mesmos, como: excitação, dispersão, detecção, etc. Isto significa que o sistema é sempre o mesmo, por exemplo, tanto para o chumbo quanto para o cloro.
- 5 - Abrange todos os domínios de concentração, desde traços, da ordem de algumas partes por milhão, até elementos puros, isto é, concentração de 100%.
- 6 - A precisão da análise, para os maiores constituintes, pode chegar a 1% relativo ou a valores melhores, dependendo principalmente da estatística de contagem.
- 7 - A sensibilidade, isto é, o limite inferior de concentrações que podem ser determinadas, depende da relação "pico/back-ground". Em matrizes leves podem ser conseguidos, por exemplo: 100 ppm de Ca e Ti; 10 ppm de Fe, Cu, Zn; 50 ppm de Rb, Sr, Zr, U, Nb.

- 8 - É um método não destrutivo, o que torna possível fazer referências a amostras já analisadas, sempre que for necessário.
- 9 - A análise é reprodutível em qualquer tempo. Sendo um método comparativo, dependendo da confiança no padrão, pode-se obter uma precisão muito boa.
- 10 - É um método muito rápido, sendo o tempo de análise por elemento variável de 10 segundos a 10 minutos, raramente demandando períodos mais longos.
- 11 - O espectro é simples, com duas ou dez raias, conforme o elemento (raias da série K ou L). É um aspecto importante na análise de materiais complexos, como minerais de terras raras. Oferece também facilidade para se distinguir elementos de difícil separação química, como o Zr e o Hf, o Nb e o Ta.
- 12 - Presta-se muito bem para análises em série, automatizadas. Últimamente está-se difundindo junto à indústria para análises à boca do forno e para matérias primas, oferecendo resultados em poucos segundos.

3.3 - Descrição do Equipamento e seu uso (1,2,3,4,8,11,24)

O Laboratório de Raios-X do I.P.R. conta com um equipamento Philips para difração e espectrografia por fluorescência de raios-X. Seus recursos são os que geralmente se vêem descritos em literatura, prestando-se pois como exemplo geral. A figura I mostra esquematicamente os elementos essenciais que a seguir serão descritos.

3.3.1 - Fonte estabilizada

Consta de recursos para a produção e estabilização de alta tensão retificada, variável de 10 a 50 kV, e corrente do tubo de 6 a 30 mA. Existem também dispositivos de segurança contra variações de energia elétrica, circuito hidráulico de arrefecimento, mecanismo de controle de tempo de exposição etc. Esta mesma unidade básica pode alimentar o sistema de espectrometria ou o sistema de difratometria. A qualidade de regulação tem que ser excelente (da ordem de 0,1%) pois a intensidade da raia varia drasticamente com a tensão de aceleração.

3.3.2 - Excitação

A radiação primária, que vai excitar a radiação fluorescente na amostra, é gerada em um tubo de raios-X especial. Ele produz um intenso feixe, dirigido de baixo para cima, fazendo um pequeno ângulo com a vertical e vai iluminar uma área de aproximadamente 6 cm^2 na face inferior da amostra. O feixe sai do tubo através de uma janela de berílio que, por ser elemento leve, tem baixa absorção, permitindo a passagem de radiações de baixa energia que são as de maior eficiência para excitar os elementos leves. O material da janela deve ser bom condutor térmico para condu-

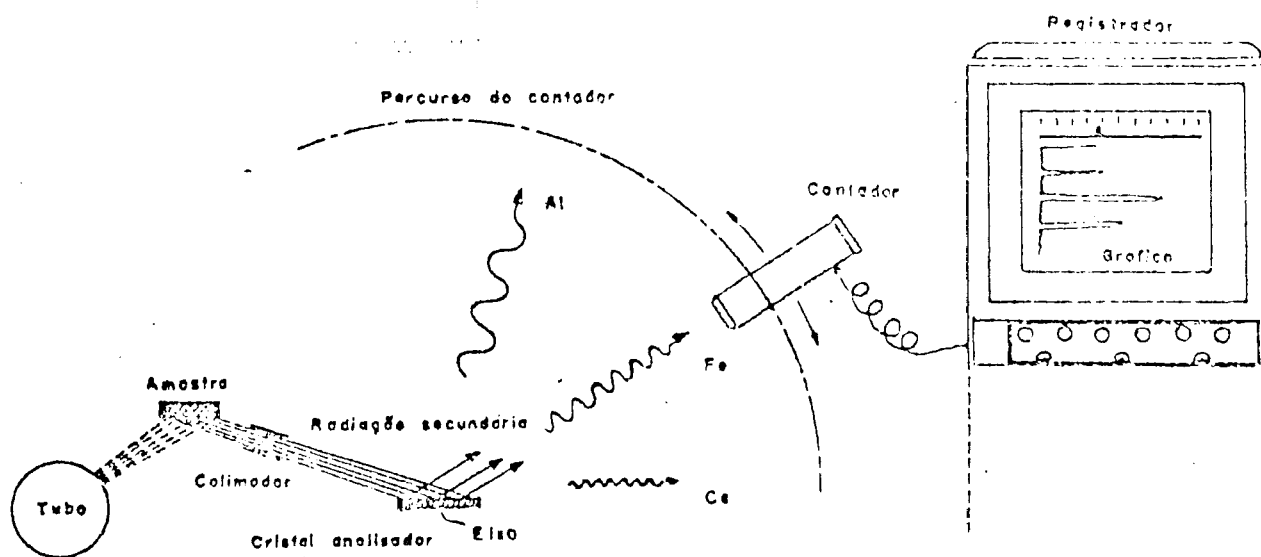


Fig. 3.1. Espectrografia por fluorescência de raios X

zir o calor causado pelos elétrons dissipados pelo anódio e vão incidir na janela.

Os materiais mais comumente usados para anticatódio são tungstênio, ouro, molibdênio e cromo. Devem ser materiais bons condutores térmicos afim de dissipar o calor gerado com o impacto dos elétrons.

O W, sendo elemento pesado, não tem suas raias da série K excitadas com as tensões usuais. Dá um espectro contínuo intenso, além das raias da série L. As da série M são absorvidas pelo material da janela. O tubo de W é o de uso mais geral, devido ao seu bom rendimento em todo o espectro. Seu maior inconveniente é o de apresentar tôdas as raias da série L, que são dispersadas pela amostra, podendo interferir nas raias dos elementos a analisar.

O Au, sendo também um elemento pesado, tem emprêgo semelhante ao do W, substituindo-o em problemas metalúrgicos, onde é freqüente o interêsse na análise do tungstênio, que é um elemento de liga, de uso comum.

O Mo é um elemento de número atômico bem inferior aos do W e do Au. As tensões usuais na espectrometria são suficientes para excitar as raias K do Mo, sendo no entanto as raias L de energias baixas demais para atravessarem a janela do tubo. Conseqüência disto é que o tubo de Mo dá um espectro contínuo, não tão intenso quanto os outros, porém com somente as raias K, dando menor interferência com os elementos a estudar. Uma vantagem adicional do tubo de Mo, se dá para o caso de análise de urânio onde só são excitadas as raias da série L, pois as da série K exigem energias de excitação muito altas. Dentre as raias L, a raia $L \alpha_1$ é a mais intensa e tem um comprimento de onda de $0,915 \text{ \AA}$. O

bordo de absorção correspondente a esta raia é o LIII, cuja energia de excitação corresponde a $0,720 \text{ \AA}$. A probabilidade de que esta transição tenha lugar é muito alta para comprimentos de onda ligeiramente mais curtos que este bordo de absorção. Para tal caso, um tubo de Mo deve ser o preferido, porque a raia $K \alpha$ do Mo tem o comprimento de onda de $0,710 \text{ \AA}$.

O tubo com anódio de Cr se presta melhor para excitar os elementos leves, de números atômicos inferiores ao do Fe, sendo ainda razoavelmente bom para os elementos pesados. Seu espectro contínuo não é tão intenso quanto o do Mo mas suas raias K acham-se mais próximas dos comprimentos de onda correspondentes aos bordos de absorção dos elementos leves.

3.3.3 - Amostra (3,11,17,24)

A amostra a ser analisada deve estar contida dentro de um porta-amostras próprio que a leva, por um dispositivo giratório, à frente do feixe primário do tubo de raios-X. Ela pode estar em pó, no caso mais geral, ou em forma de bloco cilíndrico, no caso de amostras metálicas. Existem porta-amostras especiais de plástico, resistentes a ácidos, próprios para análise de amostras em solução líquida.

O caso mais freqüente é o da amostra se apresentar em pó. Este deve ser da granulometria controlada, em geral abaixo de 325 "meshes", pois a intensidade do feixe secundário é muito influenciada pela granulometria, aumentando com a diminuição do tamanho médio dos grãos, tendendo a um valor limite que, em média, é atingido na referida granulometria abaixo de 325 meshes.

As maneiras típicas de se levar a amostra ao equipamento são:

3.3.3.1 - Em pó fino, uniformemente espalhado sôbre a fôlha de "mylar". É um método simples e rápido, mas a reprodutibilidade depende do operador. Com um operador bem treinado a reprodutibilidade das medidas é comparável à da amostra prensada e a execução das operações é assim muito simplificada.

3.3.3.2 - Por prensagem - Dá reprodutibilidade melhor que com o uso do porta-amostras de "mylar" e evita a absorção que êste provoca nas radiações dos elementos leves. É mais complicada e demanda maior tempo de preparação. Frequentemente se torna necessário adicionar um aglomerante para evitar que a pastilha se desmanche. Uma pressão de 2 a 5 toneladas exercida sôbre a amostra no interior do porta-amostras de 3 cm de diâmetro é suficiente para assegurar uma boa reprodutibilidade. Pressões inferiores tornam a amostra, além de pouco coesa, sensível e pequenas variações de pressão, exigindo contrôle preciso da operação da compactação. Pressões além de 5, até 25 toneladas dão melhores condições de compactação, porém o porta-amostras sofre uma dilatação provocada pela pressão hidrostática da amostra e, ao ser aliviada a pressão, o porta-amostras diminui de diâmetro, por elasticidade, o que provoca o aparecimento de fendas na pastilha que tem a tendência de se separar em três fragmentos lenticulares. É possível evitar êste efeito usando-se um anel de chumbo com 2,7 cm de diâmetro e 2 por 2 cm de seção. A amostra é prensada dentro dêste anel, entre dois discos de aço. O chumbo, sendo plástico, se deforma e não tende a voltar ao diâmetro primitivo, quando a pressão é aliviada. A amostra fica bem compactada, sem trincas e protegida pelo anel de chumbo.

3.3.3.3 - Por fusão - A amostra é aquecida a temperaturas entre 900 e 1400°C, misturada a um fundente como o bórax ou o piro-sulfato de potássio.

Após a fusão, ao solidificar, a amostra toma o aspecto de um disco ou "pérola", oferecendo uma superfície plana, e uma boa homogeneização, como também uma diluição da amostra. Seu uso é bastante incômodo e demorado, sendo freqüente a perda da amostra por acidentes vários.

3.3.4 - Colimação

A radiação fluorescente, emanada da amostra, é conduzida ao cristal analisador através de um sistema de placas paralelas denominadas "fendas de Soller", que condicionam o paralelismo dos raios do feixe. A distância entre as placas, de 160 μ , proporciona boa resolução entre raias próximas, após se difratarem no cristal analisador. Para os elementos leves é usado outro colimador de 480 μ pois nesta região não é mais necessária a resolução, mas é importante o ganho de intensidade. Outro sistema de Soller é usado na frente do contador.

Para análises de elementos leves, assim considerados os de números atômicos entre A=11 (Na) e A=22 (Ti), as raias características têm comprimentos de onda muito grandes, sendo fortemente absorvidas pelo ar no trajeto amostra-cristal-detetor; se estes três componentes estiverem no interior de uma "câmara de vácuo", tornar-se-á possível a análise destes elementos com a mesma facilidade com que o são os elementos mais pesados.

3.3.5 - Dispersão (1,2,3,4,11,24)

A radiação fluorescente emitida pelos diversos átomos da amostra é policromática, contendo os comprimentos de ondas característicos dos elementos excitados. A separação desses comprimentos de onda é conseguida por um "cristal analisador" que difrata o feixe incidente, cada comprimento de onda se desviando de um ângulo característico, segundo a Lei de Bragg.

O cristal analisador é um monocristal talhado paralelamente a uma família de planos cristalinos de alto poder refletor. Ele se situa no eixo de um goniômetro que também suporta o contador. O cristal pode girar com velocidade angular igual à metade da velocidade angular do contador, de modo a que se tenha sempre a melhor condição para a difração ou reflexão seletiva, isto é: igualdade entre os ângulos de incidência e de reflexão.

Há cristais analisadores de vários tipos, que se recomendam diferentemente para grupos de elementos químicos, em função do espaçamento interplanar dos planos que promovem a difração.

Os principais tipos de cristais analisadores em uso são:

- a gipsita (sulfato di-hidratado de cálcio) é específico para análise do Na;
- o A D P (fosfato di-ácido de amônia) é mais empregado para o Mg, sendo ainda bom para Al e Si;
- o E D D T (di-tartarato de etileno di-amina) de uso corrente para os elementos leves do Al ao Ti;

- o P E (penta eritritol) tem o mesmo alcance que o E D D T, servindo-se bem para os elementos do Al ao Ti porém com um rendimento muito superior. É o mais usado para elementos leves, sob vácuo;
- o Quartzo (SiO_2) é de uso amplo, utilizável desde o S até os trans-uranianos;
- o LiF (fluoreto de lítio) é usado para todos os elementos, a partir do Ti. Oferece um rendimento bem superior ao do quartzo, além de um poder de resolução duas vezes melhor. É o cristal de uso mais geral;
- o Topázio (fluo-silicato de alumínio), graças ao pequeno espaçamento da família de planos usada é o cristal que atinge a mais alta resolução. Oferece, porém baixo rendimento, cinco vezes inferior ao do LiF, o que é atenuado por oferecer uma relação pico/back-ground muito boa.

3.3.6 - Deteção (6,8,11)

A deteção da radiação fluorescente, após sua dispersão pelo cristal, é feita por quatro tipos de contadores de radiação especialmente projetados para esta função.

