



DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS EM URÂNIO POR POLAROGRAFIA
DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA. ESTUDO DO SISTEMA

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ - Cd^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Ti^{+++} , Bi^{+++}

Luiz Antonio Oliveira Bueno

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 028

OUTUBRO/1976

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 026

OUTUBRO/1976

**DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS EM URÂNIO POR POLAROGRAFIA
DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA. ESTUDO DO SISTEMA**

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ - - Cd^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Tl^{+++} , Bi^{+++}

Luiz Antonio Oliveira Bueno

Dissertação para obtenção do título de "Mestre em
Química Analítica" - Orientador Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e defendida em 16 de outubro de 1974,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM SETEMBRO/1975.

CONSELHO DELIBERATIVO

Dr. Klaus Reinsch – Presidente
Dr. Roberto D'Utra Vaz
Eng.^o Hélio Modesto da Costa
Eng.^o Ivano Humbert Marchesí
Prof. Admer Cervellini

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO – BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I	
I.1 – Introdução	1
I.2 – Objetivo	2
I.3 – Métodos de Determinação de Cd, Pb, Tl, Bi e Cu em Urânio	2
I.3.1 – Métodos Baseados em uma Separação Química Prévia	2
I.3.1.1 – Precipitação	2
I.3.1.2 – Extração por Solventes	3
I.3.1.3 – Resina de Troca Iônica	4
I.3.2 – Métodos de Determinação Direta	4
I.4 – Escolha do Método de Determinação	5
CAPÍTULO II	
ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA ...	6
II.1 – Fundamento Teórico da Análise de Dissolução Anódica	6
II.1.1 – Tipos de Eletrodos de Mercúrio	6
II.1.2 – Deposição Catódica	7
II.1.3 – Eletrodissolução	9
II.1.3.1 – Curva Característica da Corrente Anódica x Voltagem	9
II.1.4 – Análise Quantitativa	10
II.1.5 – Limite de Detecção	13
II.1.6 – Intervalo de Potencial de Trabalho	13
CAPÍTULO III	
APARELHAGEM EMPREGADA, REAGENTES E PADRÕES	13
III.1 – Aparelhagem	13
III.1.1 – Circuito Elétrico e Componentes	13
III.1.2 – Célula Eletrolítica	16
a) Eletrodo de Referência	16
b) Eletrodo de Trabalho	18
III.1.3 – Agitador Magnético	16

	Página
III.1.4 – Barra de Agitação	16
III.1.5 – Banho Termostatizado	19
III.1.6 – Nitrogênio	19
III.2 – Reagentes	19
III.3 – Padrões	20
 CAPÍTULO IV	
DETERMINAÇÃO DIRETA DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SAIS DE URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA	21
IV.1 – Escolha do Eletrólito Suporte para a Determinação de Alguns Elementos Traços em Urânio	21
IV.2 – Procedimento Experimental	22
IV.2.1 – Complexação do Urânio (VI) e Separação dos Metais	22
IV.2.2 – Condições para a Eletrodeposição de Metais na Presença de Urânio	23
IV.2.3 – Condições de Trabalho	23
 CAPÍTULO V	
RESULTADOS	24
V.1 – Limite de Detecção	24
V.2 – Curvas de Calibração	24
V.3 – Interferências	24
V.3.1 – Interferência do Chumbo na Determinação do Cádmio	28
V.3.2 – Interferência do Cádmio na Determinação do Chumbo	28
V.3.3 – Interferência do Chumbo na Determinação do Tálho	28
V.3.4 – Interferência do Tálho na Determinação do Chumbo	28
V.3.5 – Interferência do Cobre na Determinação do Bismuto	28
V.3.6 – Interferência do Bismuto na Determinação do Cobre	33
V.4 – Aplicação do Método	34
 CAPÍTULO VI	
CONCLUSÕES	36
 CAPÍTULO VII	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS EM URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA. ESTUDO DO SISTEMA



Luiz Antonio Oliveira Bueno

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um método eletroanalítico de pré-concentração e análise dos elementos Cd, Pb, Ti, Bi e Cu, presentes como impurezas nos sais de urânio.

Utilizou-se a técnica de polarografia de dissolução anódica, tendo-se como eletrodo o de mercúrio de gota pendente.

A interferência do próprio urânio na determinação destes elementos foi eliminada através a alteração do seu potencial de redução para $-1,0 \text{ V}$ x eletrodo Ag/AgCl possibilitando desta forma a análise dos elementos que se reduzem a potenciais mais positivos.

Isto foi possível pela adição suficiente de K_2CO_3 à solução de clorato de urânio (4 ions carbonato para 1 ion urânio), de modo a formar o anion complexo urânio tricarbonato $([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-})$.

O eletrólito suporte foi o próprio complexo, com leve excesso de K_2CO_3 0,1 M.

A concentração final em urânio variou de 2 a 5 g/l. Os limites de detecção para os elementos estudados variaram de 0,08 a 1,27 ppm (μg elemento/g U).

Constatou-se ser esta técnica muito conveniente por sua alta sensibilidade e por permitir a determinação daqueles elementos diretamente na solução de urânio, dispensando qualquer separação química prévia.

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

Em virtude da crescente aplicação da energia nuclear para fins pacíficos, torna-se necessário cada vez mais o aperfeiçoamento de métodos de separação, concentração e determinação de elementos traços contidos no urânio e outros materiais de interesse nuclear.

Desta forma, é de primordial importância o controle das impurezas existentes no urânio utilizado para a fabricação do combustível nuclear, especialmente aquelas que possuem elevada seção de choque para absorção de nêutrons térmicos.

Este trabalho é uma contribuição a mais no controle de algumas impurezas presentes no diuranato de amônio (DUAN) produzido pela usina piloto de purificação de urânio da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) de São Paulo.

Para isso, utilizou-se da técnica de polarografia de dissolução anódica, que consiste em concentrar, através de uma eletrólise preliminar, o elemento sobre um eletrodo, e a seguir redissolvê-lo eletroliticamente. Através da medida da corrente de dissolução anódica é possível, então, a determinação quantitativa desse elemento.

Neste trabalho estudou-se o uso do carbonato de potássio como agente complexante para o urânio, possibilitando desta forma a determinação direta dos metais cádmio, chumbo, tálio, bismuto e cobre, presentes ao nível de traços nos sais e óxidos de urânio nuclearmente puros. O eletrodo escolhido foi o da gota pendente de mercúrio, e os potenciais medidos contra um eletrodo de Ag/AgCl.

1.2 – OBJETIVO

A finalidade deste trabalho foi adaptar um método polarográfico na determinação direta de alguns elementos traços em sais de urânio de pureza nuclear produzidos no IEA.

A técnica utilizada foi a da polarografia de dissolução anódica, não havendo necessidade de uma separação química prévia do urânio, pois o mesmo era complexado com CO_3^{2-} . Esta complexação permite a determinação direta dos elementos estudados (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu) sem interferência da matriz urânio.

1.3 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE Cd, Pb, Tl, Bi e Cu em URÂNIO

Estes elementos podem ser excepcionalmente determinados diretamente no urânio por técnicas como fluorescência de raios-x, absorção atômica e espectrografia de emissão óptica. Porém, quando as suas concentrações são muito baixas, é difícil analisá-los na presença do urânio. Os problemas mais frequentes são a interferência do maior constituinte, o próprio urânio (absorção atômica, raios-x) ou baixa sensibilidade (Pb e Bi por espectrografia óptica).

Nestes casos, geralmente, a abordagem do problema é feita pela opção de um método de separação prévia da matriz (urânio) ou dos elementos traços, com posterior concentração e determinação dos elementos de interesse por uma das diversas técnicas instrumentais à disposição, como absorção atômica, raios-x, espectrografia, polarografia, espectrofotometria, espectrofluorimetria etc.

1.3.1 – MÉTODOS BASEADOS EM UMA SEPARAÇÃO QUÍMICA PRÉVIA

Os métodos mais comumente utilizados na separação destes elementos da matriz urânio são:

- precipitação
- extração por solventes
- resina de troca iônica

1.3.1.1 – PRECIPITAÇÃO

A precipitação destes elementos em solução de urânio foi feita por UPOR⁽⁷⁹⁾, que complexou o urânio com Na_2CO_3 e usou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ como carregadores e fez a determinação semiquantitativa pela análise fotométrica ou espectrográfica do precipitado.

ABRÃO⁽¹⁾ determinou cádmio polarograficamente em solução de sulfato ou nitrato de urânio após uma precipitação do mesmo com bismutol a pH 1-3.

1.3.1.2 – EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Na extração por solventes procura-se separar o elemento matriz, determinando-se microconstituintes no "refinado", ou então, melhor ainda, separar os elementos traços extraíndo-os preferencialmente para a fase orgânica. A primeira situação é mais geral e apenas poucas publicações fazem uso da segunda técnica.

O extraente mais divulgado para o urânio é, fora de dúvida, o fosfato de tri-n-butila (TBP). Eter dietílico e acetato de etila são freqüentemente usados para a extração de pequenas quantidades de urânio. Mais recentemente as aminas de cadeia longa ocupam posição de destaque para a micro e a macro extração do urânio.

MARCHART⁽⁴⁴⁾ separou cobre do urânio por extração desta com TBP-CCl₄, em meio HNO₃ 6N. A fase aquosa resultante, a qual continha cobre, foi evaporada e o resíduo analisado pela técnica de ativação com neutrons. LECLAINCHE⁽⁴¹⁾ também utilizando o TBP saturado em HNO₃ 7N, extraiu o urânio e determinou espectrograficamente cádmio, chumbo e cobre no refinado. JAROS⁽³³⁾ usou TBP-CCl₄ (1:9) e TBP-hexano (2:1) para a extração do urânio e analisou cádmio no refinado por espectrofotometria de absorção atômica.

Trabalhando com TBP-querosene como extrator do urânio, alguns pesquisadores^(73,74) separaram e determinaram cádmio no refinado por espectrofotometria de absorção atômica. ROLLIG e outros⁽⁶⁶⁾ utilizaram TBP-eter etílico para a separação do urânio e determinação posterior do chumbo no refinado. Destacam-se ainda os trabalhos de ISHII e TAKEUCHI⁽³⁰⁾ e o de ALMAGRO⁽⁴⁾, que utilizaram o ciclohexano, tetracloreto de carbono e o acetato de etila como diluentes para TBP, na extração do urânio. A fase aquosa contendo os elementos a serem analisados foi levada à secura na presença de H₂SO₄ e HClO₄. Cobre e chumbo foram determinados por polarografia de corrente alternada⁽³⁰⁾, utilizando como eletrólito suporte uma solução de HCl 0,001 M-ácido tartárico 0,1 M. O eletrólito suporte usado na determinação de cádmio e cobre foi piridina 2 M-cloreto de piridina 0,06 M ou 1M NH₄Cl-NH₄OH⁽⁴⁾.

Ditizona em CCl₄ foi utilizada como extrator por GOLKOWSKA⁽²⁷⁾, que extraiu cádmio do urânio e determinou-o por espectrofotometria. MORIMOTO e ASHIZAWA⁽⁵²⁾ trabalhando com ditizona em CHCl₃ a pH entre 3,3 e 3,7, extraíram cádmio de uma solução de urânio. Reextraíram-no com HCl 0,1 N e determinaram-no por espectrofotometria na presença de KCN e NaOH.

A extração de cádmio como ditizonato em CCl₄, de uma solução de urânio também foi estudada^(76,77), tendo-se analisado este elemento por espectrografia e polarografia de corrente alternada. Cobre foi analisado por espectrofotometria⁽⁴⁵⁾, após sua extração de uma solução de urânio utilizando como extrator ditizona a pH 1,5 na presença de KBr.

SAITO E TAKEUCHI⁽⁷⁰⁾, trabalhando com ditizona-benzeno a pH 8-9, extraíram cádmio, chumbo e cobre de uma solução de urânio. Cádmio e chumbo são reextraídos com HClO₄ 0,3 N e determinados por polarografia de corrente alternada. A solução de benzeno contendo cobre é evaporada até secura, e o resíduo é dissolvido em HClO₄ e determinado polarograficamente. Também utilizando benzeno-ditizona como extrator, os autores acima separaram chumbo do urânio⁽⁶⁹⁾. Para mascarar traços de impurezas de outros elementos, foi adicionado à amostra citrato de amônio, sulfato de sódio, cianeto de potássio e hidróxido de amônio. O chumbo foi reextraído com HClO₄ e determinado pela técnica de polarografia de corrente alternada.

Um estudo sobre separação desses elementos em urânio por tri-n-octilamina (TOA) foi feito por ABRÃO⁽²⁾, que utilizou como diluentes para a amina xileno, varsol e metil isobutil cetona em meio clorídrico, na presença de tiouréia como agente complexante.

MORAES⁽⁶¹⁾ utilizando também TOA como extrator, diluída em benzeno, extraiu cádmio,

chumbo e bismuto de uma solução de cloreto de urânio. A esta solução foi adicionado KI para melhorar a extração. Posteriormente foram determinados pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Usando a técnica de cromatografia de extração JESUS⁽³⁴⁾ separou cádmio, chumbo e bismuto de uma solução de cloreto de urânio em HCl 0,5 N, utilizando como extrator a TODA fixada na alumina (Al_2O_3). Esses elementos foram eluídos com HNO_3 0,5 N mais tiouréia 1 M.

A extração de cobre com 2,2'-biquinilil em pentanol e posterior determinação por espectrofotometria também foi estudada⁽⁷⁸⁾.

MOTOJIMA e outros⁽⁵⁴⁾ complexaram o cobre com 8-hidroxiquinolina e extraíram-no quantitativamente com $CHCl_3$ a pH entre 3,1 e 3,3. Elementos em quantidade mínima que o acompanham, incluindo urânio, são removidos por uma nova extração com solução de NaOH 15%. A extração do complexo de cobre com $CHCl_3$ e posterior determinação por espectrofotometria, também foi estudada⁽⁷⁶⁾.

Destaca-se ainda a extração de cádmio e cobre por tri-octil-fosfínico (TOPD) e posterior determinação por polarografia de pulso⁽¹⁷⁾.

Estes são apenas alguns poucos exemplos de aplicação das técnicas de extração por solventes, para a separação urânio-elementos impurezas, não cabendo aqui uma revisão exaustiva e mais completa deste vastíssimo campo de interesse em química de separação.

1.3.1.3 – RESINA DE TROCA IÔNICA

Utilizando-se da resina Dowex 1-X4, NAKASHIMA separou Cd⁽⁵⁵⁾ e Pb⁽⁵⁶⁾ de uma solução de cloreto de urânio e determinou-os por polarografia de onda quadrada, tendo como eletrólito suporte KCl 1 M.

Após uma separação do urânio através da resina Dowex 1-X4, RUF⁽⁶⁸⁾ determinou cádmio pela técnica de ativação de nêutrons. O estudo da separação de cádmio de uma solução de urânio por intermédio de uma resina Amberlite IR-120 também foi feito⁽²³⁾. O cádmio nesse caso foi eluído com HCl 1 N e determinado polarograficamente.

JARMAN e MATIC⁽³²⁾ separaram cádmio do urânio utilizando uma resina Amberlite CG-400. O cádmio foi eluído com HNO_3 1 N e determinado polarograficamente, tendo como eletrólito suporte $NH_4OH - NH_4Cl$.

BERTHELOT e colaboradores⁽¹¹⁾ concentraram o cádmio numa coluna de celulose e o urânio residual foi eluído com eter etílico contendo 5% de HNO_3 . A celulose foi calcinada e o resíduo analisado espectrograficamente. Também utilizando-se de uma resina de fosfato de celulose em meio HCl 1 N⁽¹²⁾, foi possível separar do urânio e determinar por polarografia de onda quadrada, cádmio, chumbo e cobre, sendo que o eletrólito suporte utilizado foi o ácido fosfórico 1 M.

Também aqui citamos estes poucos exemplos do uso da técnica de troca iônica para a resolução dos problemas de separação urânio-elementos impurezas, servindo apenas para situar a necessidade de uma separação química prévia para a determinação de elementos traços em urânio.

1.3.2 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DIRETA

A determinação direta de elementos metálicos em soluções contendo urânio, sem que haja necessidade de uma separação prévia da matriz (urânio), é um método que tem requerido atenção

especial dada a vantagem que apresenta de diminuir o risco de perda de material em consequência de um menor número de vezes que o mesmo é manipulado.

Apesar de apresentar vantagens, a determinação direta de elementos contidos em soluções de urânio tem sido pouco explorada, posto que este elemento interfere sensivelmente nas medidas. Nos métodos espectrográficos, por exemplo, a queima direta de amostras de urânio em um arco de corrente contínua produz um espectro excessivamente complexo associado a um fundo espectral muito intenso, impossibilitando a identificação e medida das linhas de muitos elementos presentes no urânio como impurezas (evidentemente, existem artifícios que permitem contornar o problema, como é o da técnica de destilação fracionada com carreadores); da mesma forma, encontram-se dificuldades semelhantes em técnicas polarográficas, onde o urânio é reduzido em um determinado potencial que geralmente corresponde ao intervalo do potencial de trabalho, interferindo, conseqüentemente, na determinação dos elementos estudados.

Utilizando-se da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, alguns pesquisadores^(14,28) determinaram cobre diretamente no urânio.

ISSA⁽³¹⁾, aproveitando-se do fato de certos agentes de superfície ativa (detergentes) retardarem ou acelerarem a redução de cobre ou urânio sobre o eletrodo rotativo de gota de mercúrio, determinou polarograficamente Cu(II) na presença de U(VI), usando como eletrólito suporte Na_2SO_4 0,8 M, $10^{-3}\%$ de dodecilsulfato (DDSO_4^-) e $10^{-3}\%$ de Triton X-100. No caso, a redução do Cu(II) é acelerada quando é adicionado DDSO_4^- à solução, e completamente retardada por dodecilmônio (DDA^+). O contrário ocorre para o U(VI), ou seja, redução retardada na presença de DDSO_4^- e acelerada por DDA^+ .

BALL e outros^(6,8) também determinaram cobre em solução de urânio, sem prévia separação, utilizando como eletrólito suporte ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA), citrato de sódio-carbonato de amônio. O urânio não interfere em nenhum desses meios, porque não é reduzido dentro do intervalo de potencial aplicado. Esta é uma condição sem a qual não seria possível a determinação direta de elementos metálicos na presença de urânio, pela técnica polarográfica.

1.4 – ESCOLHA DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO

KEMULA e outros⁽³⁹⁾ apresentam um método de determinação direta de Cd, Pb e Cu no urânio. Baseia-se, este método, na adição de agentes complexantes, a fim de alterar o potencial de redução do urânio, podendo dessa maneira analisá-los sem interferência nenhuma do mesmo. O eletrólito suporte utilizado é o próprio complexo formado entre o urânio e o agente complexante, como também o excesso de carbonato, neste caso o próprio agente complexante para o urânio (capítulo IV).

Para a análise de Cd, Pb, Tl, Bi e Cu foi utilizada a técnica de polarografia de dissolução anódica, também chamada de polarografia inversa (capítulo II), tendo como eletrodo de trabalho o da gota pendente de mercúrio e como eletrodo de referência o de Ag/AgCl.

A escolha desse método para aplicação no presente trabalho deve-se à sua simplicidade; número reduzido de etapas desde a complexação até a determinação, diminuindo, portanto, o tempo gasto na análise; à sua grande sensibilidade e também ao fato de a concentração do elemento se realizar apenas pela aplicação de um força eletromotriz. De um modo geral a técnica permite a determinação de íons que se reduzem ao estado elementar numa região de potencial aplicado antes de a redução do próprio urânio acontecer.

CAPÍTULO II

ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos sobre métodos eletroanalíticos tem sido preferencialmente dirigidos ao aumento de sensibilidade de suas várias técnicas. Em nenhum caso, entretanto, pode este aumento ser considerado indefinidamente, visto que, na análise de uma solução extremamente diluída, a corrente residual pode ser razoavelmente maior que a corrente analítica a ser medida.

Estudou-se, então, o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, nos quais a corrente de difusão dos íons seria aumentada, eliminando-se a possibilidade de um aumento simultâneo da corrente residual, aumentando, desta forma a sensibilidade e o limite de detecção. O melhor caminho encontrado foi através da análise de dissolução anódica (24,36,38,50,53,63,71).

II.1 – FUNDAMENTO TEÓRICO DA ANÁLISE DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Esta técnica consiste em concentrar a substância a ser determinada sobre o eletrodo indicador, através de uma eletrólise preliminar. A substância concentrada é, a seguir, eletroliticamente redissolvida do eletrodo, podendo a análise ser realizada por um dos vários métodos eletroquímicos conhecidos. Concentrando dessa maneira o elemento de interesse, é possível analisar soluções bem diluídas. A vantagem deste procedimento, comparado com outros métodos de concentração, reside no fato de que o processo de concentração se realiza no mesmo eletrodo e na mesma solução na qual a curva de oxidação anódica será registrada. Os elétrons aceitos do eletrodo fazem o papel do reagente usado em concentração, excluindo-se portanto, a possibilidade de introduzir impurezas eventualmente contidas nos mesmos.

Os métodos de eletrodeposição podem ser classificados em estequiométricos e não estequiométricos, dependendo se a pré-eletrólise é realizada completamente ou não, isto é, se todos os íons do elemento são depositados ou não.

A eletrodissolução do elemento na amostra concentrada, também pode ser classificada como estequiométrica ou não estequiométrica, e a escolha depende primeiramente do tipo de eletrodo usado e do caráter da eletrodeposição inicial.

Um dos mais versáteis, rápidos e sensíveis tipos de análise de dissolução anódica é a que envolve o uso do microalimentador de mercúrio, também denominado eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP), em métodos onde nem a pré-eletrólise e nem o processo de dissolução são realizados completamente.

II.1.1 – TIPOS DE ELETRODOS DE MERCÚRIO

Dentre os vários tipos de eletrodo de mercúrio, podem ser citados os seguintes:

1 – Eletrodo de Prata Amalgamado e Eletrodo de Platina Amalgamado

Neste caso, um fio de $\text{Ag}^{(108,68)}$ ou $\text{Pt}^{(35,46)}$ é colocado dentro de um receptáculo de vidro (de pequenas dimensões) permanecendo externamente uma parte deste fio, a qual será amalgamada.

2 – EMGP Suspenso por Contato Metálico

CAPÍTULO II

ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos sobre métodos eletroanalíticos tem sido preferencialmente dirigidos ao aumento de sensibilidade de suas várias técnicas. Em nenhum caso, entretanto, pode este aumento ser considerado indefinidamente, visto que, na análise de uma solução extremamente diluída, a corrente residual pode ser razoavelmente maior que a corrente analítica a ser medida.

Estudou-se, então, o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, nos quais a corrente de difusão dos íons seria aumentada, eliminando-se a possibilidade de um aumento simultâneo da corrente residual, aumentando, desta forma a sensibilidade e o limite de detecção. O melhor caminho encontrado foi através da análise de dissolução anódica (24,36,38,50,53,63,71).

II.1 – FUNDAMENTO TEÓRICO DA ANÁLISE DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Esta técnica consiste em concentrar a substância a ser determinada sobre o eletrodo indicador, através de uma eletrólise preliminar. A substância concentrada é, a seguir, eletroliticamente redissolvida do eletrodo, podendo a análise ser realizada por um dos vários métodos eletroquímicos conhecidos. Concentrando dessa maneira o elemento de interesse, é possível analisar soluções bem diluídas. A vantagem deste procedimento, comparado com outros métodos de concentração, reside no fato de que o processo de concentração se realiza no mesmo eletrodo e na mesma solução na qual a curva de oxidação anódica será registrada. Os eletrons aceitos do eletrodo fazem o papel do reagente usado em concentração, excluindo-se portanto, a possibilidade de introduzir impurezas eventualmente contidas nos mesmos.

Os métodos de eletrodeposição podem ser classificados em estequiométricos e não estequiométricos, dependendo se a pré-eletrólise é realizada completamente ou não, isto é, se todos os íons do elemento são depositados ou não.

A eletrodissolução do elemento na amostra concentrada, também pode ser classificada como estequiométrica ou não estequiométrica, e a escolha depende primeiramente do tipo de eletrodo usado e do caráter da eletrodeposição inicial.

Um dos mais versáteis, rápidos e sensíveis tipos de análise de dissolução anódica é a que envolve o uso do microalimentador de mercúrio, também denominado eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP), em métodos onde nem a pré-eletrólise e nem o processo de dissolução são realizados completamente.

II.1.1 – TIPOS DE ELETRODOS DE MERCÚRIO

Dentre os vários tipos de eletrodo de mercúrio, podem ser citados os seguintes:

1 – Eletrodo de Prata Amalgamado e Eletrodo de Platina Amalgamado

Neste caso, um fio de Ag^(18,68) ou Pt^(35,46) é colocado dentro de um receptáculo de vidro (de pequenas dimensões) permanecendo externamente uma parte deste fio, a qual será amalgamada.

2 – EMGP Suspenso por Contato Metálico

Neste caso uma ou mais gotas de mercúrio que saem de um capilar, são capturados sobre uma pequena colher e suspensas sob um fio de Pt^(22,49), Au⁽²⁵⁾ ou platina recoberta de ouro^(20,43).

3 – Eletrodo de Gota de Mercúrio "Sessil"

Aqui, uma pequena gota de mercúrio é colocada sobre um contato metálico de Pt⁽⁹⁾.

4 – Eletrodo de Mercúrio da Cuba

Este tipo de eletrodo é constituído por uma cuba contendo mercúrio, tendo como contato elétrico um fio de Pt^(7,58).

5 – Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (EMGP)

Estudaremos mais detalhadamente este eletrodo, visto que o mesmo foi por nós utilizado para a realização deste trabalho. Neste tipo de eletrodo uma pequena gota de mercúrio, de volume conhecido, escora do capilar e fica pendente sob um fio de mercúrio do tubo capilar.

Este eletrodo foi construído pela primeira vez através da conexão de um recipiente polarográfico comum de mercúrio com dois recipientes: um sob alta e o outro sob baixa pressão, podendo-se obter desta forma uma gota de mercúrio do tamanho desejado⁽⁵⁾. Este tipo de eletrodo não foi bem aceito, pois além de haver obstrução da parte superior do capilar, também foi impossível reproduzir a gota com precisão desejada.

A dificuldade de formação de uma gota padrão de mercúrio foi eliminada, quando se utilizou um recipiente fechado contendo este metal, sendo o mercúrio empurrado para fora mecanicamente. Neste caso, a parte superior do tubo capilar foi fechada com um tubo de borracha com a extremidade superior fechada. O manejo de uma pinça colocada no tubo de borracha permite o escoamento, através do capilar, de uma quantidade de mercúrio desejada e reprodutível⁽⁶⁷⁾. Posteriormente foi desenvolvido um modelo que utilizava um parafuso micrométrico para empurrar o mercúrio para fora⁽⁶⁰⁾. A reprodutibilidade foi excelente, mas o eletrodo é de construção complicada.

Um aparelho mais simples foi construído por KEMULA e KUBLIK⁽³⁷⁾. Esse eletrodo de mercúrio de gota pendente consiste de um capilar de 0,15–0,20 mm de diâmetro lacrado num recipiente contendo mercúrio. Esse recipiente é conectado a um dispositivo de plástico. Um parafuso de 2 mm de diâmetro, movendo neste dispositivo, empurra para fora uma pequena gota de mercúrio, servindo ao mesmo tempo como um contato elétrico. O recipiente precisa estar completamente cheio de mercúrio, caso contrário não poderão ser obtidas gotas reprodutíveis. O tipo de eletrodo utilizado por nós será visto no capítulo III.

II.1.2 – DEPOSIÇÃO CATÓDICA

Para aumentar significativamente a sensibilidade do método, é necessário que a concentração do metal no eletrodo também seja aumentada, o que é feito pelo processo de pré-eletrólise. Isto depende do tipo e tamanho do eletrodo bem como da proporção em que a substância eletroativa é distribuída em sua superfície.

Durante o processo da pré-eletrólise, realizada a potencial constante, recomenda-se que a solução seja agitada a fim de possibilitar um aumento na proporção de eletrodeposição. Concentração por deposição catódica em solução não agitada é menos efetiva do que em solução agitada e raramente é aplicada⁽⁴⁸⁾. A solução pode ser agitada por meio de agitador elétrico^(43,46,47,57,58) ou um agitador magnético^(21,57).

B

O potencial de pré-eletrólise deve ser o mais próximo possível do potencial de deposição do elemento, caso contrário o potencial do elemento também se deslocará para valores mais positivos.

A velocidade de agitação é usualmente 600 rpm, mas algumas vezes chega a 2.000 rpm. NEEB⁽⁶⁷⁾ constatou que acima de 1.500 rpm nenhum efeito é observado sobre corrente de oxidação anódica.