- 1 - O contador Geiger é raramente usado em espectrometria, sendo seu uso restrito mais à difratometria. Apresenta dois inconvenientes: seu tempo morto, de $200 \mu \text{ seg}$ é excessivo para as intensidades comuns da espectrografia e dá todos os pulsos com a mesma altura não sendo possível usar recursos de discriminação de altura de pulsos.

- 2 - O contador Proporcional, de tubo selado, tem tempo morto muito pequeno, da ordem de $0,2 \mu$ seg, permitindo contagens da ordem de centenas de milhares de pulsos por segundo, sem perdas. Outra característica importante é a de apresentar pulsos cuja voltagem é proporcional à energia da radiação detetada. Esta característica permite, por tratamento eletrônico de discriminação de altura de pulsos, eliminar radiações de energias diferentes da que se quer medir, diminuindo consideravelmente as interferências e melhorando a relação pico/back-ground.

- 3 - O contador Proporcional de Fluxo, em princípio, idêntico ao contador Proporcional selado, tendo no entanto uma janela, para entrada da radiação, feita de fôlha muito fina de "mylar" metalizado. Esta janela absorve um mínimo da intensidade da radiação a medir. O contador de Fluxo é empregado para elementos leves e, para isto, é localizado no interior da câmara de vácuo, junto com o cristal analisador. Por estar no vácuo e possuir janela muito fina, o seu gás ionizável se perde através da janela, obrigando a um contínuo abastecimento dêste.

- 4 - O contador de Cintilação, com cristal de iodeto de sódio, ativado com tálio é usado como alternativa do contador Proporcional externo. É de ótimo rendimento para os elementos pesados, até o Fe, possui tempo morto muito pequeno e também gera pulsos proporcionais às energias detetadas, permitindo sua discriminação.

Um inconveniente é apresentar um alto ruído, o que prejudica a deteção de raios-X de baixa energia, de alguns KeV, correspondentes a elementos de números atômicos inferiores ao do Fe.

3.3.7 - Eletrônica

Os recursos eletrônicos necessários ao equipamento são bastante elaborados e devem ser de alta qualidade, de modo a oferecer a reprodutibilidade e a constância indispensáveis às medidas. Consistem, essencialmente, de recursos para amplificar, dar forma adequada, discriminar e contar ou registrar os pulsos detetados.

3.3.8 - Registro

O contador é levado a percorrer um arco de circunferência, envolvendo o cristal analisador, e vai colhendo a sucessão de raias que constituem o espectro da amostra, em ordem crescente de seus comprimentos de onda. Após sofrer algum tratamento eletrônico, os sinais percebidos pelo detector vão a um registrador potenciométrico que grava em papel o espectro da amostra. Os ângulos em que ocorrem as raias são automaticamente marcados na margem do gráfico. As raias são identificadas, através da leitura dos ângulos em que ocorrem, com o auxílio de tabelas (Lei de Bragg).

3.3.9 - Contagem

Para a análise quantitativa devem ser medidas as intensidades de raias representativas do elemento desejado. O contador é levado, pelo goniômetro, ao ângulo correspondente à raia. Os pulsos, levados a um sistema de contagem, são integrados eletronicamente. Após um tempo pré-fixado, o número de pulsos pode ser lido em um mostrador ou pode ser impresso automaticamente em uma fita de papel.

O sistema permite executar optativamente qualquer uma das técnicas de contagem: tempo fixo ou contagem fixa.

4 - ANÁLISE QUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

(1,2,3,8,10,11,12,13,16,18)

Um laboratório de análise deve se adaptar em função da demanda, isto é, procurar desenvolver os métodos para os de terminados tipos de análise mais solicitadas. Isto ocorre nos laboratórios do I.P.R., que estão normalmente interessa dos em elementos ligados à energia nuclear, embora estando aptos a executar diversos outros tipos de análise.

O Brasil não encontrou ainda significativas reservas de urânio economicamente exploráveis. As únicas mineralizações que têm alguma possibilidade de serem exploradas e que mais foram estudadas são as de Poços de Caldas e Araxá. Ambas estão situadas no estado de Minas Gerais, tendo o I.P.R. realizado trabalhos de campo minuciosos em Araxá, além de estudos mineralógicos dos materiais das duas ocorrências (11,12,13,14).

Poços de Caldas e Araxá são chaminés alcalinas, com o urânio apresentando-se em baixos teores, acompanhado de tório, geralmente em teores maiores que o urânio. Um número relativamente grande de elementos de ocorrência menos comum acompanha o urânio, formando mineralizações complexas, como em geral acontece em chaminés alcalinas.

Assim o laboratório de Raios-X do I.P.R. foi levado pela demanda a resolver os problemas de análise de um número relativamente grande de elementos, como: Zr, Mo, Th, Nb, Ce, La, Y, Ti, P, S, etc. De outro lado, a complexidade da mineralização, sob o aspecto do número de elementos presentes, bem como das peculiaridades químicas que apresentam, tornou difícil a análise do urânio e dos elementos associados por métodos analíticos convencionais. Este fato obrigou a equipe química a procurar novos processos, o que permitiu que

também o laboratório de raios-X desenvolvesse métodos de análise e os colocasse em rotina, a fim de analisar os referidos elementos.

Uma das principais metas foi o desenvolvimento de um método geral para análise de materiais de natureza variada, que pudesse ser colocado em rotina para grande volume de trabalho, com pequeno sacrifício da precisão e da sensibilidade.

A análise de minerais apresenta problemas relativos às influências inter-elementos. Estes problemas são de duas naturezas:

- a) - absorção seletiva;
- b) - excitação seletiva.

Sendo um método comparativo, seria necessário um padrão para cada amostra ou grupo restrito de amostras a ser estudado. Isto evidencia a necessidade de processos especiais que dispensem o grande número de padrões, sem prejudicar de masiadamente a precisão e a sensibilidade.

Serão abordados a seguir os vários métodos usados nos laboratórios de raios-X do I.P.R., procurando dar uma ordem na exposição que atenda simultaneamente ao crescente grau de elaboração, bem como, a ordem cronológica em que foram sendo empregados nos problemas concretos.

4.1 - Método de comparação com padrões

Este método de medição não é absoluto; necessita referir-se a padrões de teores conhecidos, cuja matriz deve ser tão próxima quanto possível da matriz das amostras a analisar, de modo a minimizar os efeitos inter-elementos. Os pa-

drões, em geral, são constituídos por um grupo limitado de amostras, escolhidas entre as que devem ser medidas e que foram analisadas anteriormente por outros processos confiáveis.

Podem também ser usados padrões sintéticos, preparados a partir de produtos químicos de pureza conhecida, em geral óxidos, e de teores aproximados daqueles que se esperam nas amostras em estudo. O elemento a ser medido deve ter seu teor variando entre os limites em que ocorre nas amostras.

De posse dessa série de padrões pode ser construída uma "curva de calibração" de pulsos versus teores. Geralmente os teores conhecidos são levados em abcissas, em escala conveniente e, em ordenadas, os números de pulsos da raia escolhida do elemento, subtraídos os números de pulsos do "background", ambos medidos em intervalo de tempo pré-fixado. Estes valores de números de pulsos representam as intensidades da raia em questão nos vários padrões e dependem do número de átomos do elemento presente em cada padrão.

Este processo é aplicável quando se trata de um grupo de amostras de matriz pouco variável, como no caso de controle de qualidade de minérios, para certas indústrias, por exemplo, a análise de rotina feita em Itabira pela Companhia Vale do Rio Doce, a fim de classificar o minério de ferro para exportação.

No caso de Araxá, as primeiras curvas foram construídas para U, Th, Nb, Ce, Fe e Ba, referentes às amostras de um mesmo furo de sonda (F-IV-R).

A maneira com que as amostras foram preparadas foi objeto de minucioso estudo, levando-se em conta a rapidez necessária e a precisão suficiente para o objetivo das análises.

ses. A quantidade da amostra era definida em uma grama, pesada em uma balança que oferecia precisão de 1%. O número de pulsos não é afetado por esta imprecisão na pesagem. A amostra, previamente reduzida a pó e passada em peneira de 100 meshes, era colocada no porta-amostras cilíndrico, de 3 cm de diâmetro, forrado com uma lâmina de "mylar". Era então espalhada, em fina camada uniforme, pelo movimento de rotação de um tarugo cilíndrico de aço, de diâmetro de 2,8 cm e 5 cm de altura. Seu próprio peso era suficiente para dar compactação uniforme ao pó.

As medidas feitas para o furo de sonda mostraram que os teores variavam pouco, sempre dentro de certos intervalos, com todos os elementos presentes, sendo que a soma Fe + Ba se mantinha aproximadamente constante. Como estes elementos eram os principais responsáveis pela absorção da matriz, os resultados foram satisfatórios.

Com a ampliação dos trabalhos as matrizes se diversificaram, sendo que a soma dos elementos pesados Ba e Fe deixou de obedecer a lei observada, dando resultados pouco precisos.

4.2 - Método do sistema de equações (11)

Procurou-se contornar a dificuldade encontrada com a perturbação causada pela influência da variação da composição da matriz determinando-se as influências de cada elemento sobre os demais.

Partiu-se do princípio de que a absorção de um elemento A sobre outro B é independente da absorção de um terceiro C sobre o mesmo B. A justificativa disto é que a absorção de certa radiação depende de seu comprimento de onda e da probabilidade de serem excitados determinados níveis energéticos dos átomos presentes, dependendo pois do número de átomos.

Foram feitas curvas de calibração dos elementos U, Th, Nb, Ba, Ce e Fe a serem analisados, usando como matriz a sílica, obtida da moagem de quartzo hialino, abaixo de 200 meshes. A sílica foi escolhida por serem considerados o Si e o O elementos leves, dos quais não se constatou influência sobre os demais. A dispersão coerente dos raios-X em elementos leves é mais pronunciada que nos pesados, o que provoca um aumento geral no nível do "back-ground", sem no entanto chegar a prejudicar muito as medidas.

A quantidade de amostra foi fixada em uma grama, em função do critério de "massa infinita" para a raia $L\alpha$, do urânio, que era o elemento em que se pretendia a maior precisão. Verificou-se que, para radiações mais energéticas, como as do Ce e Ba, a quantidade de uma grama estava longe de ser massa infinita. Porém, exaustivos testes levaram à convicção de que os cuidados que sempre se tomavam no preparo das amostras eram suficientes para assegurar boa reprodutibilidade.

A fim de determinar as influências inter-elementos, tanto de absorção quanto de excitação, foram preparadas séries de cerca de cinco padrões para cada par de elementos. Em cada série foi mantido fixo o teor de um dos elementos (Nb por exemplo), variando o teor do outro (Fe, por exemplo: 0%, 1%, 5%, 10%, 20% e 40%). contanto os valores do Nb nas várias amostras, verificou-se que estes decresciam com o aumento de teor do Fe, determinando-se a porcentagem do número de pulsos absorvidos em função da porcentagem de Fe presente. Estes valores foram levados em gráfico, dando as "curvas de absorção". Estas, quando assimiláveis a retas passando pela origem, puderam ser substituídas por "fatores".

Pensou-se logo em constituir um sistema de equações, onde os teores dos diversos elementos fossem as raízes des-

te sistema. Seria possível chegar à solução com o auxílio de um computador.

Verificou-se que o processo é válido. Porém implicava em trabalho fatigante para o caso de Araxá, onde um número excessivo de elementos ocorre em cada amostra. É este um processo de grande precisão para a análise quantitativa de muitos elementos simultaneamente. Entretanto, a determinação dos parâmetros correspondentes às absorções recíprocas dos elementos é uma operação que demanda tempo excessivo.

4.3 - Método de agrupamento de amostras semelhantes (11)

Os trabalhos de campo em Araxá se desenvolviam rapidamente e, semanalmente eram enviados malotes de amostras ao laboratório do I.P.R., o que exigia que fossem analisadas de 60 a 100 amostras por dia. O mesmo malote era devolvido imediatamente com os resultados das amostras da semana anterior. Muitas vezes, destes resultados dependia a orientação a ser dada aos trabalhos de campo.

Dado o grande número de análises e a premência do tempo, resolveu-se mudar certas características do método descrito, adotando-se o critério de medir o número de pulsos dos principais elementos de interesse; U, Th, Nb, Ce, La, Y, Ba, Fe e Pb. O conhecimento das medidas relativas destes elementos, seria útil posteriormente, quando se quisesse levar em conta a influência destes elementos sobre a contagem dos outros ou para correlacionamento das ocorrências.

Os dados obtidos foram comparados com os respectivos teores reais, conseguidos por qualquer outro processo analítico. Estes processos analíticos auxiliares foram os da química convencional, da espectrografia ótica, como também outros métodos mais elaborados de espectrometria de raios-X que serão descritos adiante.

A correlação, feita entre as medidas executadas em rotina, com os teores reais, se traduz por uma pesquisa de grupos de amostras que apresentem propriedades tais que os teores de seus diversos elementos poderão ser obtidos mediante determinação de fatores.

Para a análise de urânio optou-se pelo processo que consiste em correlacionar grupos de amostras semelhantes. Por não conhecerem a "priori" quais as amostras semelhantes para constituir um grupo, foram medidos indistintamente os elementos de interesse em todas as amostras, à medida que foram sendo coletadas. Observando e comparando os resultados foi possível constituir grupos de amostras similares.

Se amostras de composições semelhantes apresentarem medidas proporcionais, a recíproca é válida, isto é, amostras de medidas proporcionais são quimicamente semelhantes. A proporcionalidade entre as medidas (número de pulsos) e os teores (ppm ou %) é o que se convencionou denominar "fator".

Foi verificado, por exemplo, conforme consta no gráfico anexo, Fig. 4.I, para a região denominada "Área Zero" o teor de U_3O_8 pode ser obtido mediante a equação:

$$(\text{número de ppm}) = 1,9 \cdot (\text{número de pulsos}) - 200$$

Esta relação é válida para amostras de contagem de urânio superior a 200 pulsos.