O cálculo da concentração do amálgama pode ser obtido considerando o processo de difusão dentro do EMGP. Como no processo usual, o potencial de pré-eletrólise é escolhido convenientemente catódico, de maneira que a velocidade de deposição seja controlada somente pela velocidade de transferência de massa. Então, se a agitação é constante, o fluxo de material para a superfície do eletrodo também será constante. Isto foi discutido por MAMANTOV e outros⁽⁴³⁾ que aplicaram o tratamento da difusão linear semi-infinita de um eletrodo plano para o EMGP. Isto é válido para curto tempo de pré-eletrólise; para o tempo normalmente usado com o propósito analítico, o volume limitado do eletrodo precisa ser considerado.

Resolvendo a 2ª lei de Fick para difusão esférica, demonstra-se que a concentração do metal é distribuída uniformemente no eletrodo inteiro e não somente na sua superfície⁽⁷²⁾.

Então, a concentração pode ser calculada a partir da equação aproximada:

$$C_{\text{amalg}} = 3 i_c t / 4 \pi n F r_0^3 \quad (1)$$

onde:

C_{amalg} = concentração do metal no amálgama

i = corrente de pré-eletrólise (catódica)

t = tempo de pré-eletrólise

n = número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo

F = Faraday

r_0 = raio da gota

Um valor típico de i_c para uma solução 10^{-6} M é da ordem de $0,5 \mu\text{A}$; uma eletrólise de 5 minutos produzirá um amálgama de aproximadamente 5×10^{-3} M. Portanto, a concentração aumenta cerca de 500 vezes em relação à solução original.

Em soluções de concentração abaixo de 10^{-5} M não se consegue medidas precisas para a corrente de pré-eletrólise, sendo que esta pode ser obtida por meio de extrapolação linear. Por outro lado, medidas para altas concentrações podem ser usadas para calibrar o processo de transferência de massa.

A equação 1 pode ser utilizada também para prever a sensibilidade de uma análise de dissolução, bem como selecionar tempo de pré-eletrólise apropriado.

Íons metálicos presentes em solução podem difundir através do capilar de mercúrio, mas seu pequeno diâmetro, comparado com o volume da gota, permite-nos negligenciar isto. Devido ao pequeno tamanho da gota de mercúrio, a oxidação anódica do metal depositado é completa durante a realização da dissolução. Isto quer dizer que no método da Kamula aqui empregado, a eletrodeposição de um

determinado ion (processo catódico) é não estequiométrico, mas a dissolução do metal amalgamado na gota pendente é total.

Quando o eletrodo é muito pequeno, o decréscimo da concentração em solução é tão pequeno que a acumulação depende linearmente do tempo de eletrólise^(40,48). Sabe-se também que quanto maior o tempo de eletrólise, o potencial do elemento se deslocará para valores mais positivos.

Existe uma proporção ótima entre o volume de mercúrio e o volume da solução analisada para que a acumulação no eletrodo seja eficaz. A relação linear foi obtida por NEEB⁽⁵⁷⁾ com um pequeno eletrodo de mercúrio em 20 ml de uma solução 3×10^{-7} M de Pb. Se a mesma solução for eletrolizada num volume de somente 1 ml, a relação obtida não é linear, mas curva. Com eletrodo de mercúrio maior, este efeito é mais pronunciado e é necessário usar maior quantidade de solução para a análise. Isto foi demonstrado por KALVODA⁽³⁵⁾.

A reprodutibilidade dos resultados desta técnica é conseguida trabalhando-se à temperatura constante. A variação da corrente de dissolução anódica em função da temperatura é mostrada por MARTIN e outros⁽⁴⁸⁾.

O tamanho da gota de mercúrio também precisa ser levado em consideração. Isto foi constatado por MARTIN⁽⁴⁸⁾, o qual concluiu que para superfícies compreendidas entre 0,86 a 2,22 mm² a corrente máxima é proporcional à superfície da gota.

II.1.3 – ELETRODISSOLUÇÃO (DISSOLUÇÃO ANÓDICA)

Há vários caminhos pelos quais o processo de dissolução anódica pode ser realizado. A aplicação analítica mais importante refere-se à técnica de voltametria com variação linear de potencial, para análises dos amálgamas (POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA OU POLAROGRAFIA INVERSA)^(21,37,40,58).

Depois de terminar o período da pré- eletrólise, interrompe-se a agitação e deixa-se a solução repousar; usualmente 30 segundos são suficientes. Então, o potencial é aplicado em direção de valores anódicos. Obtém-se, desta forma, um pico característico da curva ixV, sendo a altura deste pico referente à corrente de dissolução anódica e proporcional à concentração do elemento na solução.

Uma curva típica de dissolução anódica⁽²¹⁾ para uma solução 10^{-6} M Cd depois de 15 minutos é mostrada na figura 1. As curvas de corrente residual catódica e anódica são também mostradas neste gráfico. Sob as condições encontradas na figura 1, o pico da corrente catódica para uma análise convencional, usando-se voltametria com variação linear de potencial, seria cerca de $1,5 \times 10^{-8}$ μ A sendo inteiramente mascarado pela corrente residual. Isto é um exemplo notável como a pré- eletrólise concentra o elemento de interesse da amostra, produzindo correntes altamente significativas sob condições nas quais a corrente residual não é aumentada.

II.1.3.1 – CURVA CARACTERÍSTICA DA CORRENTE ANÓDICA X POTENCIAL

A altura do pico anódico somente pode ser correlacionado com a concentração do amálgama se o processo de dissolução não é complicado pelo efeito da irreversibilidade, formação de precipitados ou de compostos intermetálicos.

REINMUTH⁽⁶²⁾ obteve uma equação que traduz a curva ixV, considerando além do volume limitado do EMGP a curvatura da superfície do eletrodo. A equação é a seguinte:

$$i = nFAC_{\text{amalg}} \sqrt{\pi D} \psi(E) - nFADC_{\text{amalg}} (1/t_0) \phi(E)$$

onde:

- i = corrente anódica
- n = nº de elétrons envolvidos na reação do eletrodo
- A = área do eletrodo
- C_{amal} = concentração do metal no EGPM
- D = coeficiente de difusão
- r_0 = raio do eletrodo
- a = nFv/RT
- v = velocidade de varredura medida
- R, T e F = significado usual
- $\psi(E)$ e $\phi(E)$ são funções de potencial e podem ser obtidas da literatura^(25,51).

Encontra-se na literatura referente à polarografia uma excelente fonte de dados aplicáveis à pré-eletrólise, embora a eletrodissolução de amálgamas não tenha sido muito estudada. Nenhum estudo completo de complexantes a pH foi feito para desenvolver métodos específicos de análise de dissolução. Muitas das informações que temos são obtidas de estudos sobre os eletrodos de amálgama gotejante^(18,26) e eletrodo de amálgama de cuba^(28,59).

II.1.4 – ANÁLISE QUANTITATIVA

Os métodos quantitativos baseiam-se na determinação da concentração através da medida da corrente de dissolução anódica, pois essa corrente é proporcional à concentração da substância eletroativa. Esses métodos são os mesmos utilizados na polarografia convencional, mas vamos nos ater somente ao método de adição padrão, que foi por nós utilizado nesse trabalho.

Primeiramente, registra-se a curva $i \times V$ da solução em análise (figura 2) e depois adiciona-se na célula um volume conhecido da solução padrão do íon a determinar, traçando-se novamente outra curva, após obter-se uma nova gota de mercúrio. Conhecidas as alturas das ondas e a concentração da solução padrão adicionada, a concentração do íon a determinar pode ser calculada facilmente aplicando a fórmula:

$$C_x = \frac{C_p \cdot V_p \cdot i_{d1}}{(V_1 + V_p) \Delta i + V_p \cdot i_{d1}}$$

onde:

- C_x = concentração da solução em análise
- C_p = concentração da solução padrão adicionada
- V_1 = volume da solução em análise
- V_p = volume da solução padrão adicionado
- i_{d1} = intensidade da corrente de dissolução anódica da solução em análise
- i_{d2} = intensidade da corrente de dissolução anódica após a adição da solução padrão
- Δi = $i_{d2} - i_{d1}$

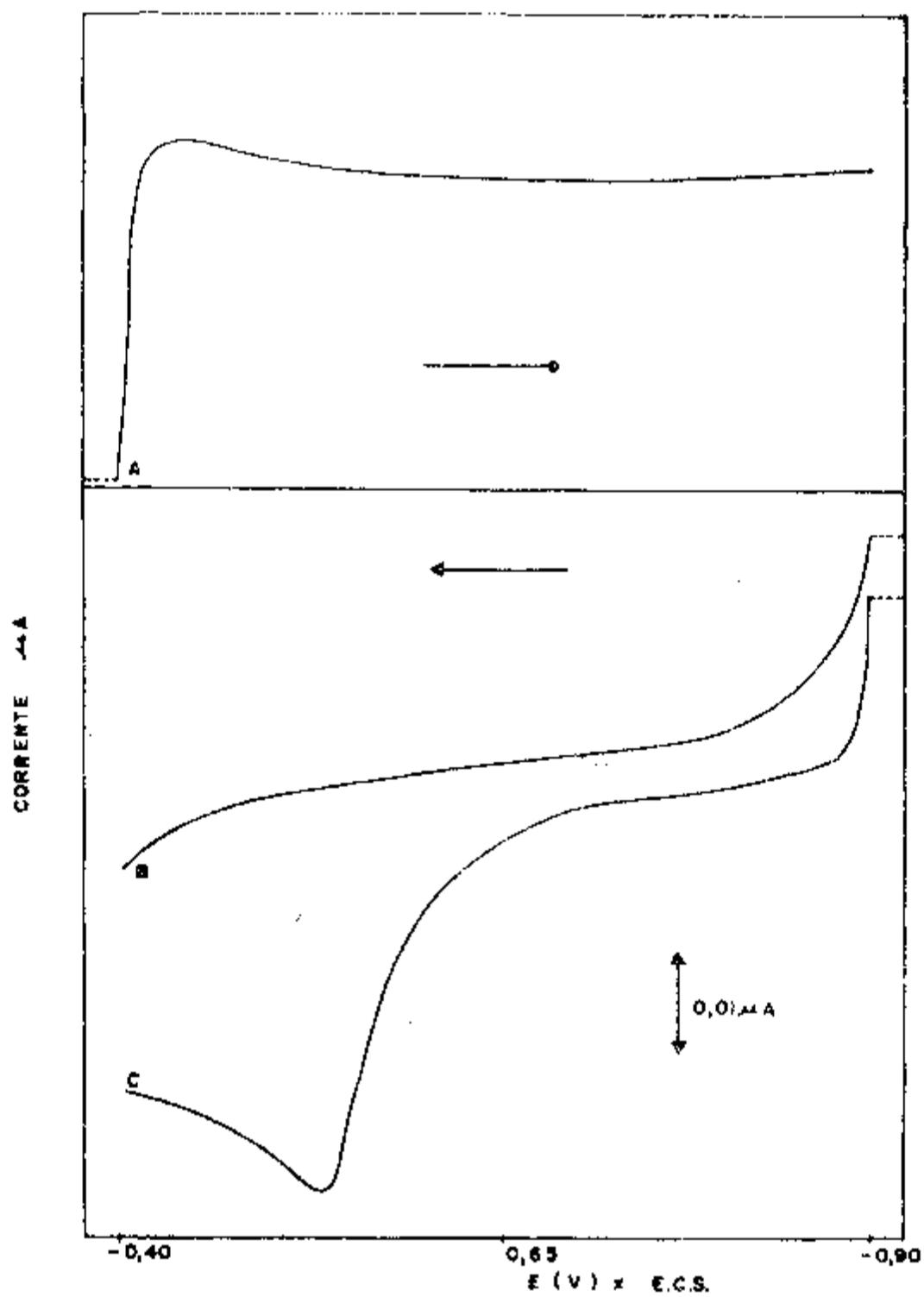


Figura 1 — Curva tensão-corrente para dissolução anódica de solução 10^{-5} M Cd em KCl 0,1 M.

A - Corrente residual catódica.

B - Corrente residual anódica depois de 15 min. de eletrólise.

C - Curva de dissolução anódica para solução 10^{-5} M Cd depois de 15 minutos de eletrólise.