Para a construção deste gráfico o teor verdadeiro de algumas amostras do grupo foi determinado por processos analíticos auxiliares. A vantagem do processo de raios-X é que basta conhecer o teor verdadeiro de algumas amostras do grupo para se conhecer o fator. Após a determinação deste fator, as dosagens de U_3O_8 para as outras amostras, com precisão relativa de 5%, demandam um tempo médio de medida de três minutos.

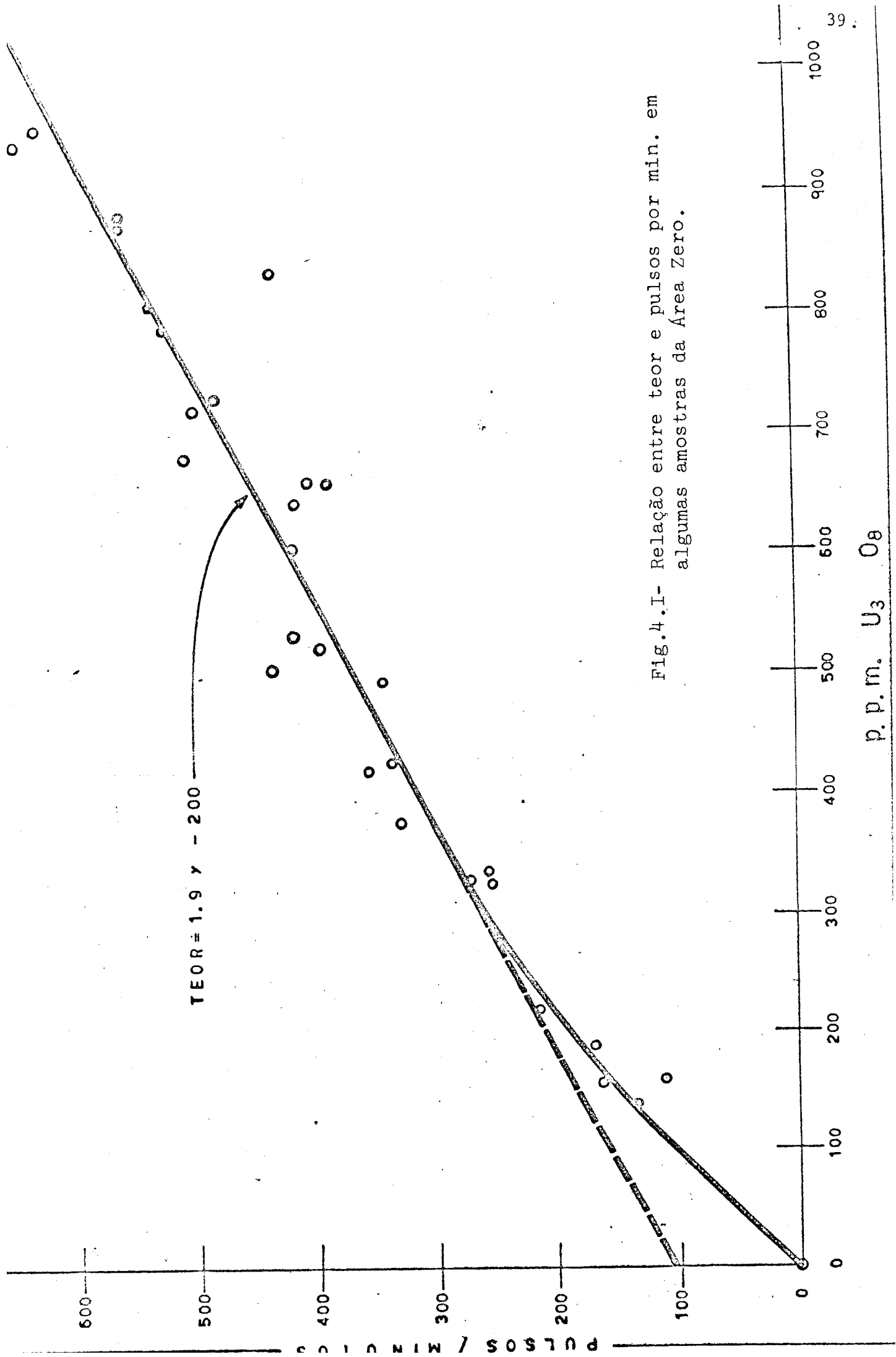


Fig. 4. I- Relação entre teor e pulsos por min. em algumas amostras da Área Zero.

Este mesmo processo pode ser adotado para qualquer outro elemento medido, como foi o caso do tório, do cério, do lantânio, que apresentam certo interesse econômico, devido à abundância em que ocorrem. Além destes, foram medidos rotineiramente o bário, o itrio, o chumbo e o ferro e sempre que necessário, o neodímio, o estrôncio, o manganês, o cálcio, o fósforo, o enxôfre, o titânio, o tântalo, etc.

Durante dois anos foram medidos, em média nove elementos por amostra em cerca de 25.000 amostras de Araxá.

4.4. - Método de acréscimos (11)

Qualquer dos métodos descritos baseia-se em amostras de teores conhecidos que podem ser sintéticas, a partir de produtos químicos de pureza confiável, ou podem se constituir de algumas amostras do grupo, analisadas por outros processos. É de toda a conveniência dispor destes processos auxiliares que possam oferecer resultados o mais prontamente possível e com um suficiente grau de confiança. O ideal é que se disponha de um método analítico confiável, o mais independente possível de operações complicadas e que seja executado pelo mesmo pessoal do laboratório de raios-X. "O método de acréscimos" satisfaz a estes requisitos.

Consiste em, primeiramente, adicionar à amostra original quantidades bem determinadas do elemento que se deseja analisar, sem alterar sensivelmente a matriz. Estes acréscimos devem ser da ordem de grandeza do teor a ser medido, como por exemplo, para o minério de urânio de Araxá, que ocorre em baixos teores, os acréscimos devem ser da ordem de 0,5 a 1,0 mg para cada grama do material, correspondendo a 500 e 1000 ppm respectivamente. Estes acréscimos podem ser feitos por via úmida, usando soluções conhecidas de sais de

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PROCESSO DE ADIÇÃO
 PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE U_3O_8

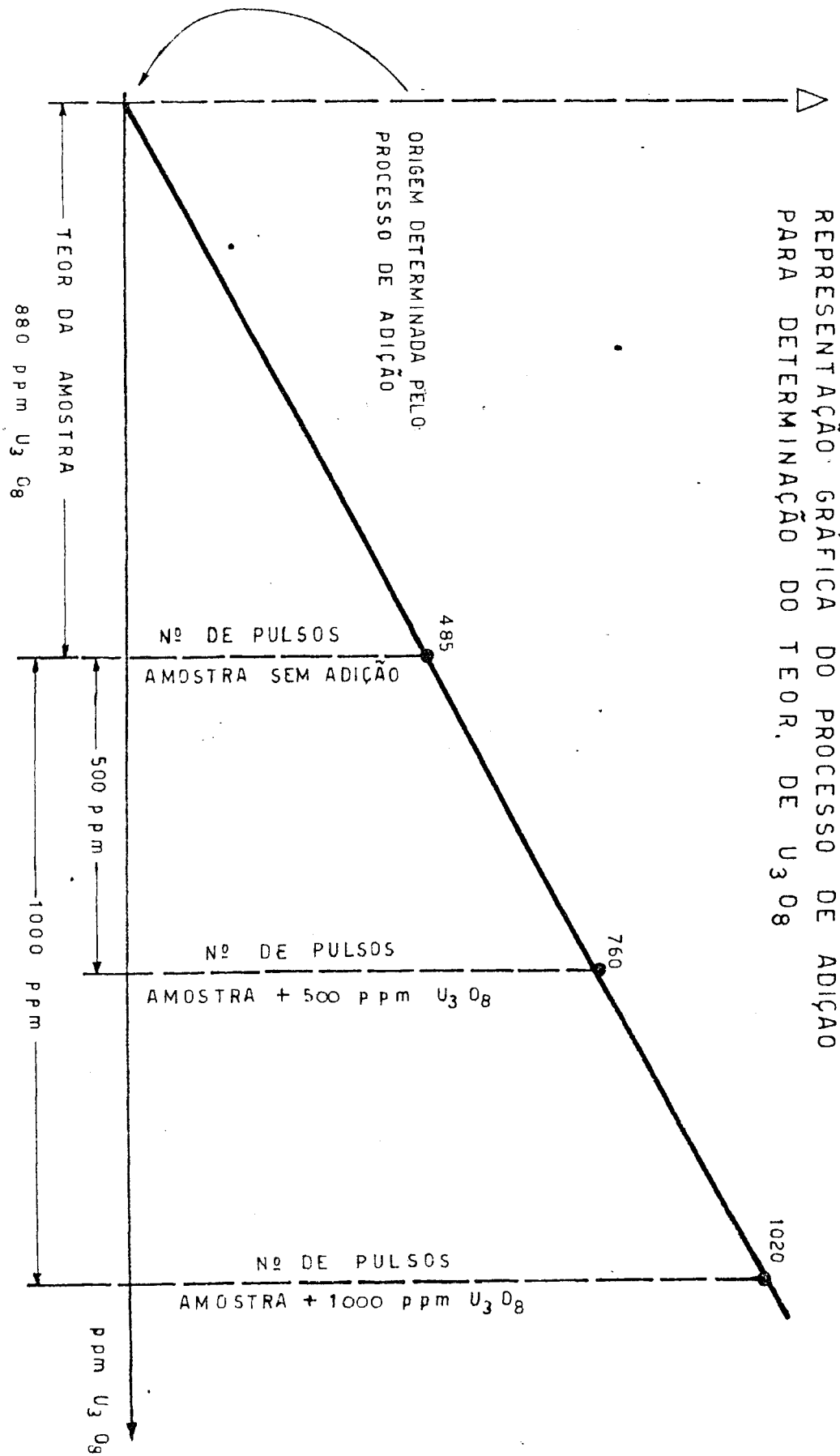


Fig. 4 - Método dos acréscimos

urânio; para evitar pesagens de quantidades extremamente pequenas e ainda facilitar a homogeneização. O sal usado sempre foi o nitrato de uranila hexahidratado de pureza espectrográfica de "Jonhson and Matthey". A amostra deve estar reduzida a pó fino, abaixo de 325 meshes.

O método se baseia no princípio de que, para baixos teores, há proporcionalidade entre teor e contagem. Lançados os valores dos teores e as respectivas contagens em um sistema de eixos coordenados, os pontos deverão estar sobre uma reta que passa pela origem. Como não se conhece o teor da amostra, marcam-se sobre o eixo das abcissas (fig. 4.II) três pontos correspondentes à amostra original e as duas com os acréscimos referidos. As distâncias entre eles representam os acréscimos. Como ordenadas, lançam-se os respectivos números de pulsos. A reta, definida por estes três pontos, cruza o eixo das abcissas na origem do sistema. A abcissa da amostra original pode, então, ser medida e corresponderá ao teor procurado.

Este método pode fornecer resultados de confiança para qualquer elemento, desde algumas partes por milhão até cerca de 2%. Quando se desejam medir teores acima de 2% o efeito de matriz passa a ser significativo, provocando inflexão na curva teores versus pulsos. Neste caso, recorre-se à diluição da amostra em matriz leve, por exemplo, sílica ou ácido bórico.

O método dos acréscimos independe da influência da matriz e sua precisão fica só na dependência da técnica da preparação das amostras, da técnica de contagem dos pulsos e da confiança no padrão usado.

O desenvolvimento e a aplicação do método de acréscimos no laboratório de raios-X do I.P.R. vieram sanar uma grave

lacuna no que se refere a confirmações de resultados obtidos. Ele veio tornar o laboratório praticamente independente de outras fontes de referência.

4.5 - Método de diluições (11)

No decorrer dos trabalhos visando a determinação dos valores da influência inter-elementos foram observados vários fatos que levaram ao desenvolvimento de um método de análise de caráter mais geral que os anteriores. Quando é diluída uma amostra em matriz leve, como, por exemplo na relação de 10% em sílica, observa-se:

- 1 - A intensidade da raia do elemento é reduzida de uma quantidade variável, conforme o elemento, porém sempre se mantendo mais intensa que um décimo do seu valor inicial.
 - Este ganho de rendimento é devido aos seguintes fatores principais:
 - a) - redução da absorção da matriz;
 - b) - redução da auto-absorção, isto é, da absorção da raia característica do elemento pelos próprios átomos deste elemento, fenômeno este que é a causa da curvatura observada nas curvas de calibração;
 - c) - aumento do rendimento da excitação, pois o feixe incidente tem caminho mais livre na matriz leve;
 - d) - possivelmente há a contribuição de um fator de "build-up", isto é, as radiações, tanto primária, quanto secundária, ao se dispersarem na matriz leve diminuem as regiões de "sombra".
- 2 - A absorção da matriz, que é a soma das absorções de cada elemento, sobre a raia do elemento medido, fica reduzida a um valor inferior a 10%.

3 - O "back ground" fica ligeiramente aumentado, devido à grande dispersão coerente provocada pela matriz leve. Este fator não chega a prejudicar o grande ganho conseguido pelos outros fenômenos.

Cada elemento a ser dosado requer que se construa uma curva de calibração, para o que são preparados cerca de cinco padrões de um composto puro do elemento, em matriz leve. Se o elemento for pesado, isto é, de número atômico superior ao do Ti (22), a matriz pode ser de sílica e a preparação poderá ser em porta-amostras de "mylar". Para elementos leves, de números atômicos 12 (Mg) e 20 (Ca) a diluição poderá ser em ácido bórico H_3BO_3 que permite a preparação em porta-amostras próprio para prensagem de 5 toneladas sobre toda a área da amostra, ou mesmo podem ser feitas pastilhas. A sílica não se presta bem para prensagem, pois as preparações se desagregam facilmente. Com o ácido bórico prensado a superfície é plana e o material se dispersa bem na matriz, dando, na superfície, uma distribuição representativa do teor. Isto é importante porque, para os elementos leves, a radiação secundária é pouco energética, sendo absorvida por espessuras da ordem de microns. Esta preparação evita também o trajeto da radiação através do "mylar", responsável por grandes absorções, por exemplo, de até 90% para o alumínio.

O ideal é que todos os elementos sejam medidos com um mesmo tipo de preparação, o que é possível com o uso generalizado do ácido bórico.

As curvas de calibração, feitas com concentrações reduzidas para os vários elementos, apresentam-se como retas passando pela origem. Com efeito, qualquer curva de calibração, por maiores inflexões que apresente, tem sempre um trecho próximo à origem assimilável a uma reta. É nesta faixa de concentrações que se trabalha neste método. Este fato tem co

mo consequência que todas as curvas de calibração poderão ser substituídas por fatores que correlacionam os números de pulsos com os teores respectivos, levando-se porém em conta também o fator de diluição.

O fato de trabalhar com padrões e amostras diluídas, inevitavelmente diminui a sensibilidade do método. Isto pode prejudicar o seu uso quando se visam os menores constituintes de uma amostra. Mesmo assim, por exemplo, para o caso do urânio, é possível, com diluição de 1:10, detectar 20 ppm com precisão de 5% relativos, o que fornece informações de teores de urânio a partir de 200 ppm, com o mesmo erro relativo de 5%. Para maiores concentrações, melhorando a relação "pico/back ground" a precisão vai, em geral, a 2% relativos.

Este método é geral, se aplicando indistintamente a qualquer elemento. É de grande importância quando se dispõe de pequenas quantidades de amostra. É o que ocorre em estudos mineralógicos, quando se conseguem somente alguns grãos de certos minerais, catados à lupa. Exemplo disso são as análises de PbO , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , CaO , P_2O_5 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , BaO , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Pr_6O_{11} , Mn_3O_4 , SrO , Al_2O_3 e SiO_2 , procedidas em apenas 100 mg de monazita e goyazita provenientes de Araxá.

A execução de análises por este método fica muito simplificada quando se consegue colocar o equipamento sempre nas condições em que foram obtidos os valores dos fatores pela medida dos padrões da curva de calibração. Isto é possível com o uso de um "padrão sintético" preparado com a mistura de compostos de todos os elementos que se dosam comumente.

São medidos os números de pulsos, referentes aos elementos do padrão sintético, com o aparelho nas mesmas condi

ções e na mesma ocasião em que foram medidos os valores do elemento nos padrões que originaram a curva de calibração. Assim, cada vez que se pretende dosar um elemento, não é necessário montar o padrão correspondente. Basta colocar o aparelho nas condições de contagem deste elemento, e conferir com a contagem do padrão sintético. Se esta não conferir, procura-se a causa, que geralmente é a má colocação de um dos vários parâmetros do equipamento.

Pode ser organizada uma tabela para os elementos em estudo e completá-la à medida da solicitação de análises de novos elementos. O uso desta tabela torna rotina o trabalho de análise quantitativa de qualquer elemento em qualquer amostra.

Para maior precisão deve ser levada em conta a influência dos elementos maiores constituintes da matriz a estudar as absorções que estes provocam na intensidade da raia do elemento a dosar. Este estudo é feito com uma análise qualitativa prévia da amostra, através de um espectro completo, registrando-se todos os elementos da amostra. Torna-se evidente quais os elementos possivelmente responsáveis pelas perturbações. Segue-se a construção das "curvas de absorção", como já descritas com séries de padrões, onde o elemento a dosar é mantido com teores constantes e o absorvedor em teores crescentes. O conhecimento aproximado do teor deste é suficiente para se proceder à correção desejada.

Como exemplo, temos o caso da dosagem do urânio em Araxá, onde os elementos responsáveis pela absorção foi visto serem o Fe e o Ba. A dosagem destes se faz normalmente, porém é de se levar em conta certa absorção que o bário provoca na intensidade da raia $K \alpha$ do Fe, feita também esta correção, é fácil corrigir agora o número de pulsos realmente devido à raia $L \alpha$, do urânio. Foi possível correlacionar estas influências em uma expressão de simples uso:

$$\text{teor de U} = (C_{\text{Ba}} \times 0,75 + C_{\text{Fe}}) 11,34 \times 10^{-8} \times C_{\text{U}} + C_{\text{U}} \times 3 \times 10^{-2} \text{ ppm}$$

Em anexo são apresentadas algumas curvas de calibração para os elementos mais comuns no material estudado em Araxá. As condições em que foram obtidas são relacionadas abaixo de cada curva, obedecendo a seguinte ordem:

- anticatódio do tubo de raios-X;
- tensão;
- corrente;
- cristal analisador;
- contador;
- caminho percorrido pelos raios-X (ar ou vácuo);
- colimador (160 ou 480);
- peso da amostra;
- tipo de porta-amostras (material sobre folha de "mylar ou prensado);
- ângulo de difração 2θ da raia do elemento;
- ângulo de leitura do back-ground;
- condições de discriminação (atenuador, base, janela, ampliação);
- tempo de contagem;
- número de pulsos do padrão sintético testemunho;
- fator (número de pulsos vezes o fator é igual ao teor).

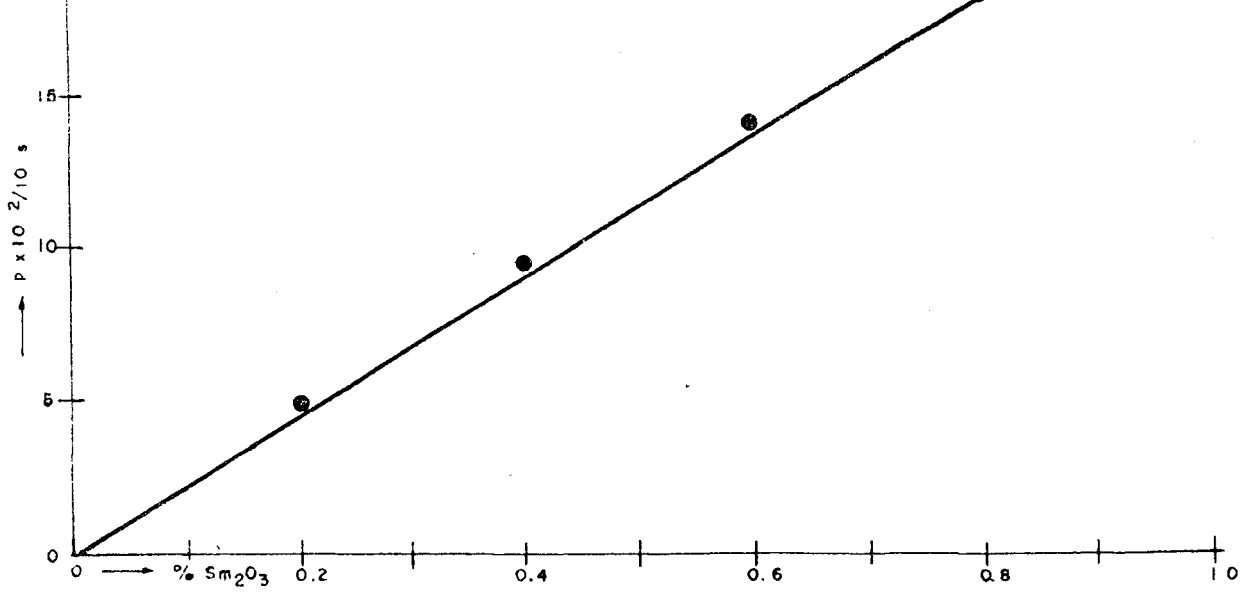


Fig. 4-III

-W-54kV-16mA-LiF-CP-ar-160μ-lg-mylar-2θ=59,65-BG=62,00-
 -disc(3/4,55/1,00/1)-10seg-P.Sint=3140-f=4,42.10⁻⁴-

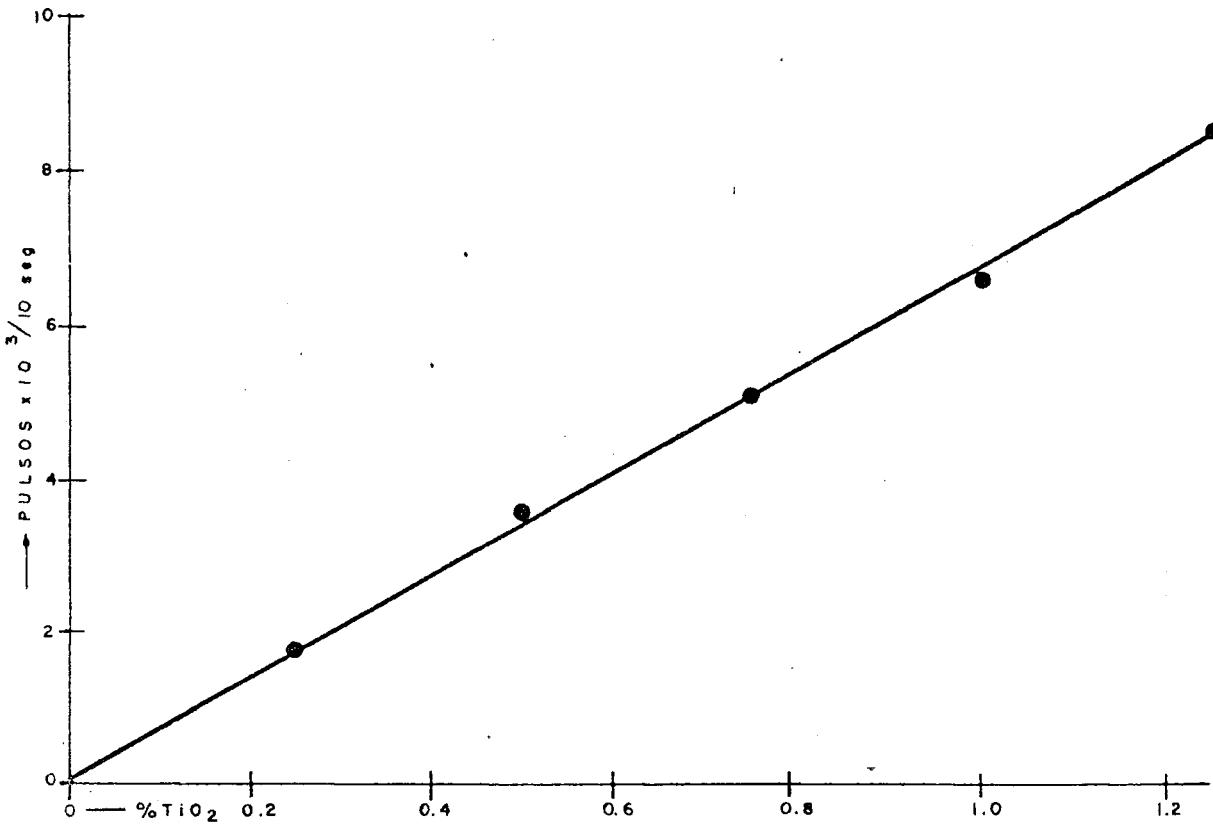


Fig. 4-IV

-W-54kV-16mA-LiF-CP-vacuo-160μ-lg-mylar-2θ=86,14-BG=84,50-
 -disc(2/6,72/2,00/1)-100seg-P.Sint=24140-f=1,454.10⁻⁴-

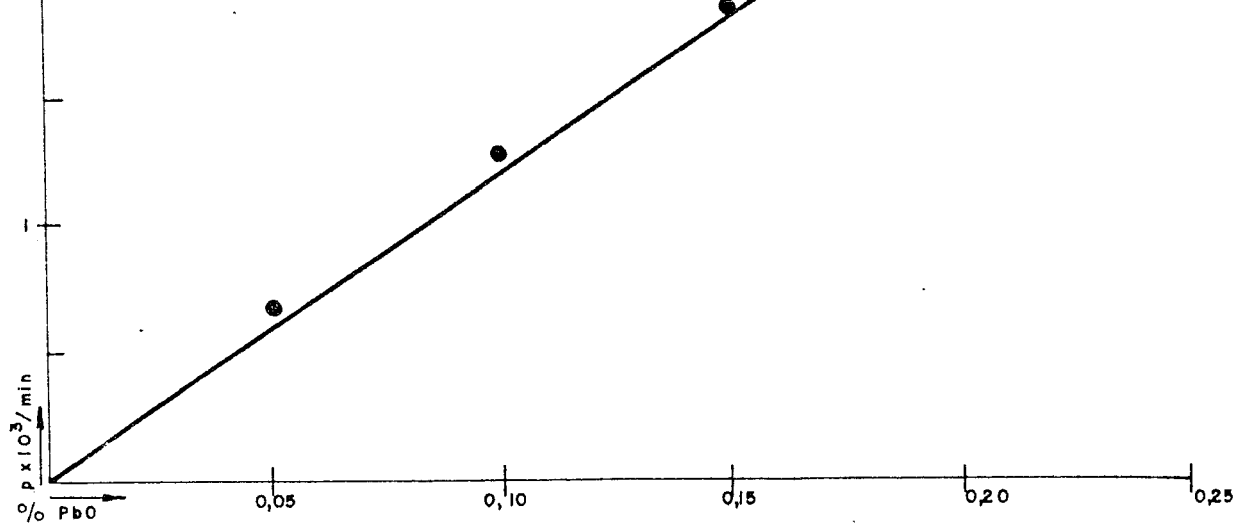


Fig. 4.V
 -W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =42,58-BG=43,50-
 -disc(4/4,80/1,20/1)-1min-P.Sint=1800-f=0,923.10⁻⁴-