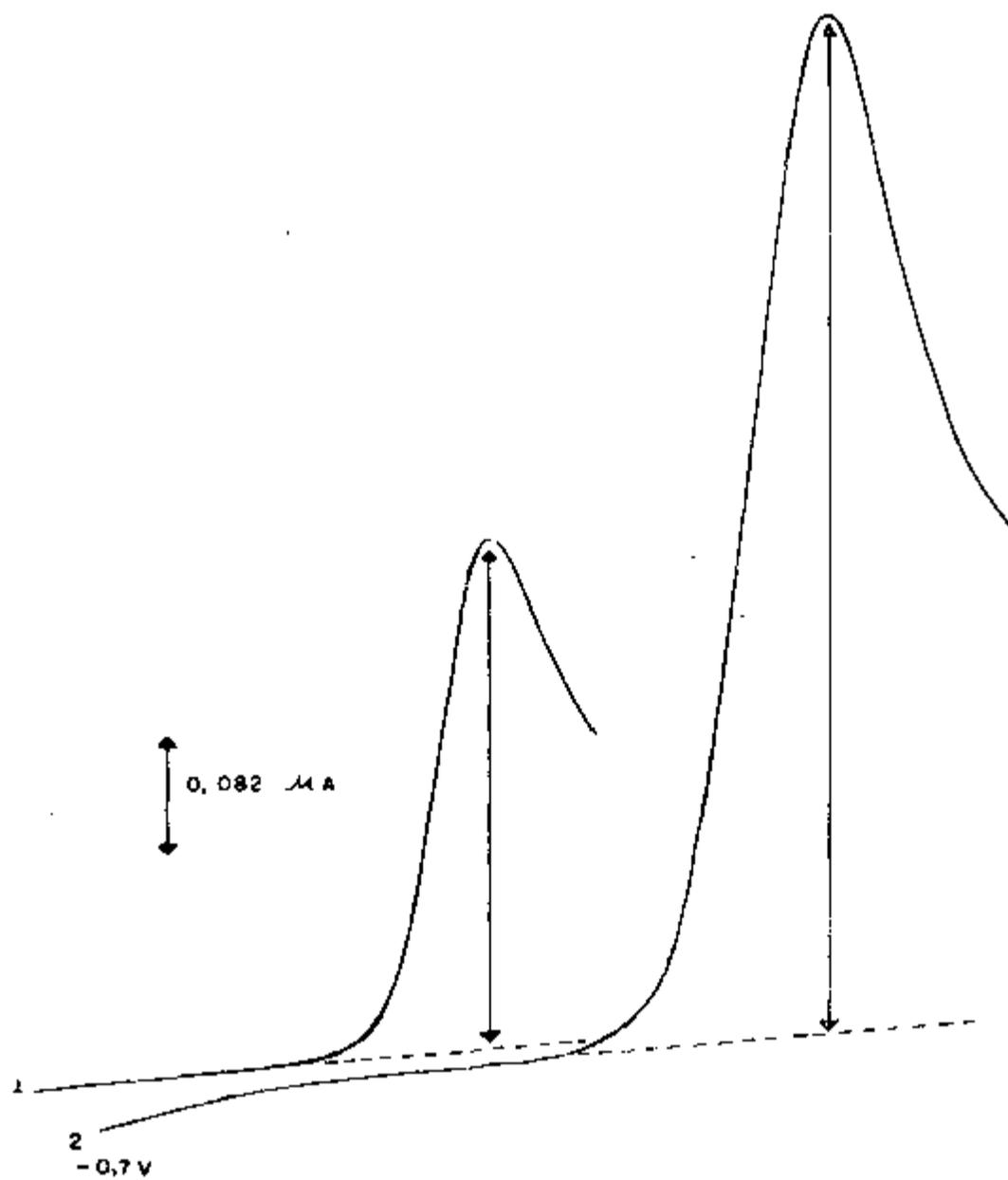


Figura 2 - Método de adição padrão

(1) = $2,82 \times 10^{-6}$ M Pb

(2) = (1) + adição \rightarrow Conc. final = $4,78 \times 10^{-6}$ M Pb

Eletrólito suporte: HCl 0,1 N

Tempo de pré-eletrólise: 5 MIN

Velocidade de variação de potencial: 1 volt/min

Potencial de pré-eletrólise: -0,7 V

Sensibilidade: 5×10^{-9} A/mm

Existem várias maneiras de se medir a altura da corrente de dissolução anódica, mas vamos citar apenas as duas principais, ou sejam:

- a) Para o caso de um ou vários elementos a serem determinados, sendo seus potenciais de oxidação suficientemente separados, prolonga-se a linha de base e traça-se uma perpendicular ao eixo indo do ponto máximo até cruzar com a linha de base (figura 3).
- b) Se os potenciais de oxidação dos elementos a serem determinados não são suficientemente separados, a melhor maneira de se determinar a altura é parar a variação de potencial quando o primeiro pico for alcançado (figura 4). Quando a quantidade total desse metal for oxidada e o eletrodo for polarizado para potencial mais positivo, a oxidação do próximo metal começa da linha zero da corrente.

II.1.5 – LIMITE DE DETECÇÃO

Dependendo do elemento a ser determinado, pode-se chegar a 10^{-12} M. Essa detectabilidade é limitada pela sensibilidade do aparelho e, principalmente, pelo nível de impurezas dos reagentes.

Esse método pode ser usado somente nos casos em que o íon a ser determinado é reduzido ao estado zerovalente e forma amálgama. Sob alguns aspectos, essa limitação pode ser encarada como uma vantagem, pois ela aumenta a seletividade.

II.1.6 – INTERVALO DE POTENCIAL DE TRABALHO

O intervalo de potencial de trabalho depende da espécie do eletrólito suporte, bem como da substância eletroativa presente em grande excesso. O intervalo é o mesmo que o da polarografia convencional, ou seja, é limitado na direção positiva ao redor de 0,3 V, devido a introdução de mercúrio na solução. Na direção negativa, o limite permanece por volta de 2,1 V, em virtude da tensão superficial do mercúrio ser modificada pelo eletrólito circunvizinho e potenciais fortemente negativos. Em soluções ácidas é impossível alcançar potenciais mais negativos que 1,0 V; em meio neutro e alcalino o intervalo é bem maior.

Como eletrodos de referência podem ser usados o de calomelano saturado (ECS) ou o de Ag/AgCl. Neste trabalho os potenciais aplicados se referem sempre ao eletrodo de Ag/AgCl.

CAPÍTULO III

APARELHAGEM EMPREGADA, REAGENTES E PADRÕES

III – APARELHAGEM

III.1.1 – CIRCUITO ELÉTRICO E COMPONENTES

O polarógrafo utilizado foi o da METROHM POLARECORD modelo E-261 R.

O circuito elétrico básico de um polarógrafo (figura 5) consiste, essencialmente, de uma fonte de força eletromotriz; um regulador de potencial; um galvanômetro e uma célula para eletrólise, composta de um eletrodo de referência (e_r) e um eletrodo de trabalho (e_t).

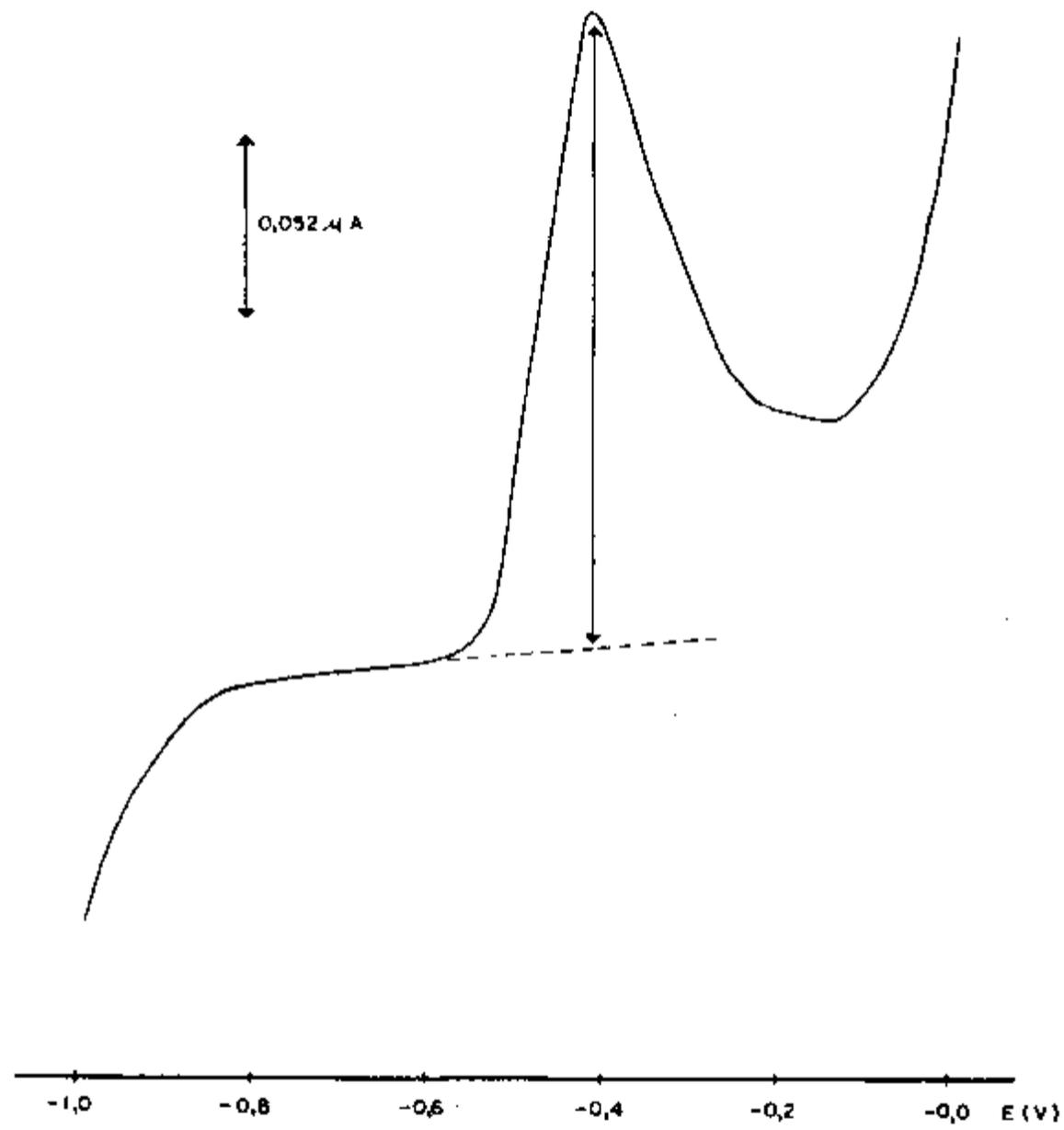


Figura 3 -- Determinação da altura da corrente de dissolução anódica.

$C_{Pb} = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$

$S = 2 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$

Potencial de pré-eletrólise: $-1,0 \text{ V x Ag/AgCl}$

Eletrólito suporte: HCl 8%

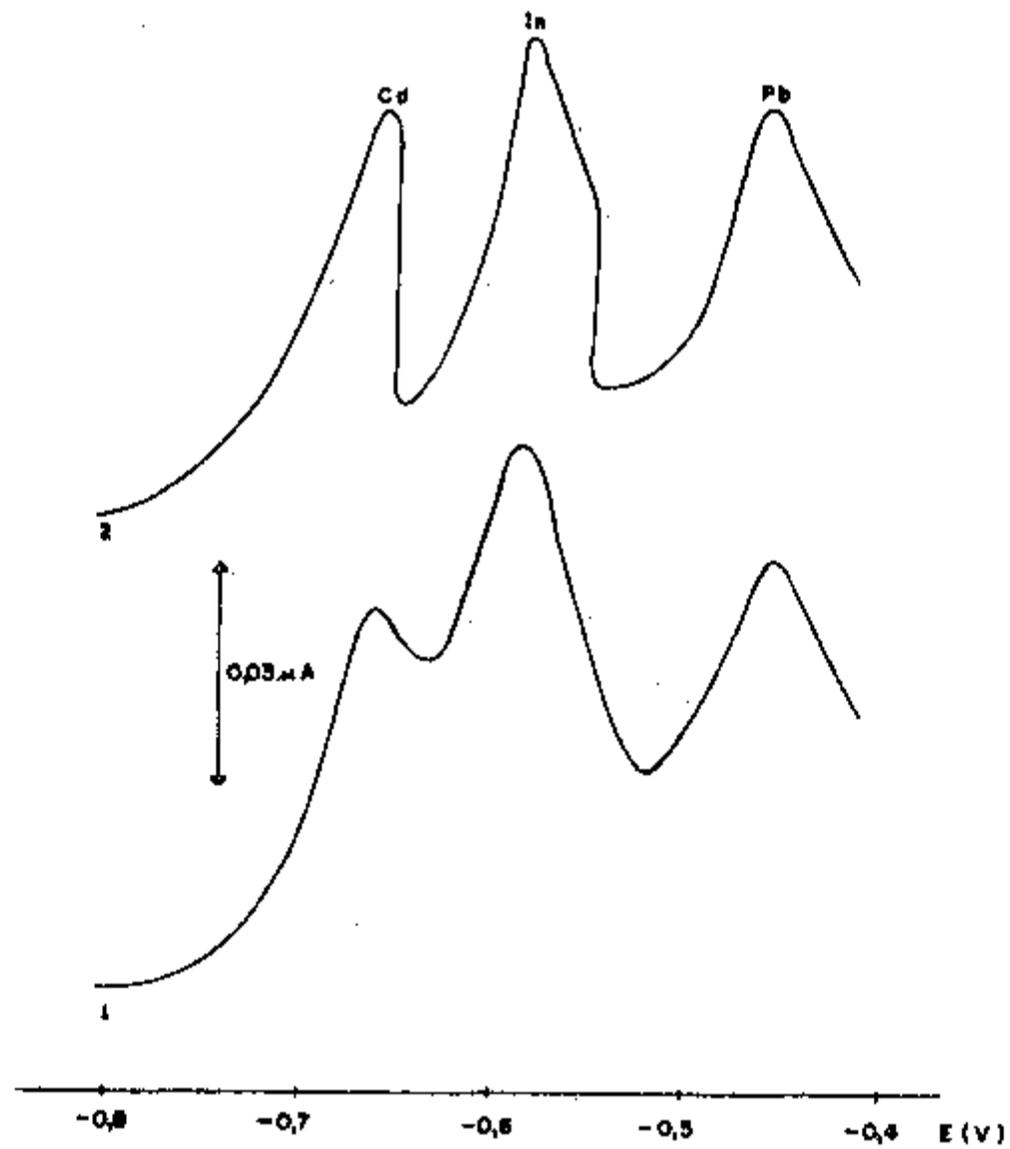


Figura 4 — Determinação da altura da corrente de dissolução anódica.

Eletrólito suporte: HCl 1,5 N

Velocidade de variação de potencial: 0,4 volt/min.

Potencial de pré-eletrólise: -0,8 V

Tempo de pré-eletrólise: 3 MIN.

$C_{Pb} = 1 \times 10^{-7}$ M; $C_{Zn} = 2 \times 10^{-6}$ M; $C_{Cd} = 2,5 \times 10^{-7}$ M

1. Varredura de potencial contínuo.

2. Varredura de potencial interrompida.

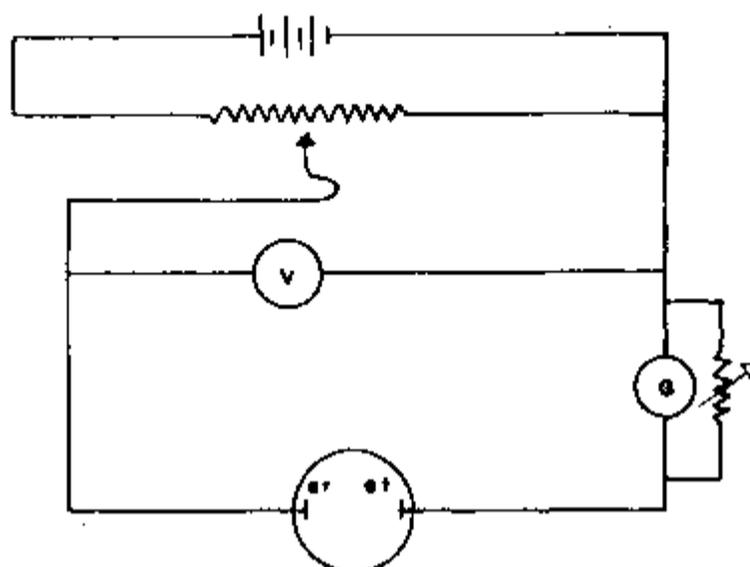


Figura 6 - Circuito elétrico básico de um polarógrafo.