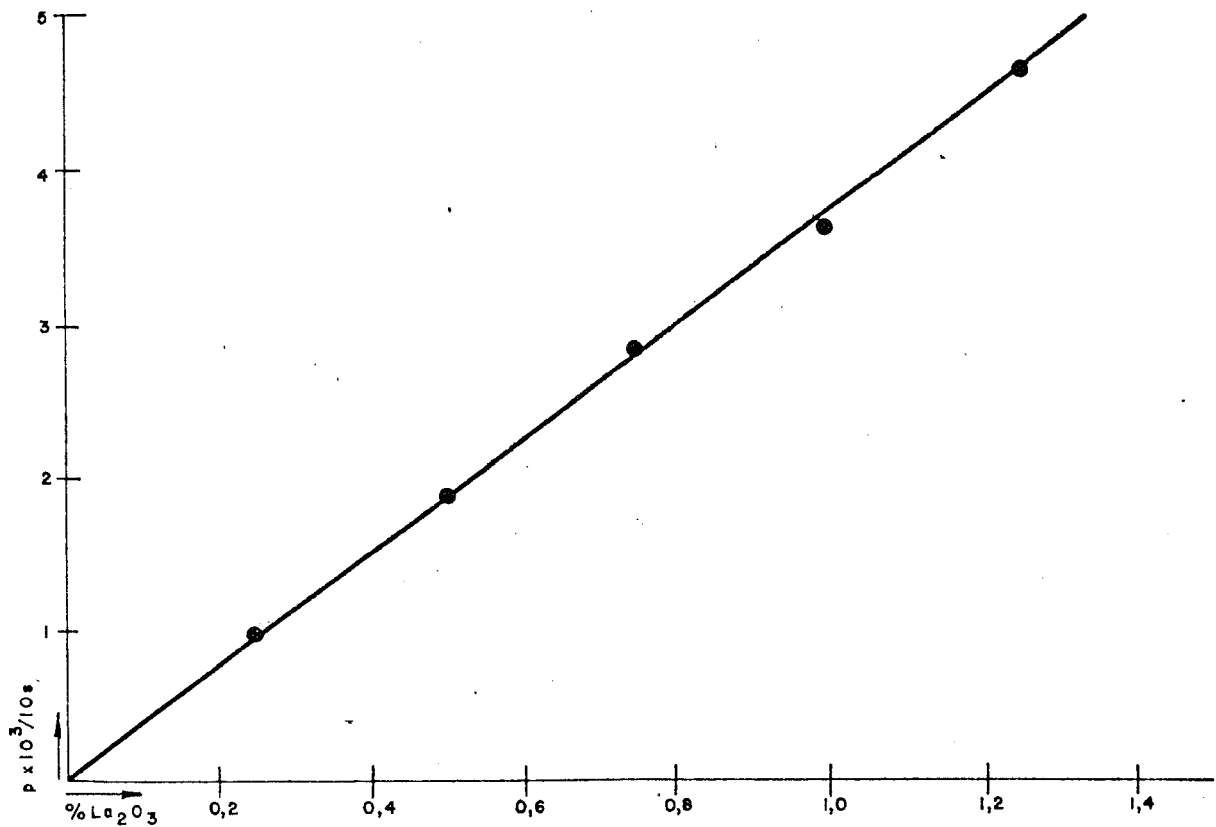


Fig. 4.VI
 -W-54kV-16mA-PE-FC-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =5,50-BG=6,20-
 -disc(0/3,00/3,00/1)-10seg-P.Sint=8802-f=2,68.10⁻⁴-

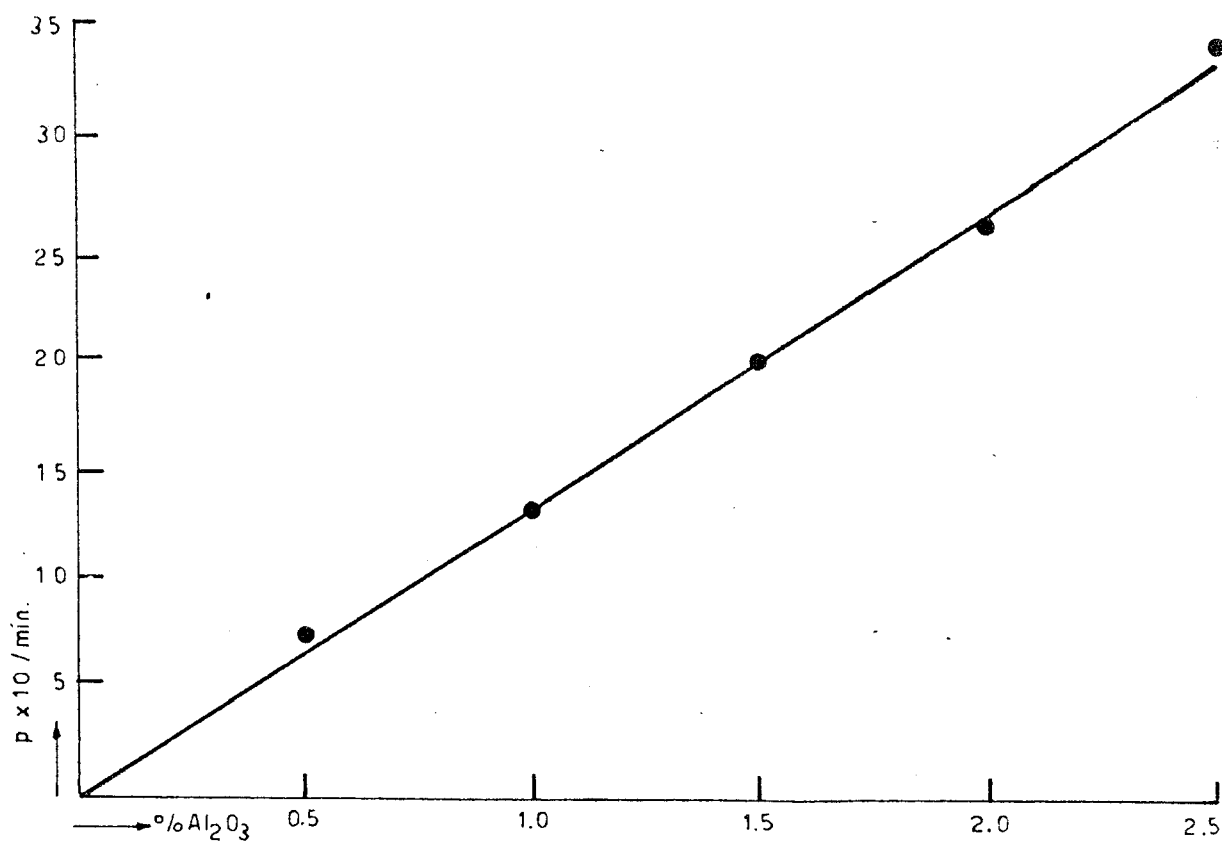


Fig.4-VII

-W-54kV-16mA-ADP-FC-vácuo-160 μ -3g-5ton-2 θ =73,23-BG=74,50-
-disc(1/7,75/4,00/1)-lmin-P.Sint=1880-f=7,67.10⁻³-

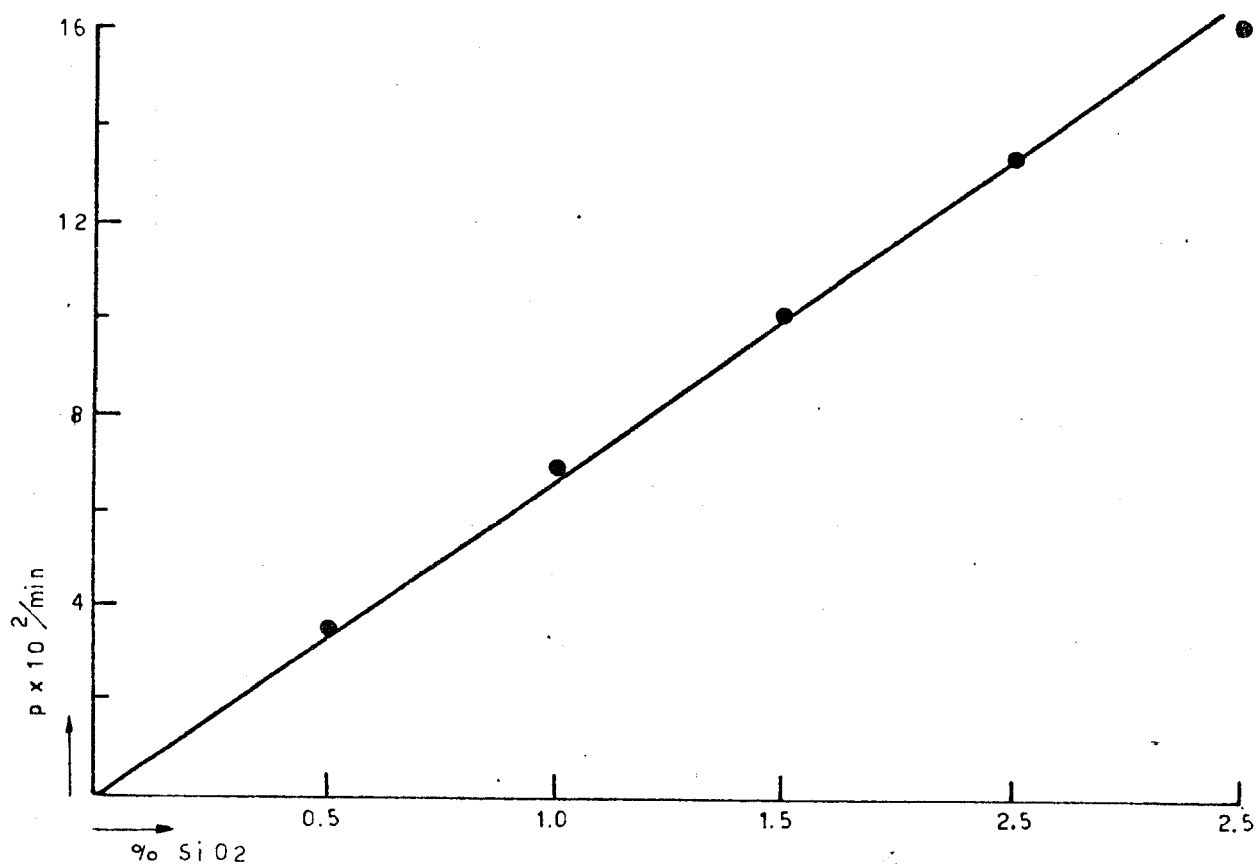


Fig.4-VIII

-W-54kV-16mA-PE-FC-vácuo-160 μ -3g-5ton-2 θ =79,15-BG=82,00-
-disc(0/1,00/2,00/1)-lmin-P.Sint=12250-f=1,5.10⁻³-

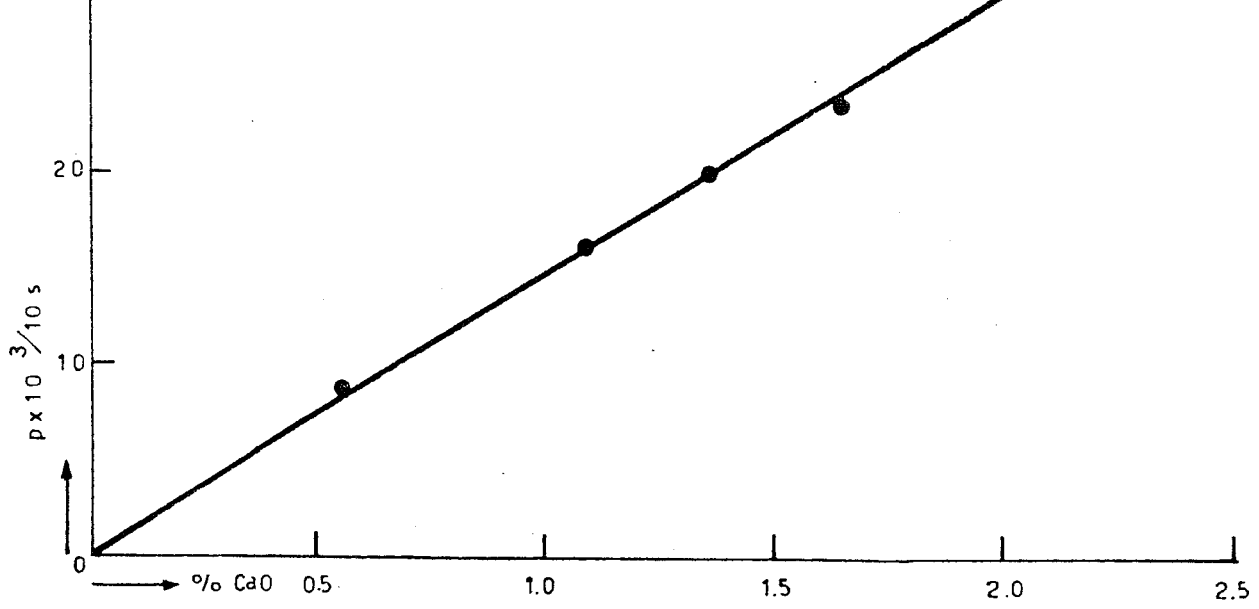


Fig. 4-IX -W-54kV-16mA-PE-FC-vácuo-160 μ -lg-mylar-2 θ =15,16-BG=despr.-
 -disc(0/3,00/1,50/1)-10seg-P.Sint=71500-f=6,87.10⁻⁵-

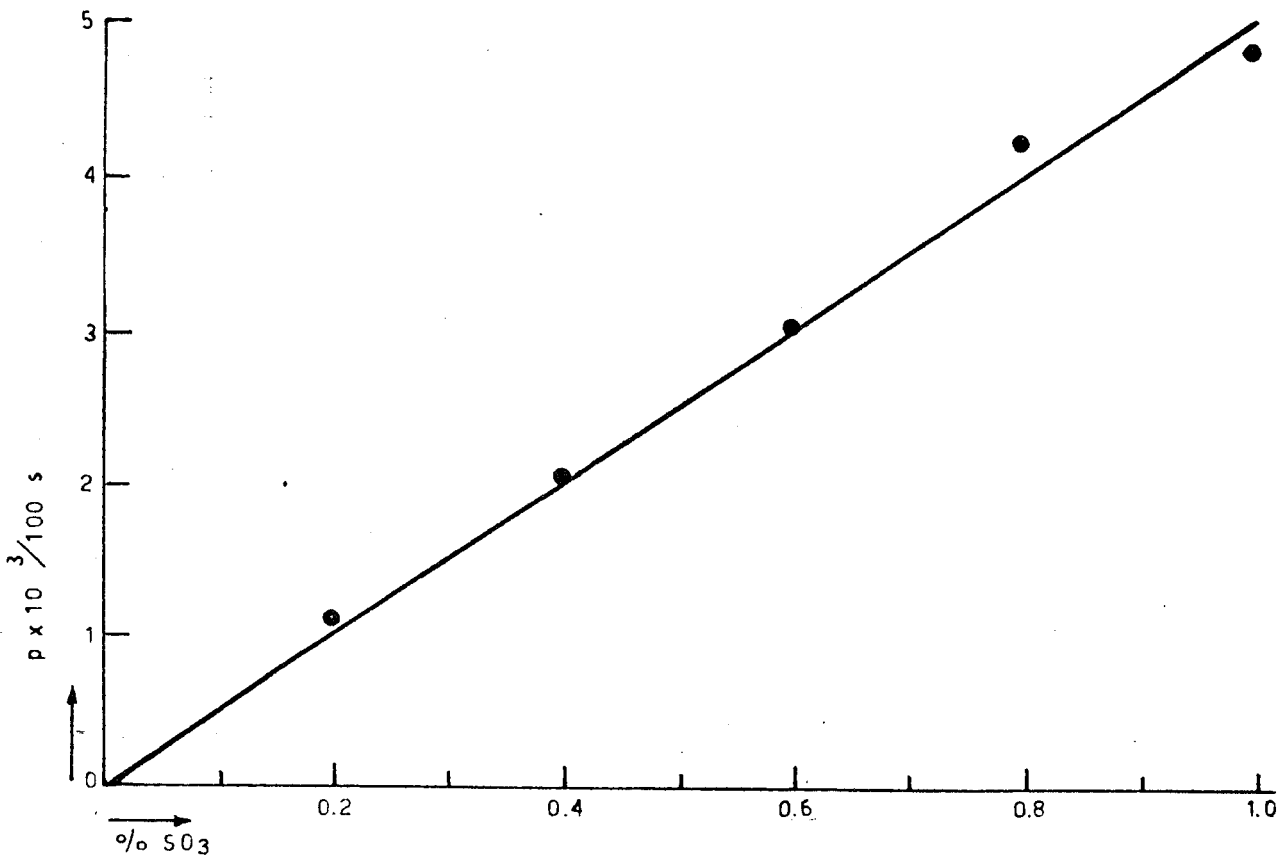


Fig. 4.X -W-54kV-16mA-PE-FC-vácuo-160 μ -lg-mylar-2 θ =45,88-BG=47,00-
 -disc(0/1,50/0,80/1)-100seg-P.Sint=2120-f=4,95.10⁻⁴-

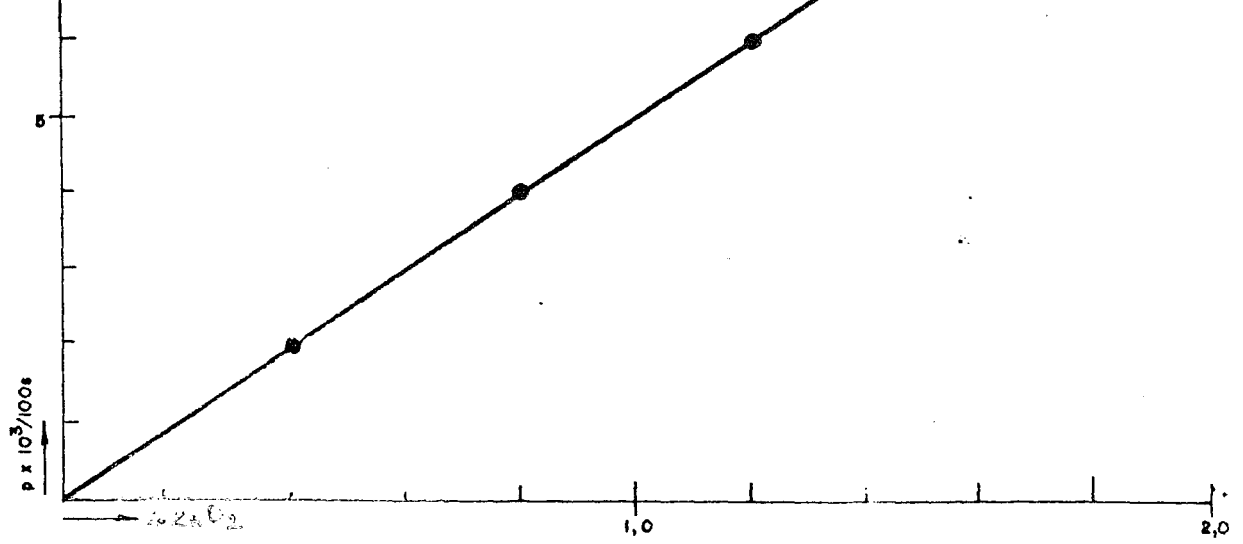


Fig.4-XI

-W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =101,80-BG=despr.-
 -disc(2/9,00/2,20/1)-10seg-f=8,33.10⁻⁴-

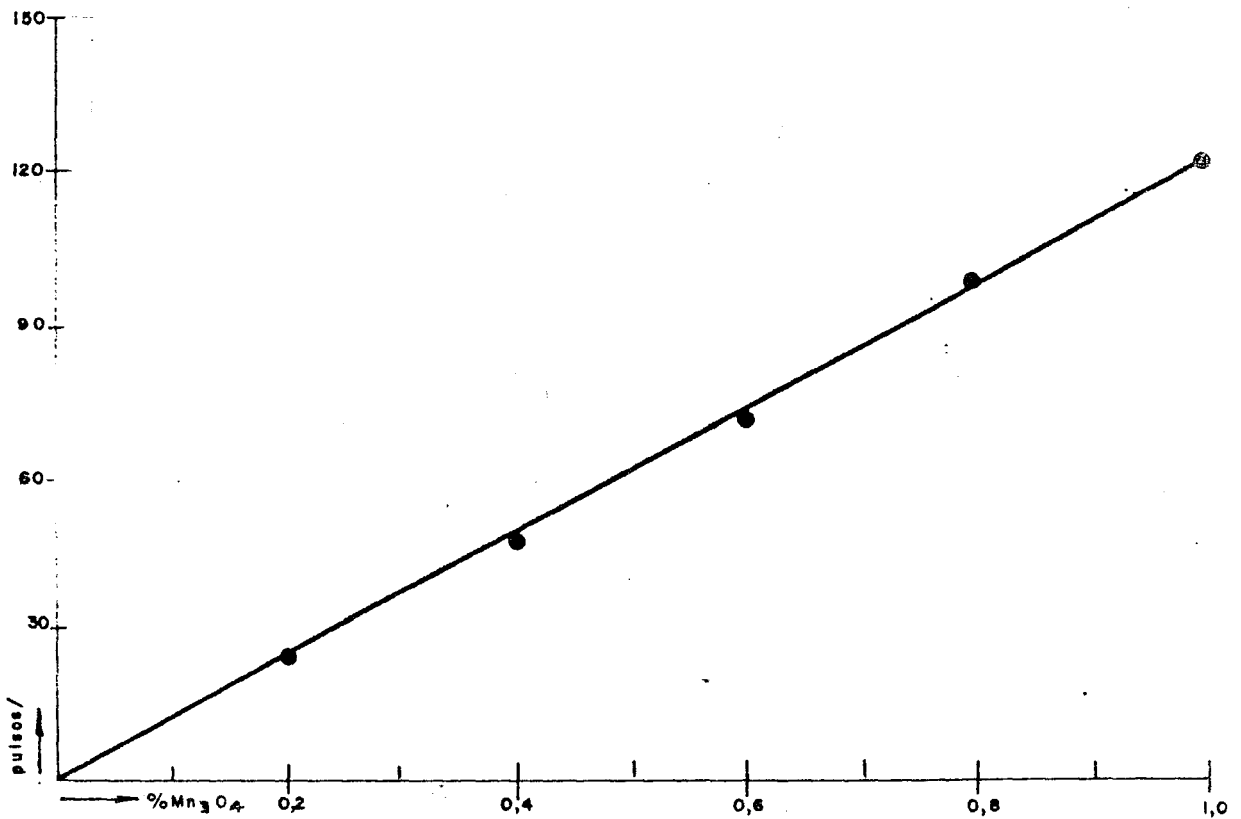
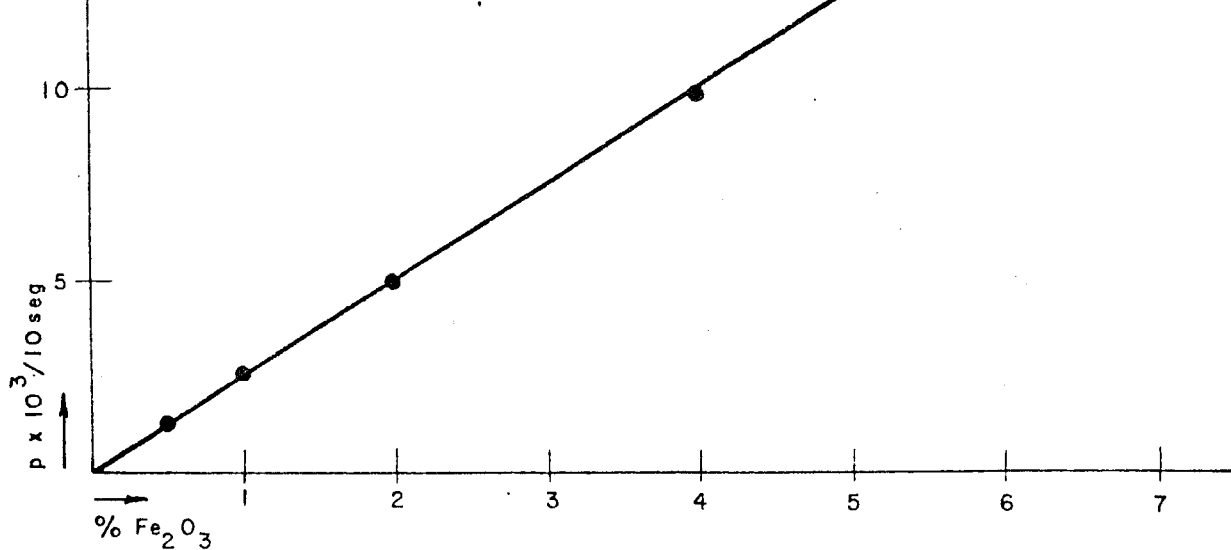
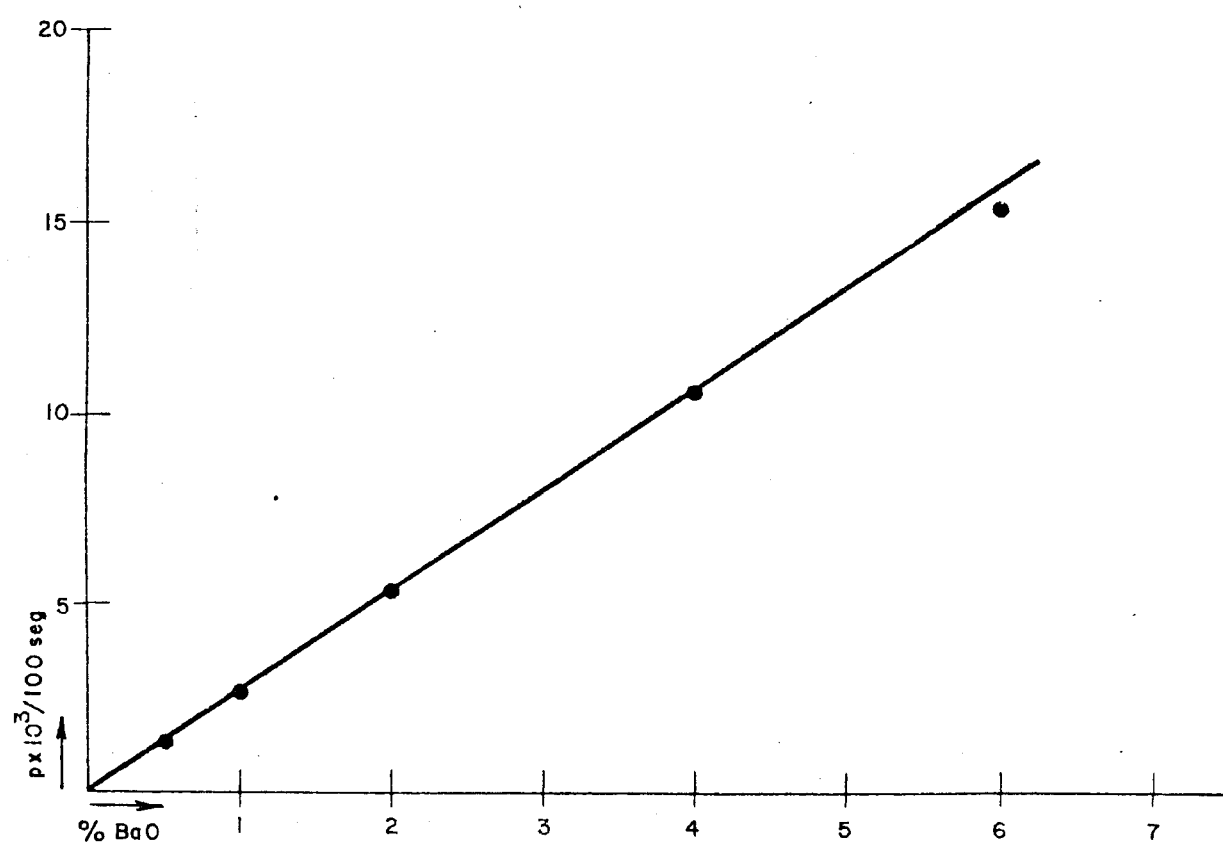


Fig.4-XII

-W-54kV-16mA-LiF-CP-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =40,80-BG=41,50-
 -disc(4/6,70/1,20/1)-100seg-P.Sint=7600-f=2.10⁻⁴-



g.4-XIII -W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160μ-1g-mylar-2θ=91,25-BG=89,00-
-disc(3/4,09/2,00/1)-10seg-P.Sint=16200-f=4,03.10⁻⁴-



ig.4-XIV -W-54kV-16mA-LiF-CP-vácuo-160μ-1g-mylar-2θ=87,18-BG=84,50-
-disc(2/6,65/2,00/1)-100seg-P.Sint=38.600-f=2,47.10⁻⁴-