III.1.2 - CÉLULA ELETROLÍTICA

A célula eletrolítica utilizada foi a da METROHM modelo EA 875-20 e pode ser vista na figura 6. É constituída de um compartimento interno, onde é colocada a solução eletrolítica, revestido por uma camisa onde circula água para manter constante a temperatura da solução. A parte superior da célula é fechada por uma tampa com cinco orifícios para a introdução de eletrodos, entrada e saída de gás e admissão de soluções.

Os componentes da célula são:

a) **Eletrodo de Referência:**

Como referência utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl modelo EA 419 da METROHM.

b) **Eletrodo de Trabalho:**

O utilizado foi um eletrodo de mercúrio de gota pendente, também chamado microalimentador de mercúrio, modelo E-410 da METROHM (figura 7).

Para encher o reservatório deste eletrodo basta mergulhar a ponta do capilar num frasco de mercúrio, e aplicar vácuo no orifício de sucção. Girando-se a parte superior do eletrodo, onde se encontra uma escala, é possível obter gotas de mercúrio de diversos tamanhos com ótima reprodutibilidade. Isto pode ser visto na tabela I.

III.1.3 - AGITADOR MAGNÉTICO: E-405 da Metrohm.

III.1.4 - BARRA DE AGITAÇÃO

É coberta de teflon, do tipo EA-628 125 da Metrohm.

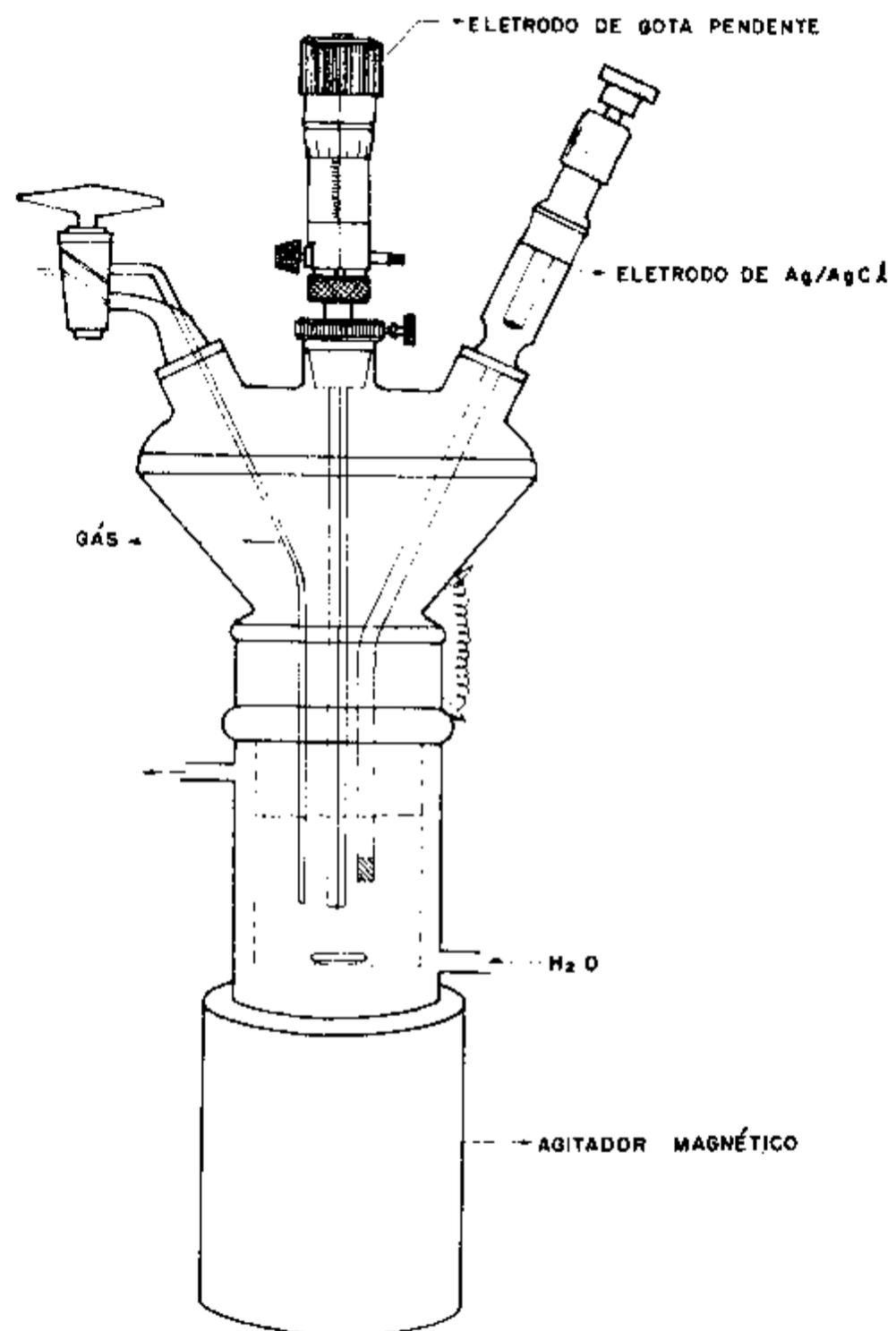


Figura 6 — Célula eletrolítica.

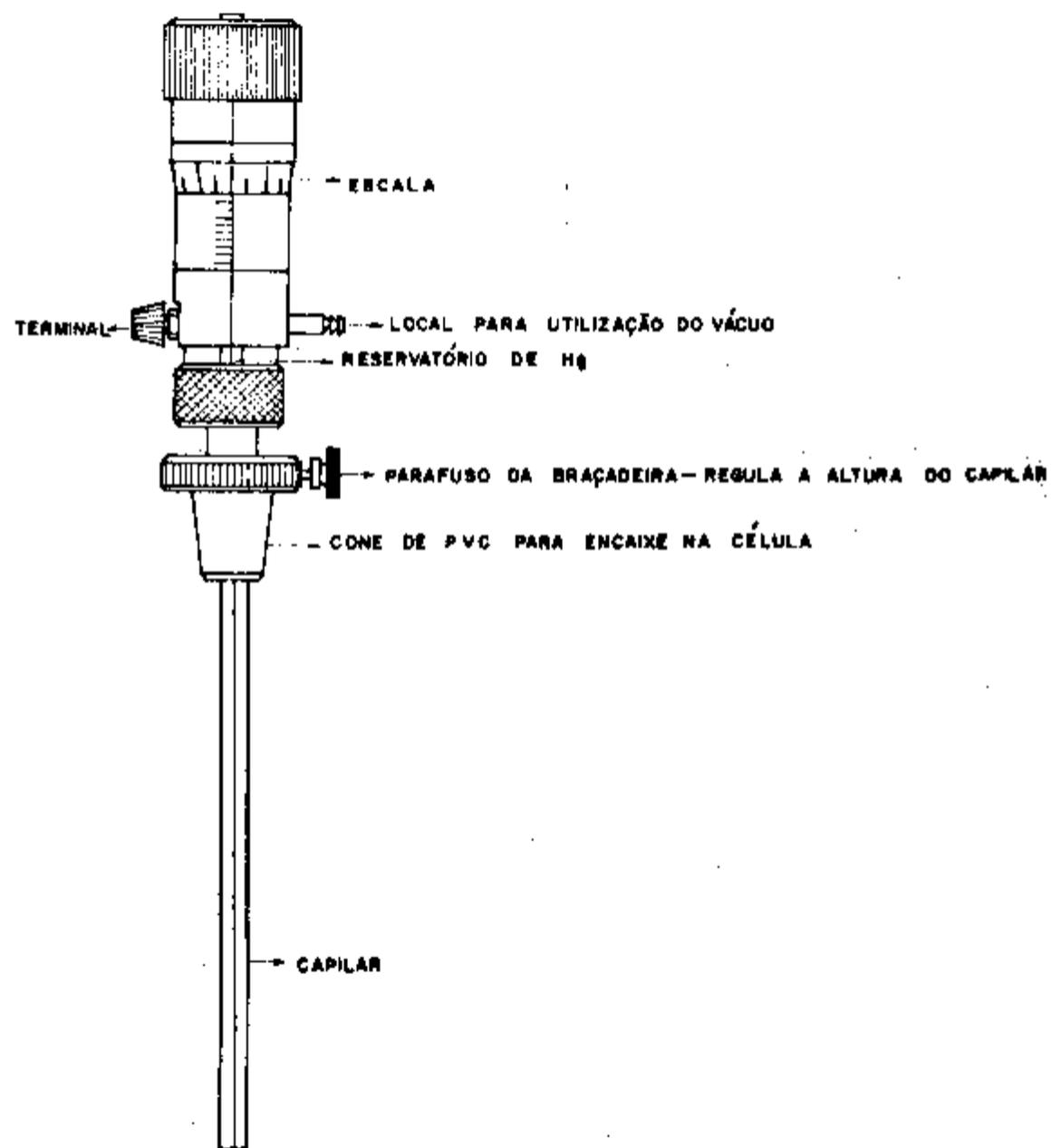


Figura 7 - Eletrodo de mercúrio de gota pendente (Microalimantador de Hg).

Tabela I
Tamanho da Gota de Mercúrio

Escala de Divisão (unidades)	Diâmetro da gota (mm)	Área superficial da gota (mm ²)
1	0,52	0,86 ± 0,03
2	0,68	1,38 ± 0,04
3	0,76	1,80 ± 0,05
4	0,83	2,22 ± 0,07

III.1.5 – BANHO TERMOSTATIZADO

Para manter constante a temperatura da solução, a água que passa pela camisa da célula é mantida à temperatura de $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$, por meio de um banho termostetizado da Bronwill Scientific Division, Will Corp. Rochester, N. Y. de 115 V, 60 ciclos.

III.1.6 – NITROGÊNIO

O nitrogênio usado na deseração das soluções na célula é purificado através da passagem por uma solução de cloreto cromoso em contacto com amálgama de zinco 2%⁽³⁾, que promoverá a retenção do oxigênio contido nele.

III.2 – REAGENTES

1 – Solução de Carbonato de Potássio 1 M

Dissolvem-se 138 g de K_2CO_3 em água e completa-se a 1 litro. O K_2CO_3 utilizado foi o da Carlo Erba p.a.

2 – Solução de Carbonato de Potássio 0,1 M

Dissolvem-se 13,8 g de K_2CO_3 em água e completa-se a litro.

3 – Ácido Clorídrico p.a. – Merck

4 – Ácido Nítrico p.a. – Merck

5 – Amálgama de Zinco

Misturam-se 10 g de zinco em pó com 500 g de mercúrio e adiciona-se pequena quantidade de água, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado e aquece-se para a formação do amálgama.

6 - Cloreto Crômico 1 N

Dissolvem-se 89 g de cloreto crômico em água e completa-se a 1 litro.

Observação: Na falta de cloreto crômico, usou-se uma solução de cloreto crômico o qual foi reduzido a Cr-II pelo próprio amalgama.

7 - Água

A água utilizada na preparação de todas as soluções envolvidas na parte experimental deste trabalho foi desionizada e depois bidestilada em destilador de quartzo. A resistividade em todos os casos foi superior a $4,5 \Omega \text{ x cm}$.

8 - Purificação do Carbonato de Potássio

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a determinação de chumbo, cádmio e tálio pela técnica polarográfica de dissolução anódica. Nos casos em que a eletrólise era feita na presença de carbonato (usado como complexante para solubilizar o urânio), não foi possível se obter um carbonato de potássio que contivesse chumbo (principal interferente nas análises de cádmio e tálio) numa concentração suficientemente baixa. Esta técnica tão sensível exigiu uma purificação prévia do carbonato. Os elementos traços interferentes foram coprecipitados com hidroxicarbonato de Fe-III.

A 200 ml de uma solução quente de K_2CO_3 foram adicionados 10 mg de FeCl_3 , sob agitação, até formação do precipitado de Fe-III. A seguir, filtrou-se e repetiu-se a operação. A solução de carbonato de potássio foi analisada pela técnica da polarografia de dissolução anódica, constatando que aproximadamente 38% do chumbo contido no carbonato foram removidos. Esta remoção foi suficiente para eliminar a forte interferência apresentada pelo chumbo, permitindo-nos a utilização de solução de K_2CO_3 obtida, até os limites de detecção estudados (ver capítulo V).

III.3 - PADRÕES

1 - Urânio

Como padrões de urânio puro foram utilizados U_3O_8 espectrográfico (Johnson, Matthey & Co. Limited, London) e soluções de cloreto de urânio, que sofreram um tratamento específico para eliminar traços de elementos metálicos tais como Cd, Zn, Pb, Ag e Bi⁽³⁴⁾.

O U_3O_8 é dissolvido em HNO_3 concentrado e transformado em cloreto de urânio, tratando-se a solução várias vezes com HCl concentrado e levando-se quase à secura para eliminar íons nitrato. Leva-se ao volume desejado adicionando ácido clorídrico e água, de maneira que a concentração final em HCl seja aproximadamente 0,5 M.

2 - Cádmio

Para a preparação de solução padrão 10^{-2} M deste elemento partimos de CdCO_3 . Este foi secado durante 1 hora a $100 - 110^\circ\text{C}$. O sal foi dissolvido com HCl e levado ao volume desejado com água.

3 - Chumbo

O sal utilizado foi nitrato de chumbo p.a. Este foi levado à estufa por uma hora e posteriormente dissolvido com HNO_3 . Levou-se ao volume desejado com água, para a preparação de uma solução padrão 10^{-2} M em Pb.

4 – Tântalo

Utilizou-se o Ti_2O_3 espectrográfico (Johnson, Matthey & Co Limited, London). Dissolveu-se com HNO_3 e levou-se ao volume desejado com água, para a preparação de uma solução padrão 10^{-1} M em Ti.

5 – Bismuto

Para a preparação de padrões de bismuto, utilizou-se o carbonato básico da bismutito $(BiO)_2CO_3 \cdot 1/2 H_2O$. Dissolveu-se com ácido clorídrico e levou-se ao volume com água, para a obtenção de uma solução padrão 10^{-1} M em Bi.

6 – Cobre

Utilizou-se o $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Dissolveu-se com HCl e levou-se ao volume desejado com água, para a obtenção de uma solução 10^{-2} M em Cu.

Em virtude de trabalharmos sempre com concentrações inferiores a 10^{-4} M, houve necessidade de diluirmos as soluções padrões. Esta diluição, a partir das soluções originais, foi realizada primeiramente com água e finalmente com K_2CO_3 0,1 M sendo esta medida preliminar a fim de se evitar a precipitação dos elementos estudados. A concentração final em K_2CO_3 foi de aproximadamente 0,1 M.

Foram preparados padrões até a concentração 10^{-5} M, nos respectivos metais. Todas as diluições foram realizadas no momento de uso, evitando-se desta forma a perda do elemento por adsorção.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DIRETA DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SAIS DE URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

IV.1 – ESCOLHA DO ELETRÓLITO SUPORTE PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO

Sabendo-se que o íon UO_2^{2+} é reduzido em um eletrodo de gota pendente a $-0,1$ V (vs. ECS) na ausência de um eletrólito suporte, KEMULA e outros⁽³⁹⁾ fizeram experiências para concentrar e determinar impurezas por meio da corrente de redução catódica deste íon. Devido ao fluxo de líquido em volta do eletrodo, foi impossível obter corrente constante e reprodutível. Logo, uma escolha de eletrólito suporte conveniente eliminaria a reação de eletrodo do urânio, ou mudaria o potencial de redução deste elemento para valor mais negativo do que o potencial de redução das impurezas.

Um dos fatores negativos em análise de elementos traços consiste da introdução de impurezas contidas nos reagentes utilizados. Na escolha do eletrólito suporte, isto deve ser levado em consideração, tornando-se conveniente, na análise de impurezas contidas no urânio, a utilização de uma solução de sal de urânio como eletrólito suporte, não havendo desta modo, necessidade de introduzir outros reagentes.

Não se conhece eletrólito suporte ou agentes complexantes em que o urânio (VI) não seja reduzido no eletrodo de mercúrio. Alguns deles alteram o potencial de redução em direção a valores negativos, sendo assim possível analisar impurezas que se reduzem em potenciais mais positivos.

Os valores do $E_{1/2} \times ECS$, para o íon urânio são dados no trabalho de RODDEN⁽⁶⁴⁾, mas sua precisão não é boa em virtude de em alguns casos somente uma medida ter sido feita. Valores mais precisos são dados por BREDA⁽¹³⁾ e BAUMGARTEN⁽¹⁰⁾. Para nossos experimentos não é necessário o valor do $E_{1/2}$, mas sim do potencial de redução do urânio (VI).

KEMULA e outros⁽³⁹⁾ fizeram um estudo sobre a redução do UO_2^{2+} em vários eletrólitos suportes, sempre tendo em vista os valores desses potenciais serem o mais negativos possíveis. Chegaram à conclusão que os agentes complexantes mais convenientes eram solução de carbonato ou bicarbonato.

Dependendo da razão de íons carbonato para íons urânio vários complexos podem ser formados, sendo que BULLWINKEL⁽¹⁵⁾ e McCLAIN⁽⁴²⁾ citam como os mais importantes os complexos dicarbonato de urânio ($[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$) e tricarbonato de urânio ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$).

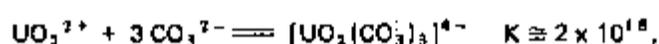
KEMULA e outros⁽³⁹⁾, estudando uma melhor concentração de carbonato concluíram que os complexos com menos de 3 grupos carbonatos são reduzidos a potencial mais positivo, o que é menos conveniente sob o ponto de vista analítico, pois o número de elementos determináveis seria diminuído.

McCLAIN e outros⁽⁴²⁾ mostram que o complexo tricarbonato, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, é estável em solução, quando a razão de íons carbonato para íons urânio excede 3; nesta proporção ou abaixo, o complexo é hidrolizável (como por exemplo, uma solução aquosa de $Na_4UO_2(CO_3)_3$). Esta hidrólise é devida à reação alcalina e aumenta o espectro de absorção de tais soluções.

Quando soluções aquosas de tricarbonato de urânio são diluídas a baixas concentrações (0,001 M), apreciável quantidade de urânio precipita como uranato.

Outro fator que contribui para a mudança a um potencial de redução mais positivo deste complexo tricarbonato de urânio são as grandes concentrações de íon urânio e de carbonato. A redução do $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ é irreversível, sendo o produto da redução oxidado a um potencial mais positivo⁽³⁹⁾.

A energia livre de formação deste complexo é $\Delta F^\circ = 640$ Kcal/mol. Através dela é possível calcular a constante de equilíbrio para a formação do complexo:



que demonstra, portanto, a grande estabilidade do mesmo.

Alguns pesquisadores^(15,16,42) procuraram dar uma explicação teórica sobre a possível estrutura deste complexo. Uma das proposições foi dada por CHRIST⁽¹⁶⁾, o qual afirmou ter o complexo uma estrutura onde cada íon urânio está cercado por quatro íons carbonato: dois destes fornecem um par de oxigênio de coordenação, enquanto os outros dois fornecem apenas um oxigênio cada.

IV.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.2.1 – COMPLEXAÇÃO DO URÂNIO (VI) E SEPARAÇÃO DOS METAIS

À solução de cloreto de urânio de concentração variando de 2 a 5gU/l, preparada anteriormente (capítulo III.3), foi adicionado carbonato de potássio 1 M até neutralização. A seguir, lentamente e sob agitação, foi adicionada solução de carbonato de potássio 0,1 M na proporção de 4 íons carbonato para 1 íon urânio, tendo-se assim certeza de que o complexo tricarbonato se formou.

A redução deste complexo, nesta concentração, é $-1,0$ V (vs. ECS), podendo desta maneira serem analisados os elementos estudados neste trabalho, ou sejam, cádmio, chumbo, tálio, bismuto e cobre, sem nenhuma interferência do urânio, pois os metais impurezas são reduzidos em potenciais mais positivos que o próprio urânio. Portanto, são removidos da solução de urânio e depositados como amálgama no eletrodo de mercúrio de gota pendente.

IV.2.2 – CONDIÇÕES PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS NA PRESENÇA DE URÂNIO

Os reagentes utilizados na preparação da solução de tricarbonato de urânio apresentam traços dos elementos a serem determinados, mesmo após a sua purificação. Houve, portanto, necessidade da obtenção das curvas de dissolução anódica desses elementos, na ausência do urânio, e nas mesmas condições de preparação do complexo tricarbonato de urânio.

Desta forma, foi preparada uma solução praticamente idêntica à solução de tricarbonato de urânio, apenas isenta de urânio, ou seja, contendo o mesmo HCl empregado na dissolução do urânio, o próprio K_2CO_3 empregado na neutralização e na complexação do U(VI) e, evidentemente a água utilizada nas diluições.

Esta solução assim obtida, que chamaremos de "branco" da solução de tricarbonato de urânio, foi empregada em todas as análises realizadas, utilizando o procedimento a seguir:

Obteve-se uma gota de Hg de 0,52 mm de diâmetro (capítulo III 1.2) e passou-se nitrogênio durante 10 minutos através desta solução para eliminar o oxigênio contido na mesma.

A seguir, esta solução foi eletrolizada a um determinado potencial constante (que varia de acordo com o elemento em estudo) e sob agitação. Depois de um certo tempo (que depende da concentração do elemento em estudo), interrompeu-se a agitação por 30 segundos e aplicaram-se potenciais em direção a valores positivos, através da técnica de variação linear de potencial.

Após a obtenção dessa corrente de dissolução, foi possível a realização da análise dos elementos impurezas contidos na solução de tricarbonato de urânio, procedendo-se da seguinte maneira:

Primeiramente, registra-se a curva de dissolução anódica da solução de tricarbonato de urânio nas mesmas condições em que foi traçada a do branco. A seguir, o método de adição padrão é utilizado (capítulo II.1.4) ou seja, um determinado volume de concentração conhecida do padrão do elemento em estudo é adicionado à solução de tricarbonato de urânio, passando-se nitrogênio através da mesma durante 5 minutos; obteve-se nova gota de mercúrio e a sequência acima repetida, obtendo-se nova curva de dissolução anódica.

Através a aplicação da fórmula especificada no capítulo II.1.4., foi possível calcular a concentração dos elementos contidos no urânio.

IV.2.3 – CONDIÇÕES DE TRABALHO

As condições em que este trabalho foi realizado são as seguintes:

Temperatura: $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$

Intervalo de potencial: $-1,0$ a $0,0\text{V}$ vs. Ag/AgCl

Potencial inicial: $-1,0$ V

Potencial de pré-eletrólise de acordo com o elemento em estudo

Volume da solução original: 10 ml

Tamanho da gota de Hg: uma divisão na escala do microalimentador, que corresponde a 0,52 mm de diâmetro e 0,86 ± 0,03 mm² de área superficial.

Velocidade de variação de potencial: 1 volt/minuto

A sensibilidade (S), bem como o tempo de pré-eletrólise (t) foram estabelecidos de acordo com a concentração do elemento em estudo.

Interrupção da agitação: 30 segundos

O eletrólito suporte utilizado foi sempre $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ em K_2CO_3 0,1 M.

A concentração de cloreto de urânio estava sempre entre a 2 a 5 gU/l.

Os resultados experimentais obtidos a partir dos parâmetros aqui descritos serão encontrados no capítulo V.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V.1 – LIMITE DE DETECÇÃO

Embora tenhamos conseguido melhorar as condições de trabalho através da purificação prévia do agente complexante K_2CO_3 (capítulo III.2), e usando reagentes de alta pureza (H_2O , ácidos), as impurezas restantes (ao nível de traços), principalmente no carbonato de potássio, impediram-nos de alcançar um maior limite de detecção, visto que algumas dessas impurezas eram os próprios elementos metálicos que estudávamos.

Um outro fator a ser considerado foi a interferência mútua entre os vários elementos estudados e que abordaremos no capítulo V.3. Os limites de detecção dos elementos estudados (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu), bem como as condições de trabalho, encontram-se na tabela II.

V.2 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na tabela III encontram-se os dados referentes às curvas de calibração obtidas para cádmio, chumbo, tálio, bismuto e cobre em soluções de urânio (VI), em meio carbonato de potássio cuja concentração foi escolhida adequadamente de modo a garantir a formação do complexo tricarbonato de urânio (capítulo IV.2.1). Essas curvas foram traçadas em concentrações que variaram de $1 \times 10^{-5}\text{M}$ a $2 \times 10^{-6}\text{M}$ para o elemento impureza.

V.3 – INTERFERÊNCIAS

Em razão de os potenciais de oxidação de alguns desses elementos (Cd – Pb; Pb – Tl; Bi – Cu) localizarem-se próximo uns dos outros, e conseqüentemente interferir nas análises de Cd, Pb, Tl, Bi e Cu em soluções de tricarbonato de urânio ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$); pois as correntes de dissolução anódica dos elementos somam-se e conseqüentemente os picos se sobrepõem, foi necessário um estudo detalhado sobre interferências que estes elementos apresentam uns sobre os outros.

Quando da presença de elementos que possuem potenciais de oxidação distantes, ocorrem duas situações distintas, ou seja, quando o potencial do elemento a ser analisado é mais positivo ou mais negativo que o interferente.

Tabela II

Condições Experimentais para a Determinação Direta da Cd, Pb, Tl, Bi e Cu em Solução de $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, por Polarografia de Dissolução Anódica

Elemento	Sensibilidade (escala) A/mm	Tempo pré-eletrólise (MIN)	Potencial pré-eletrólise (V) x Ag/AgCl	Limite detecção mg/l	Limite detecção (M)	Limite detecção Metal/U $\mu\text{g/g}$
Cd	2×10^{-9}	45	- 0,8	0,000562	$5,00 \times 10^{-9}$	0,14
Pb	1×10^{-9}	60	- 0,8	0,000414	$2,00 \times 10^{-9}$	0,10
Tl	2×10^{-9}	30	- 0,7	0,00405	$2,00 \times 10^{-8}$	0,98
Bi	1×10^{-9}	20	- 0,5	0,00522	$2,50 \times 10^{-8}$	1,27
Cu	1×10^{-9}	35	- 0,5	0,000328	$5,00 \times 10^{-9}$	0,08

Velocidade de variação de potencial: 1 volt/minuto

Eletrólito suporte: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ em K_2CO_3 0,1 M

$C_{\text{U}} = 4,116 \text{ g/l}$.

Tabela III

Dados Obtidos para as Curvas de Calibração

Gráfico	Elemento	Potencial pré-eletrólise (V)	Tempo pré-eletrólise (MIN)	Concentração do metal (M)	Corrente μA
1	Cd	-0,8	5	2×10^{-6}	0,380
				4×10^{-6}	0,860
				6×10^{-6}	0,990
				8×10^{-6}	1,440
				1×10^{-5}	1,860
2	Cd	-0,8	10	2×10^{-7}	0,070
				4×10^{-7}	0,142
				6×10^{-7}	0,210
				8×10^{-7}	0,287
				1×10^{-6}	0,380
3	Cd	-0,8	25	2×10^{-8}	0,012
				4×10^{-8}	0,024
				6×10^{-8}	0,037
				8×10^{-8}	0,048
				1×10^{-7}	0,061
4	Pb	-0,8	5	2×10^{-6}	0,400
				4×10^{-6}	0,840
				6×10^{-6}	1,250
				8×10^{-6}	1,700
				1×10^{-5}	2,100
5	Pb	-0,8	10	2×10^{-7}	0,088
				4×10^{-7}	0,178
				6×10^{-7}	0,271
				8×10^{-7}	0,333
				1×10^{-6}	0,465
6	Pb	-0,8	20	2×10^{-8}	0,015
				4×10^{-8}	0,032
				6×10^{-8}	0,048
				8×10^{-8}	0,064
				1×10^{-7}	0,078
7	Tl	-0,7	5	2×10^{-6}	0,110
				4×10^{-6}	0,220
				6×10^{-6}	0,330
				8×10^{-6}	0,440
				1×10^{-5}	0,550

8	Ti	-0,7	10	2×10^{-7}	0,030
				4×10^{-7}	0,061
				6×10^{-7}	0,089
				8×10^{-7}	0,121
				1×10^{-6}	0,151
9	Ti	-0,7	30	2×10^{-8}	0,014
				4×10^{-8}	0,029
				6×10^{-8}	0,042
				8×10^{-8}	0,055
				1×10^{-7}	0,071
10	Bi	-0,5	5	2×10^{-6}	0,380
				4×10^{-6}	0,780
				6×10^{-6}	1,180
				8×10^{-6}	1,610
				1×10^{-5}	2,010
11	Bi	-0,5	10	2×10^{-7}	0,033
				4×10^{-7}	0,072
				6×10^{-7}	0,104
				8×10^{-7}	0,152
				1×10^{-6}	0,170
12	Cu	-0,5	4	2×10^{-6}	1,400
				4×10^{-6}	2,760
				6×10^{-6}	4,000
				8×10^{-6}	5,400
				1×10^{-5}	6,760
13	Cu	-0,5	4	2×10^{-7}	0,165
				4×10^{-7}	0,340
				6×10^{-7}	0,520
				8×10^{-7}	0,680
				1×10^{-6}	0,840
14	Cu	-0,5	10	2×10^{-8}	0,039
				4×10^{-8}	0,083
				6×10^{-8}	0,124
				8×10^{-8}	0,169
				1×10^{-7}	0,208

Velocidade de varredura de potencial: 1 volt/minuto
 Eletrólito suporte: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ em K_2CO_3 0,1 M
 Concentração urânio = 4,116 g/l

No primeiro caso, é fácil eliminar a interferência; aplica-se o potencial de pré-eletrólise mais positivo que o potencial do elemento interferente (como é o caso da determinação de Tl na presença de Cd).