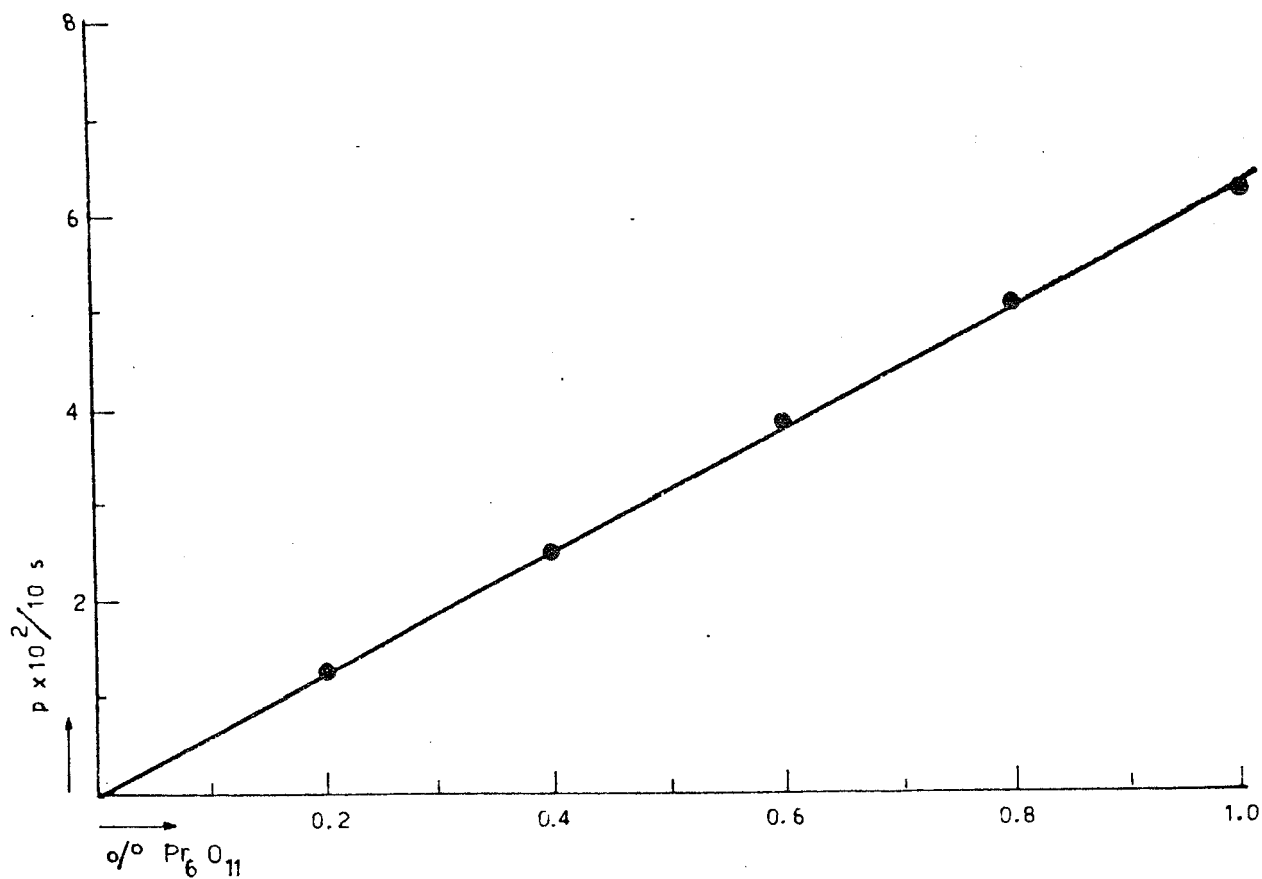


Fig.4-XV -W-54kV-16mA-LiF-vácuo-160u-lg-mylar- $2\theta=68,25$ -BG=67,50-
-disc(2/8,10/2,00/1)-10seg-P.Sint=2970TR-f=5,96.10⁻⁴-

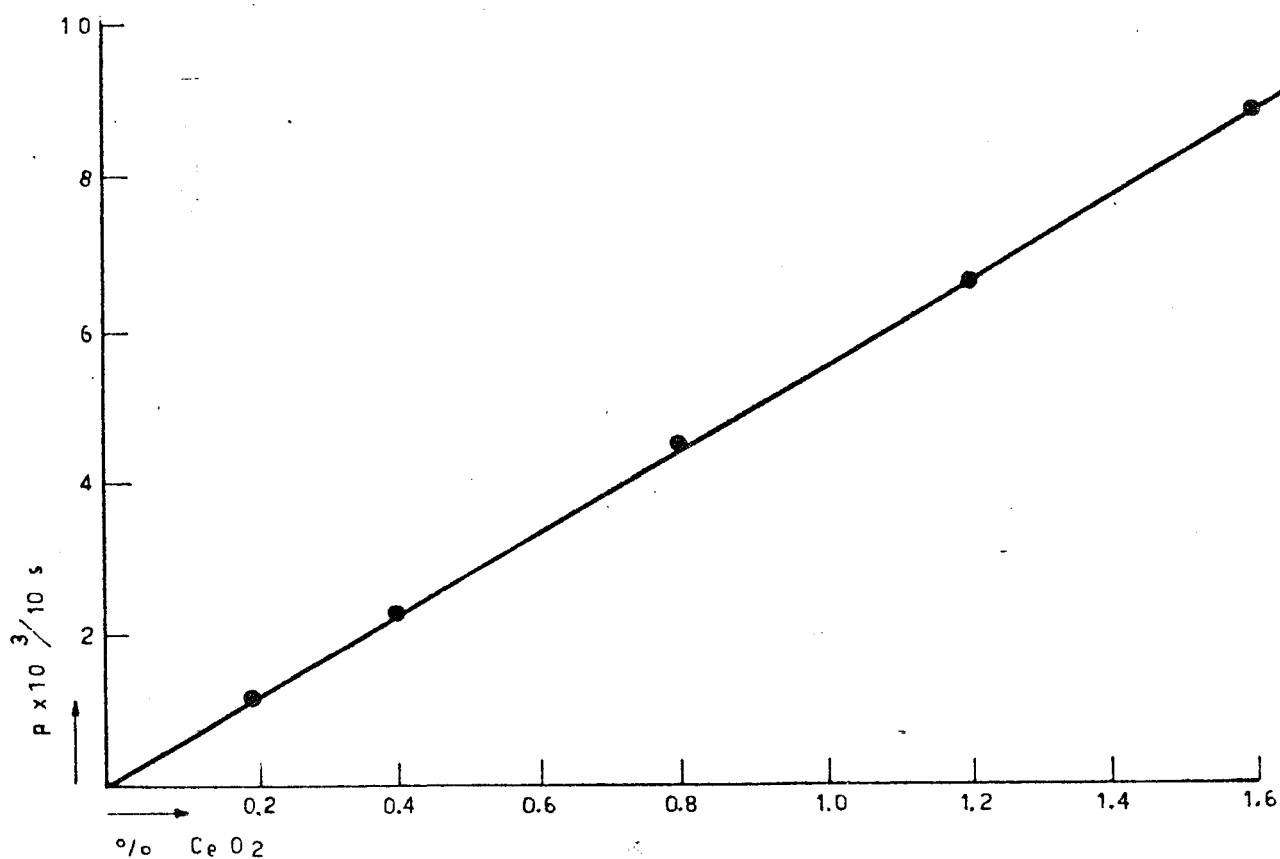


Fig.4-XVI -W-54kV-16mA-PE-FC-ar-160u-lg-mylar- $2\theta=1,26$ -BG=0,20-
-disc(0/3,40/3,00/1)-10seg-P.Sint=14800-f=1,8.10⁻⁴-

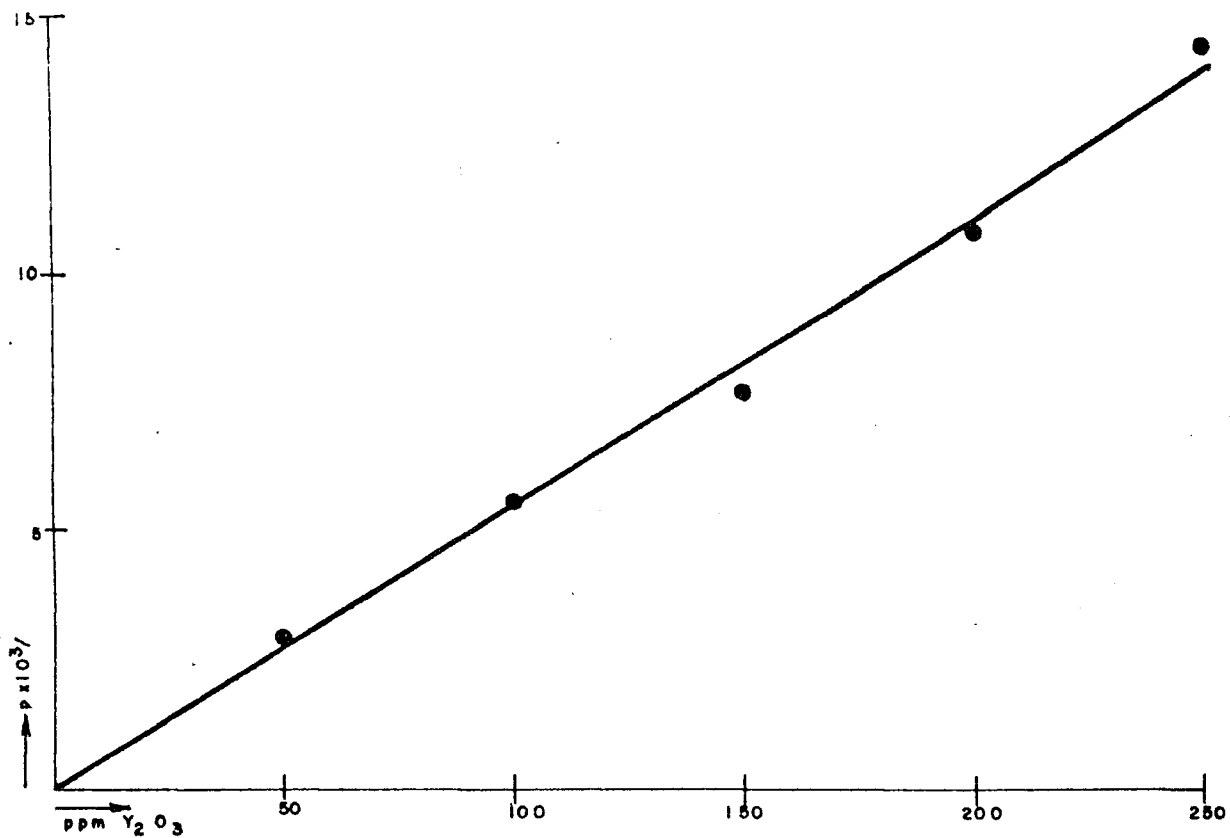


Fig. 4-XVII
 -W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =35,68-BG=36,60-
 -disc(4/5,52/2,00/1)-20seg-P.Sint=855-f=1,82(ppm)-

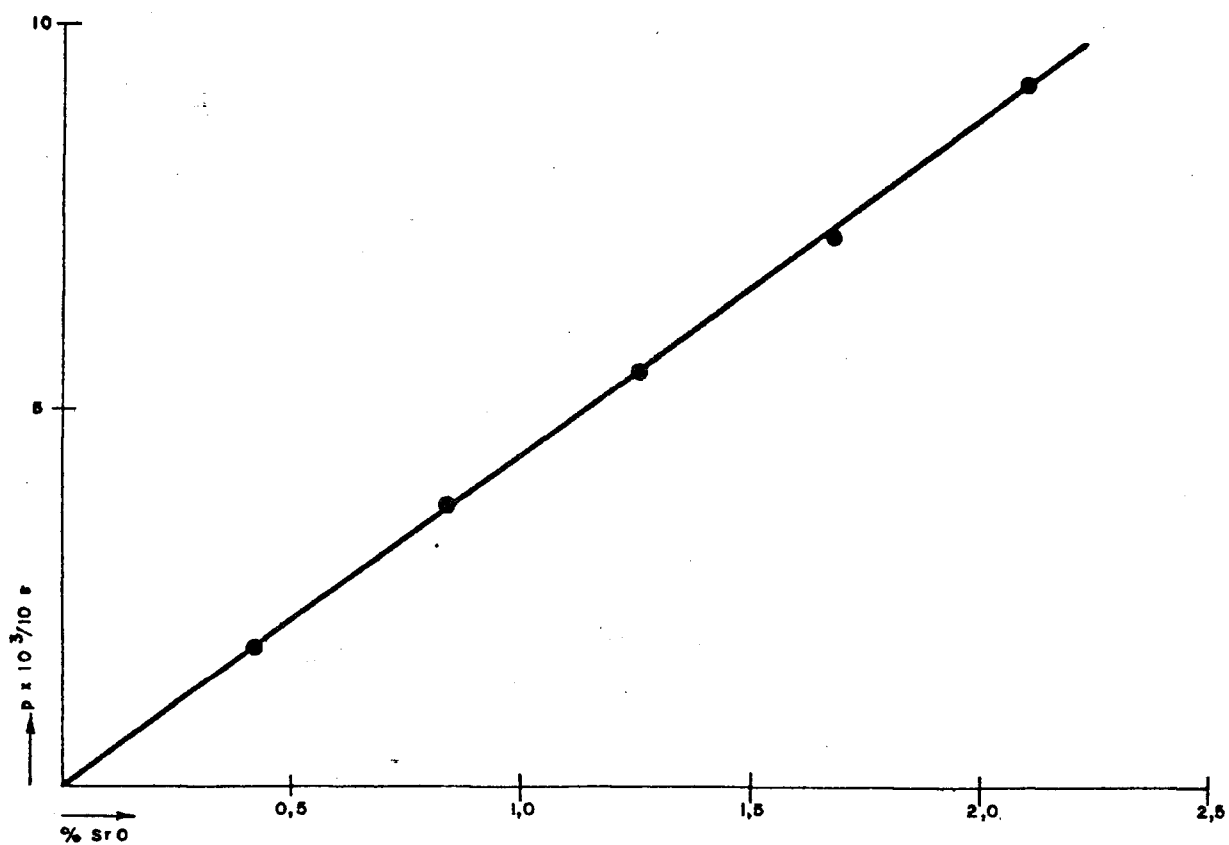


Fig. 4-XVIII
 -W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160 μ -lg-mylar-2 θ =37,75-BG=37,00-
 -disc(4/5,50/1,00/1)-10seg-P.Sint=850-f=2,265.10⁻⁴-