No segundo caso, em virtude de o pico do elemento interferente (mais positivo) localizar-se após o pico do elemento a ser analisado, a análise é realizada normalmente. É o caso, por exemplo, da determinação, em soluções de tricarbonato de urânio, do cádmio em presença de bismuto como interferente.

No caso de elementos que possuem potenciais de oxidação próximos uns dos outros, podem ocorrer os seguintes tipos de interferências durante a análise desses elementos diretamente em solução de tricarbonato de urânio:

V.3.1 – INTERFERÊNCIA DO CHUMBO NA DETERMINAÇÃO DO CÁDMIO

Em virtude de o pico do chumbo localizar-se logo após ao do cádmio, ele interfere na determinação deste elemento. Acima da relação, em concentração, 1/32 de cádmio para chumbo é impossível analisar quantitativamente o primeiro; isto é mostrado pela figura 8, onde pode-se observar que o pico de cádmio é completamente mascarado pelo do chumbo.

V.3.2 – INTERFERÊNCIA DO CÁDMIO NA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

Devido ao pico do cádmio localizar-se antes do correspondente ao chumbo, a interferência dele sobre a determinação do chumbo será mais acentuada (figura 9) que a observada no item anterior. A máxima relação alcançada, em concentração, foi de $Pb/Cd = 1/6$.

V.3.3 – INTERFERÊNCIA DO CHUMBO NA DETERMINAÇÃO DO TÁLIO

Até a relação, em concentração, de $Tl/Pb = 1/1$, o tálio é analisado normalmente (figura 10); acima dela e até a relação 1/4, o método utilizado é aquele já exposto no capítulo II.1.4 (item b). Além desta relação foi impossível analisar tálio em presença de chumbo.

V.3.4 – INTERFERÊNCIA DO TÁLIO NA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

O chumbo pode ser determinado na presença de tálio até a proporção, em concentração, de $Pb/Tl = 1/10$ sem interferência do tálio. Acima desta relação sua determinação é impossível, como pode ser constatado pela figura 11.

V.3.5 – INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DO BISMUTO

Em virtude de trabalharmos com a velocidade de variação de potencial a 1 volt/minuto, não conseguimos separar os picos de cobre e bismuto. Localizando-se quase no mesmo potencial, suas correntes de oxidação anódica somam-se, o que torna difícil distinguir um do outro. Isto pode ser visto na figura 12 onde, apesar da concentração de bismuto ser grande, o cobre presente influi na sua determinação, pois sua corrente de oxidação anódica soma-se à do bismuto.

Outra opção que tínhamos era trabalhar com a velocidade de variação de potencial de 0,168 volt/minuto. Deste modo, conseguir-se-ia separar os dois picos, mas a sensibilidade do método seria diminuída em muito, não compensando assim esta mudança.

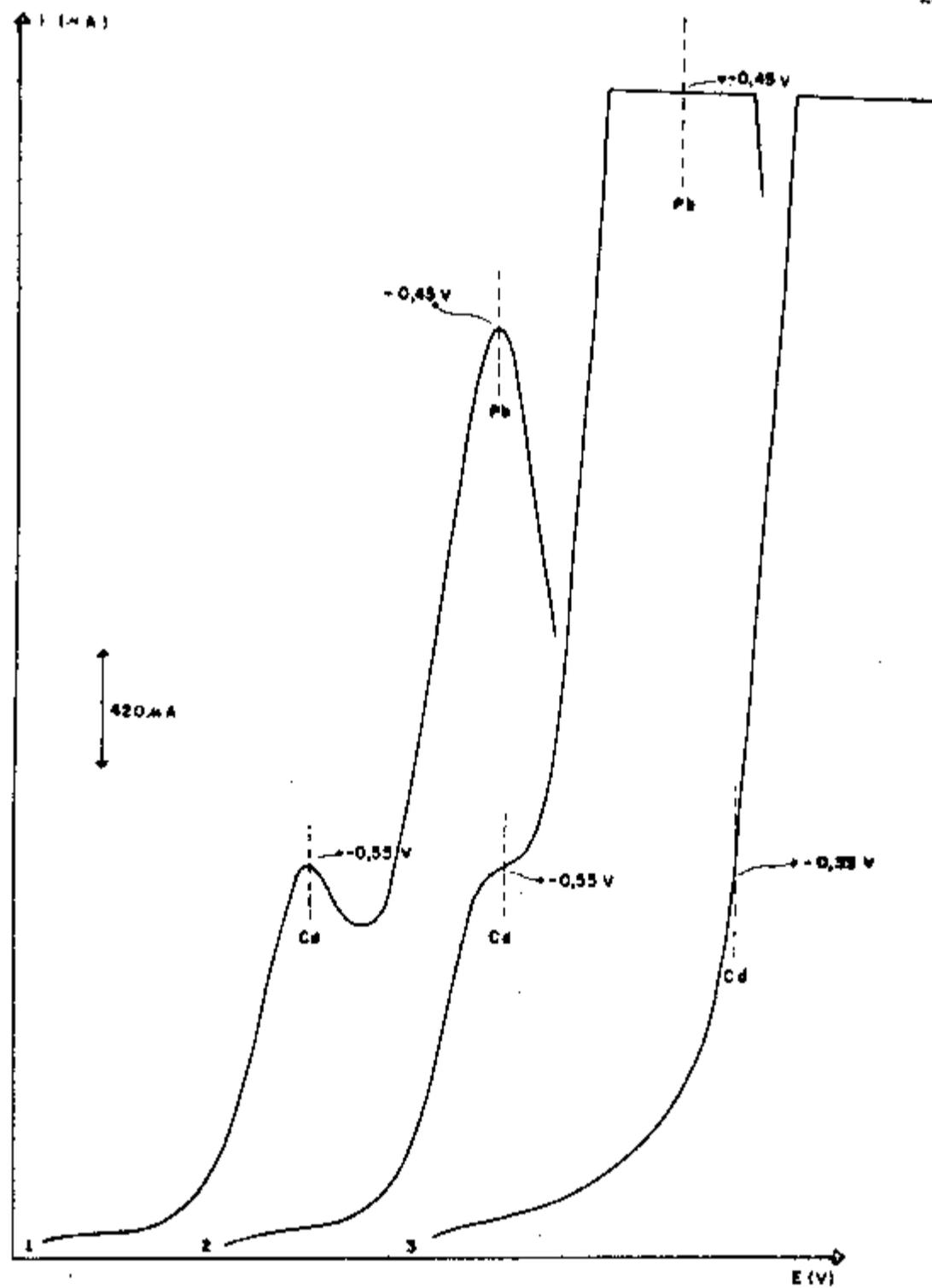


Figura 8 — Interferência do chumbo na-determinação do cádmio em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 4,8 \text{ g/l}$; $S = 2 \times 10^{-3} \text{ A/mm}$; $t = 5 \text{ MIN}$;

Potencial de pré-eletrólise: $-0,8 \text{ V}$

1. $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$; $C_{Pb} = 3,5 \text{ mg/l}$; $Cd/Pb = 1/3,5$
2. $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$; $C_{Pb} = 19 \text{ mg/l}$; $Cd/Pb = 1/19$
3. $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$; $C_{Pb} = 38,5 \text{ mg/l}$; $Cd/Pb = 1/38,5$.

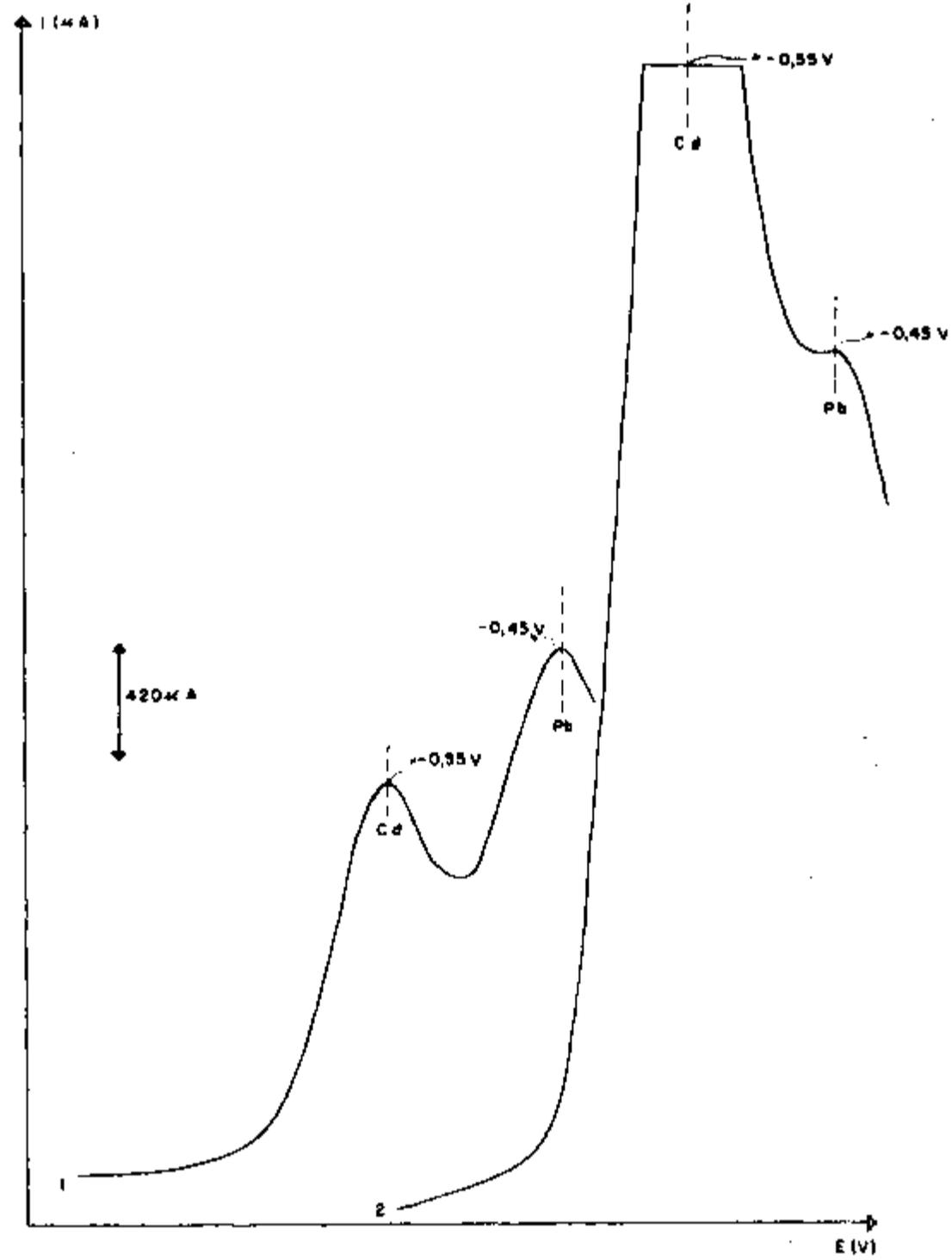


Figura 9 — Interferência do cádmio na determinação do chumbo em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 4,8 \text{ g/l}$; $S = 2 \times 10^{-6} \text{ A/mm}$; $t = 5 \text{ MIN}$;

Potencial de pré-eletrólise: $-0,8 \text{ V}$

1. $C_{Cd} = 1,00 \text{ mg/l}$; $C_{Pb} = 1,9 \text{ mg/l}$; $Pb/Cd = 1,9/1$

2. $C_{Cd} = 5,40 \text{ mg/l}$; $C_{Pb} = 2,0 \text{ mg/l}$; $Pb/Cd = 1/2,7$.