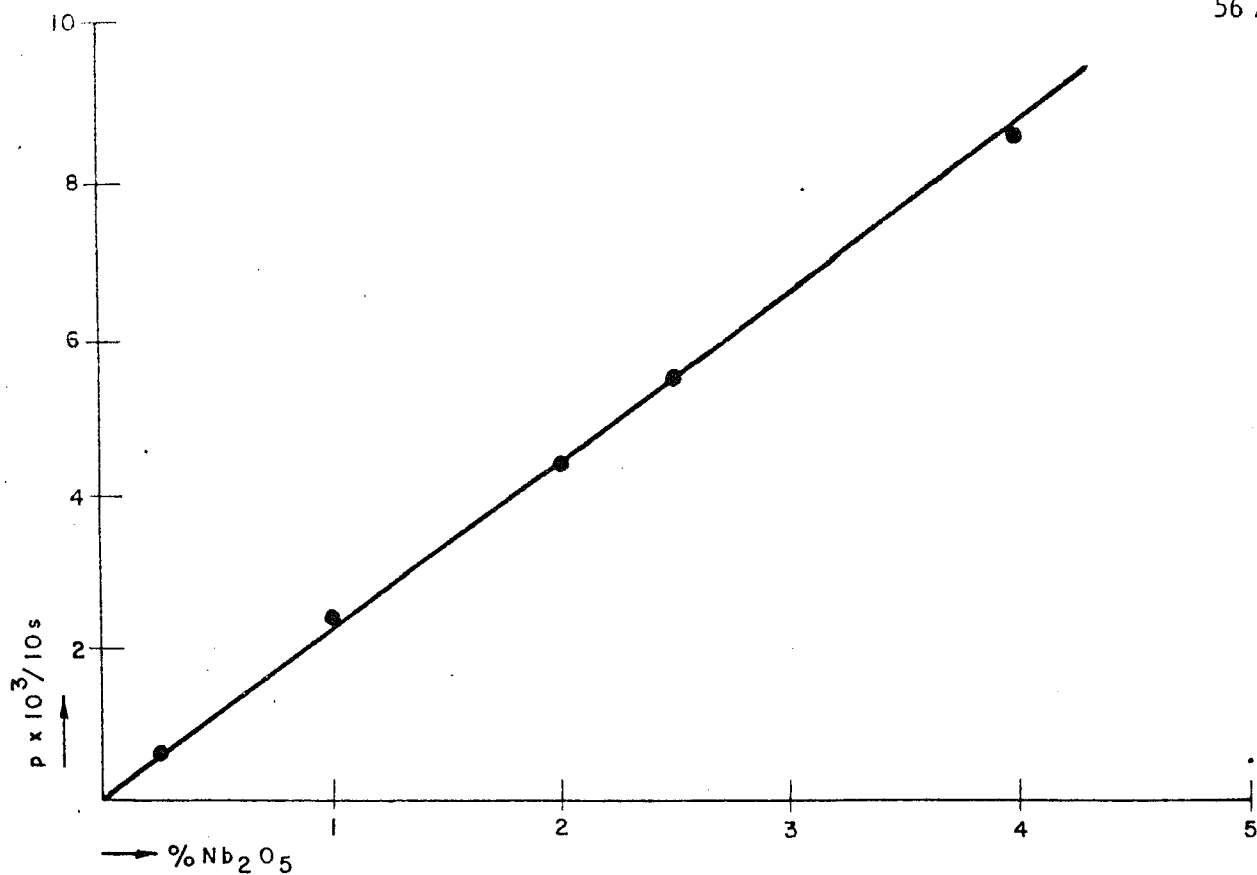


Fig. 4-XIX

-W-54kV-16mA-Top-CP-ar-160u-1g-mylar-2θ=32,06-BG=despr.-
 -disc(5/3,30/5,00/0,1)-10seg-P.Sint=2710-f=4,64.10⁻⁴-

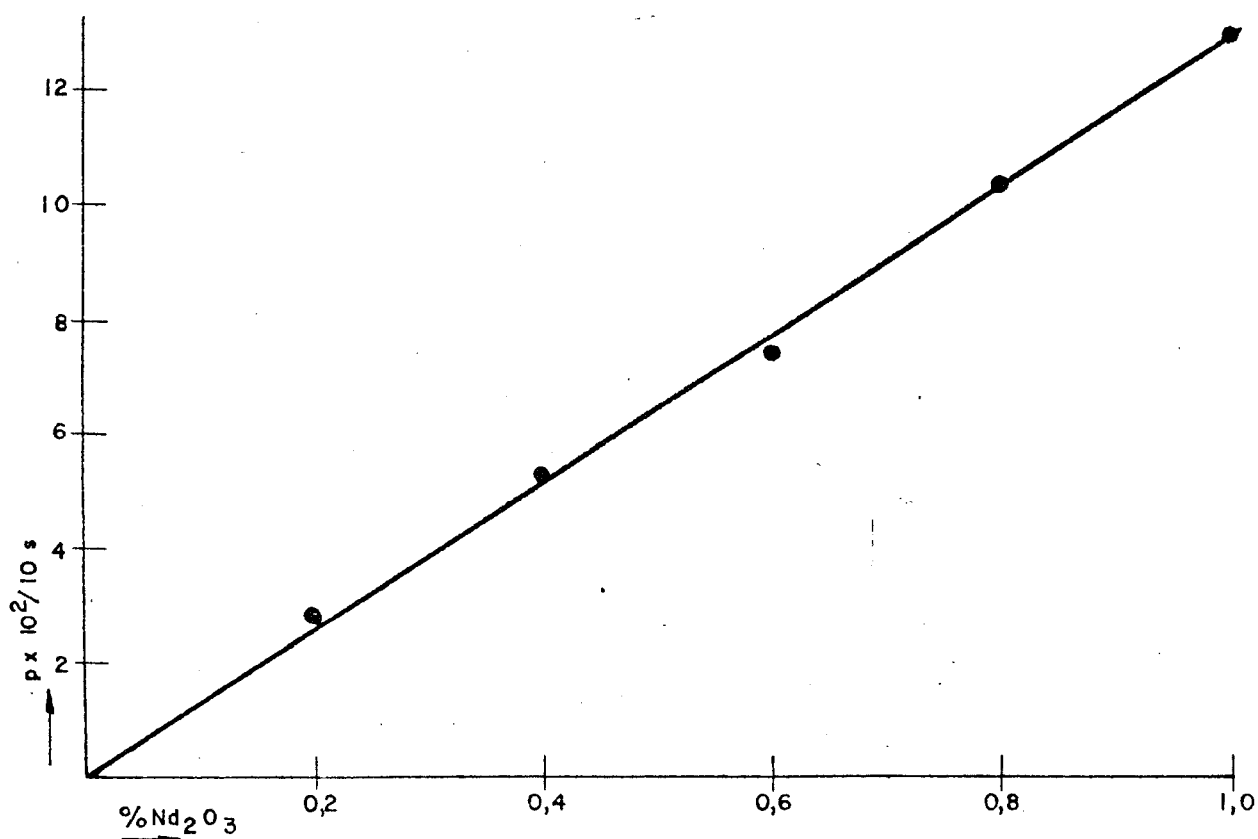


Fig. 4-XX

-W-54kV-16mA-LiF-CP-ar-160u-1g-mylar-2θ=65,16-BG=62,00-
 -disc(2/8,56/2,00/1)-10seg-P.Sint=2200-f=7,69.10⁻⁴-

5 - CONCLUSÕES

A espectrometria por fluorescência de raios-X é um método analítico qualitativo e quantitativo para os elementos de números atômicos superiores a 11. Pode ser usado como um processo não destrutivo; independe das ligações químicas dos elementos e do estado físico da amostra. Sua sensibilidade para a maioria dos elementos vai à ordem de alguns ppm. Aplica-se bem a qualquer faixa de concentrações. É rápido e pode medir todos os elementos na mesma preparação. Presta-se bem para análise de rotina, com baixo custo.

Quanto aos métodos descritos:

- O método de comparações com padrões é aplicado em amostras com matriz pouco variável. É o mais rápido, porém o menos preciso.
- O método de agrupamento de amostras semelhantes é consequência do anterior, quando as amostras têm matrizes que variam dentro de certos limites.
- O método do sistema de equações tem boa precisão para análise de muitos elementos por amostra e é de aplicação geral mas é trabalhoso e demorado.
- O método de acréscimos é o mais preciso e o mais adequado para análise de poucos elementos por amostra. Torna o laboratório de raios-X mais independente do apoio de outros métodos analíticos.
- O método de diluições oferece precisão razoável em análises quantitativas de amostras de composições muito variadas. Pode ser usado em rotina. Usa somente 100 mg de amostra para a análise de todos os elementos, a partir do sódio.

A espectrometria por fluorescência de raios-X pode ser empregada como método de análise para cobertura dos trabalhos de estudo de uma ocorrência mineral, como a descrita, de urânio e elementos associados. Neste caso são importantes as características:

Presteza: o tempo de análise por elemento é muito baixo. Mesmo levando em conta o tempo de preparação da amostra, é possível um grande número de análises diárias, da ordem de 80. Os resultados, sendo prontamente conhecidos pela equipe de campo, dão orientação segura e constante ao desenvolvimento dos trabalhos.

Grau de precisão: variável, em função do método empregado, pode atingir 1% relativo. No caso de um estudo de jazida, baixando a necessidade de precisão, o rendimento pode ser aumentado.

Custo operacional: depende só do uso do equipamento e da mão de obra dos operadores, não dependendo de material de consumo. O custo da análise por elemento é muito baixo.

Para o trabalho de Araxá foram analisados 9 elementos em 25.000 amostras em dois anos de trabalho.

6 - REFERÊNCIAS

- 1 - CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1959.
- 2 - TAYLOR, A. X-ray metallography. New York, J. Wiley c 1961
- 3 - PARRISH, W., ed. Advances in X-ray diffraction and X-ray spectrography. s.l., Centrex Pub. Co., 1962.
- 4 - GUINIER, André. Radiocristallographie. Paris, Dunod, 1945.
- 5 - HEINRICH, E. Wm. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. New York, McGraw-Hill, c 1958.
- 6 - LEIGHTON, Robert B. Principles of modern physics. New York, McGraw-Hill, 1959.
- 7 - GÉNIE atomique, tome 2. Saclay, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires; Paris, Presses Universitaires, 1960.
- 8 - CLARK, George L., ed. The encyclopedia of X-rays and gamma rays. New York, Reinhold; London, Chapman & Hall, c 1963.
- 9 - PINTO, Cássio Mendonça et alii. Determinação de pequenos teores de urânio em minérios pelo processo fosfato-vanadato. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968.
- 10 - TUPYNAMBÁ, Geraldo Aurélio Cordeiro. Análise de rotina de urânio e tório pelo método dos neutrons retardados. Tese. Instituto de Pesquisas Radioativas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1969.
- 11 - MURTA, C.C. et alii. Aplicação da fluorescência e difração de raios-X nos estudos de minérios complexos de Araxá, M.G. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, s.d.

- 12 - FERREIRA, O.L. & CASTRO, L.O. Análise estatística dos teores de urânio do corpo da área A III, Araxá, M.G. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, s.d.
- 13 - CASTRO, L.O. A pesquisa de urânio em Araxá. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, s.d.
- 14 - MURTA, C.C. et alii. Mineralogia do depósito de terras raras, nióbio e urânio da área zero, Araxá, M.G. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, s.d.
- 15 - POMMEY, G. Emploi de la fluorescence X en métallurgie. IN: Conférences du Colloque de Grenoble, 16 au 19 novembre 1959. Eindhoven, Philips, 1959. P. 64-75.
- 16 - PHILIPS. Scientific equipment: application data Eindhoven 1960. V.1.n.1-40.
- 17 - DESPUJOLS, J. Méthodes d'analyses par fluorescence X utilisées au laboratoire de chimie physique; applications aux minerais. In: Conférences du Colloque de Grenoble, 16 au 19 novembre 1959. Eindhoven, Philips, 1959.
- 18 - GUILLET, A. Utilisation de la fluorescence X dans un laboratoire de traitements des minerais d'uranium. In: Conférences du Colloque de Grenoble 16 au 19 novembre 1959. Eindhoven, Philips, 1959, p. 84-109.
- 19 - BERMUDEZ POLONIO, J. Quelques aspects de la spectrométrie d'émission de rayons X dans l'analyse des matériaux qui intéressent l'industrie nucléaire. In: Conférences du Colloque de Madrid 2 au 5 octobre 1962. Eindhoven, Philips, 1962. p. 167-189.
- 20 - SAHORES, J. Automatisation de l'analyse diffractométrique pour l'étude de très grandes séries d'échantillons géologiques. In: Conférences du Colloque de Madrid 2 au 5 octobre 1962. Eindhoven, Philips, 1962. p. 194-9.

- 21 - TERTIAN, R. Fluorescence X; de la prevision par le calcul des courbes d'étalonnage et de la possibilité d'effectuer des analyses sans étalons; exemples d'application. In: Conférences du Colloque de Bruxelles 23 au 29 avril 1964. Eindhoven, Philips, 1964. V.1, p. 1-14.
- 22 - DANIELS, A. Application de la fluorescence des rayons X à l'analyse des matières dans une usine d'agglomération. In: Conférences du Colloque de Bruxelles 23 au 29 avril 1964. Eindhoven, Philips, 1964. V.1, p. 15-25.
- 23 - JENKINS, R. Trace element analyses by X-ray fluorescence spectrometry. In: Sheffield Symposium. Papers presented at the 4th Conference on X-ray Analytical Methods, 31 August - 4 September 1964. Eindhoven, Philips, 1964. p. 49-63.
- 24 - DE VRIES, J.L. Evaluation de la technique d'analyse par fluorescence X. In: Conférences du Colloque de Lausanne In: 29, 30 septembre et 1er octobre 65. Eindhoven, Philips, 1965. p. 1-8.
- 25 - PASCAL, Paul, dir. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1960. Tome 15 fascicule 1.