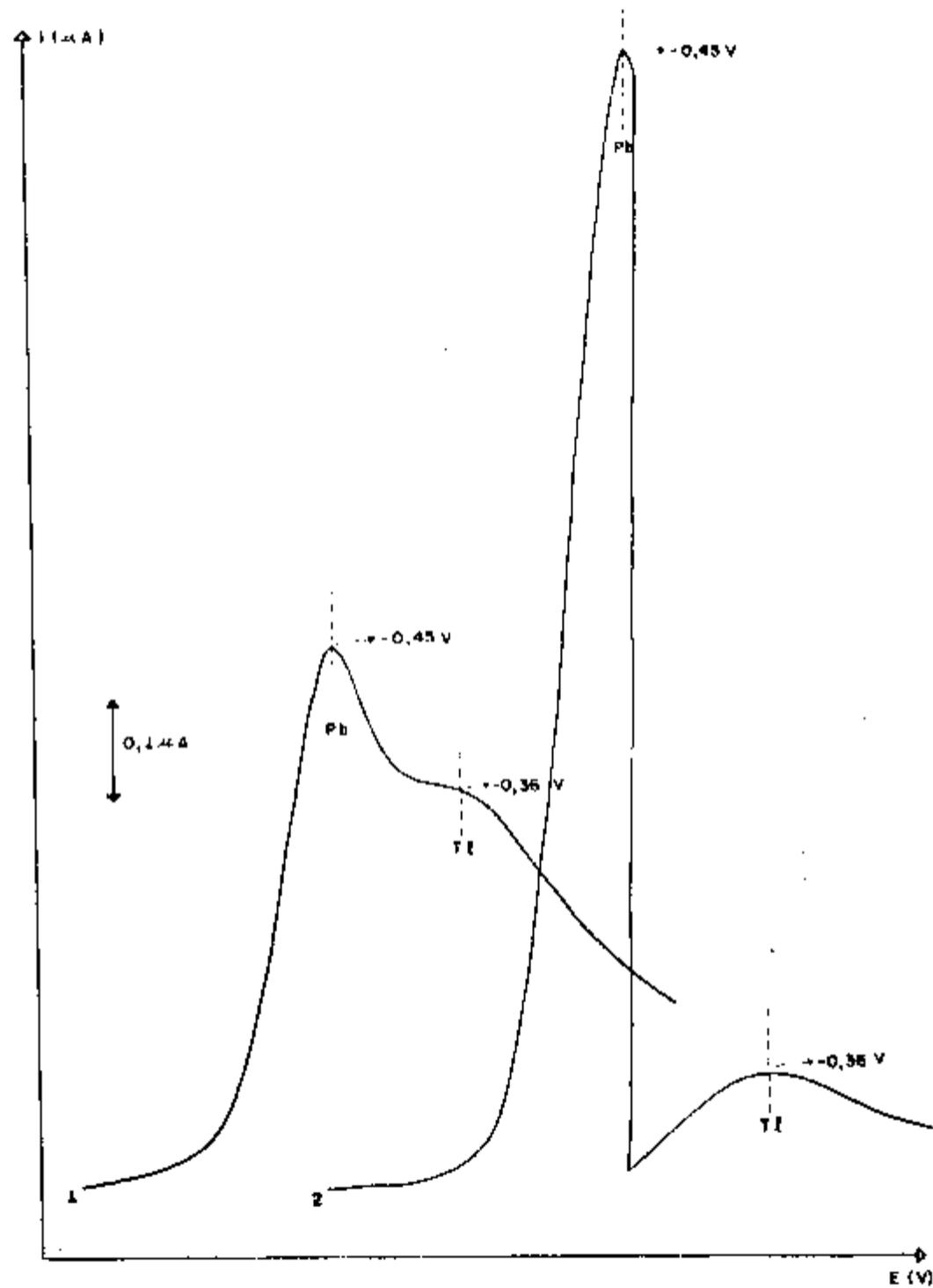


Figura 10 — Interferência do chumbo na determinação do tálio em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$; $S = 2 \times 10^{-4} \text{ A/mm}$; $t = 5 \text{ MIN}$;

Potencial de pré-eletrólise: $-0,8 \text{ V}$

1. $C_{Pb} = 1,9 \text{ mg/l}$; $C_{Tl} = 1,9 \text{ mg/l}$; $Tl/Pb = 1/1$

2. $C_{Pb} = 4,8 \text{ mg/l}$; $C_{Tl} = 1,8 \text{ mg/l}$; $Tl/Pb = 1/3$.

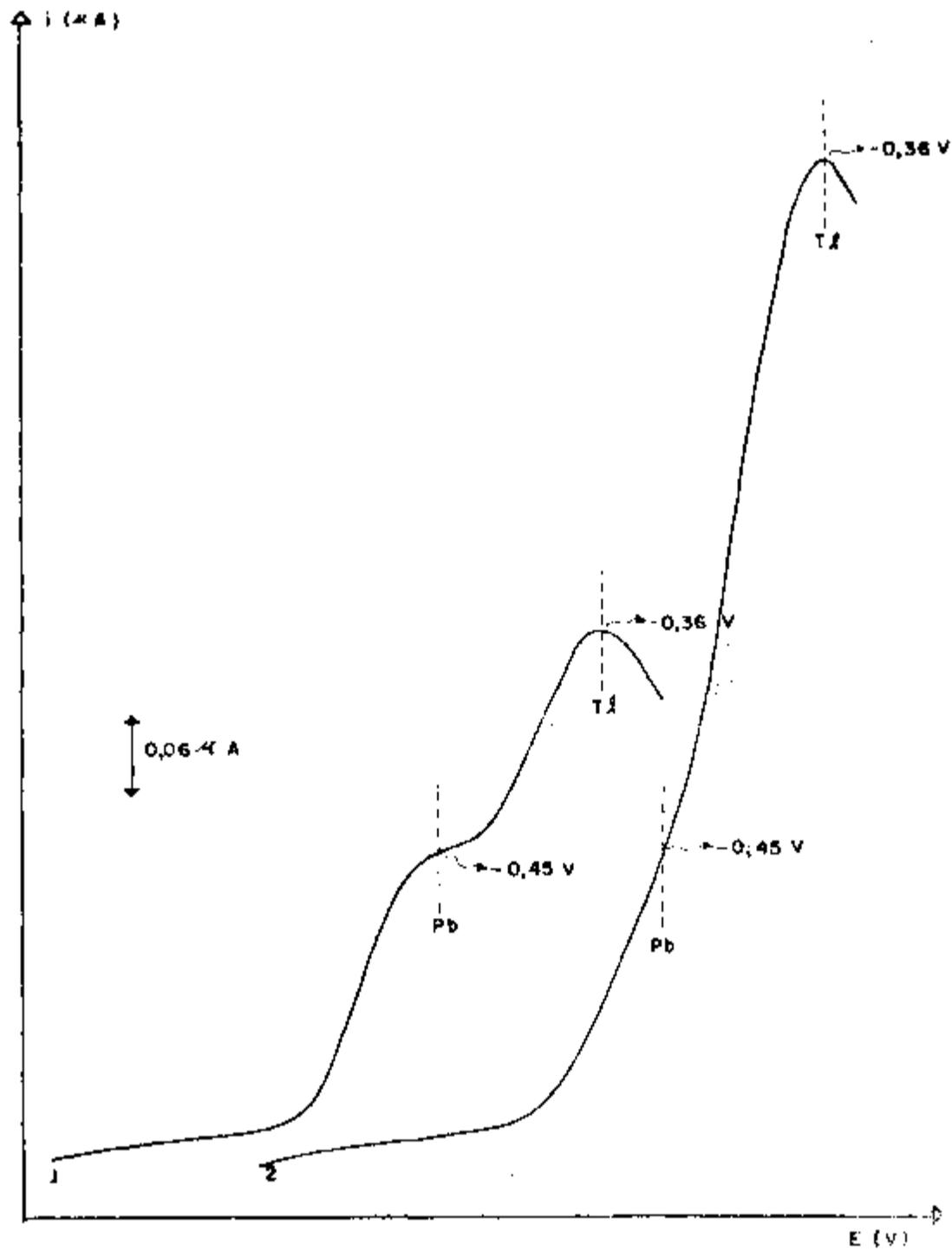


Figura 11 - Interferência do Tálzio na determinação do chumbo em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$; $S = 5 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$; $t = 5 \text{ MIN}$;

Potencial de pré-eletrólise: $-0,8 \text{ V}$

1. $C_{Pb} = 0,2 \text{ mg/l}$; $C_{Tl} = 0,8 \text{ mg/l}$; $Pb/Tl = 1/4$

2. $C_{Pb} = 0,18 \text{ mg/l}$; $C_{Tl} = 3,6 \text{ mg/l}$; $Pb/Tl = 1/20$.

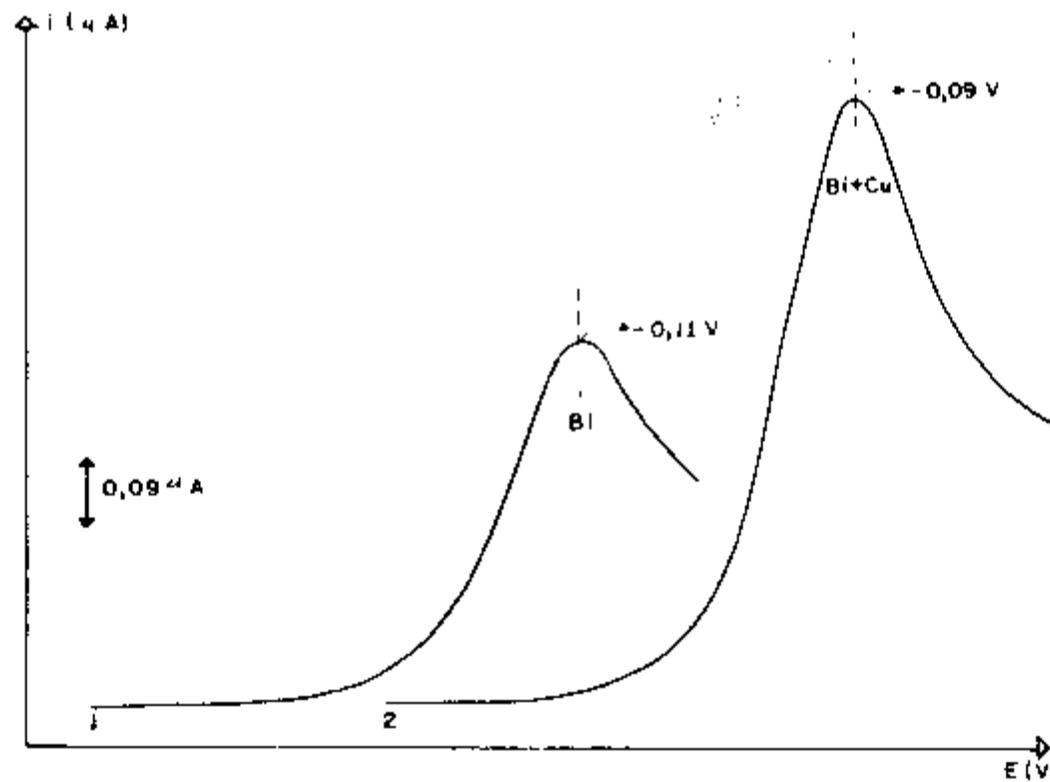


Figura 12 — Interferência do cobre na determinação do bismuto em solução de tricarbonato de urânio.

$C_{Cu} = 5 \text{ g/l}$; $S = 1 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$; $t = 4 \text{ MIN}$.

Potencial de pré-eletrólise: $-0,5 \text{ V}$

1. $C_{Bi} = 1,045 \text{ mg/l}$

2. $C_{Bi} = 1,045 \text{ mg/l}$; $C_{Cu} = 0,0135 \text{ mg/l}$

V.3.6 — INTERFERÊNCIA DO BISMUTO NA DETERMINAÇÃO DO COBRE

Como no item anterior, também haverá interferência do bismuto na determinação do cobre, tornando-se impossível a análise deste, pois as correntes de dissolução anódica somam-se. Só não se observará interferência quando as concentrações de cobre e de bismuto forem aproximadamente iguais, mas de valores bem baixos (como por exemplo $C_{Cu} = 0,0069 \text{ mg/l}$ e $C_{Bi} = 0,0066 \text{ mg/l}$). Isto é possível em virtude de nestas concentrações somente aparecer o pico do cobre (figura 13), pois este é bem mais sensível que o bismuto.

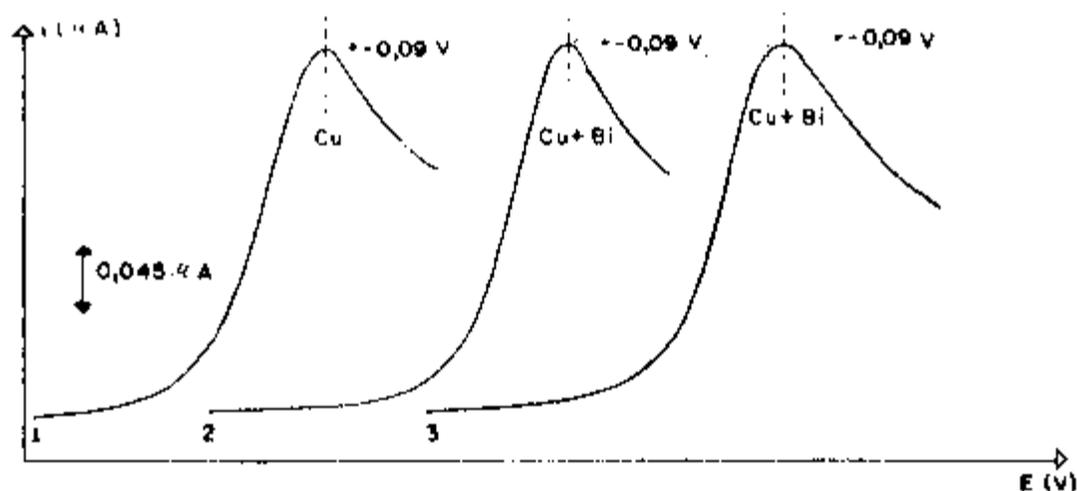


Figura 13 – Interferência do bismuto na determinação do cobre em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$; $S = 5 \times 10^{-9} \text{ A/mm}^2$; $t = 6 \text{ MIN.}$

Potencial de pré-eletrólise: $-0,5 \text{ V}$

1. $C_{Cu} = 0,0069 \text{ mg/l}$
2. $C_{Cu} = 0,0069 \text{ mg/l}$; $C_{Bi} = 0,0066 \text{ mg/l}$
3. $C_{Cu} = 0,0069 \text{ mg/l}$; $C_{Bi} = 0,0092 \text{ mg/l}$

V.4 – APLICAÇÃO DO MÉTODO

Como ilustração deste método, complexou-se com carbonato de potássio o urânio puro obtido anteriormente (capítulo III.2) e adicionou-se Cd, Pb, Tl e Bi, obtendo-se as curvas da figura 14.

Como aplicação prática, foi analisado um DUAN nuclearmente puro obtido pela Usina Piloto de Purificação de urânio da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

Este DUAN foi dissolvido em HCl concentrado e levado a um volume final com água de tal maneira que a concentração em ácido clorídrico fosse aproximadamente 0,5 M. Neutralizou-se esta solução com K_2CO_3 1 M e adicionou-se K_2CO_3 0,1 M na proporção de 4 íons carbonato para 1 íon urânio, obtendo-se desta forma o complexotricarbonato de urânio (capítulo IV.2.1); a concentração final em urânio foi de 3,21 g/l.

Os íons metálicos (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu) existentes, ao nível de traços, na solução assim obtida foram analisados segundo a técnica de polarografia de dissolução anódica, cujo procedimento experimental já citado em IV.2.2. A concentração destes elementos foi sempre inferior ao limite de detecção estabelecido neste trabalho (tabela II).

O método está sendo empregado para a determinação rotineira das impurezas citadas nas várias partidas de DUAN produzidas pela CEQ do IEA.

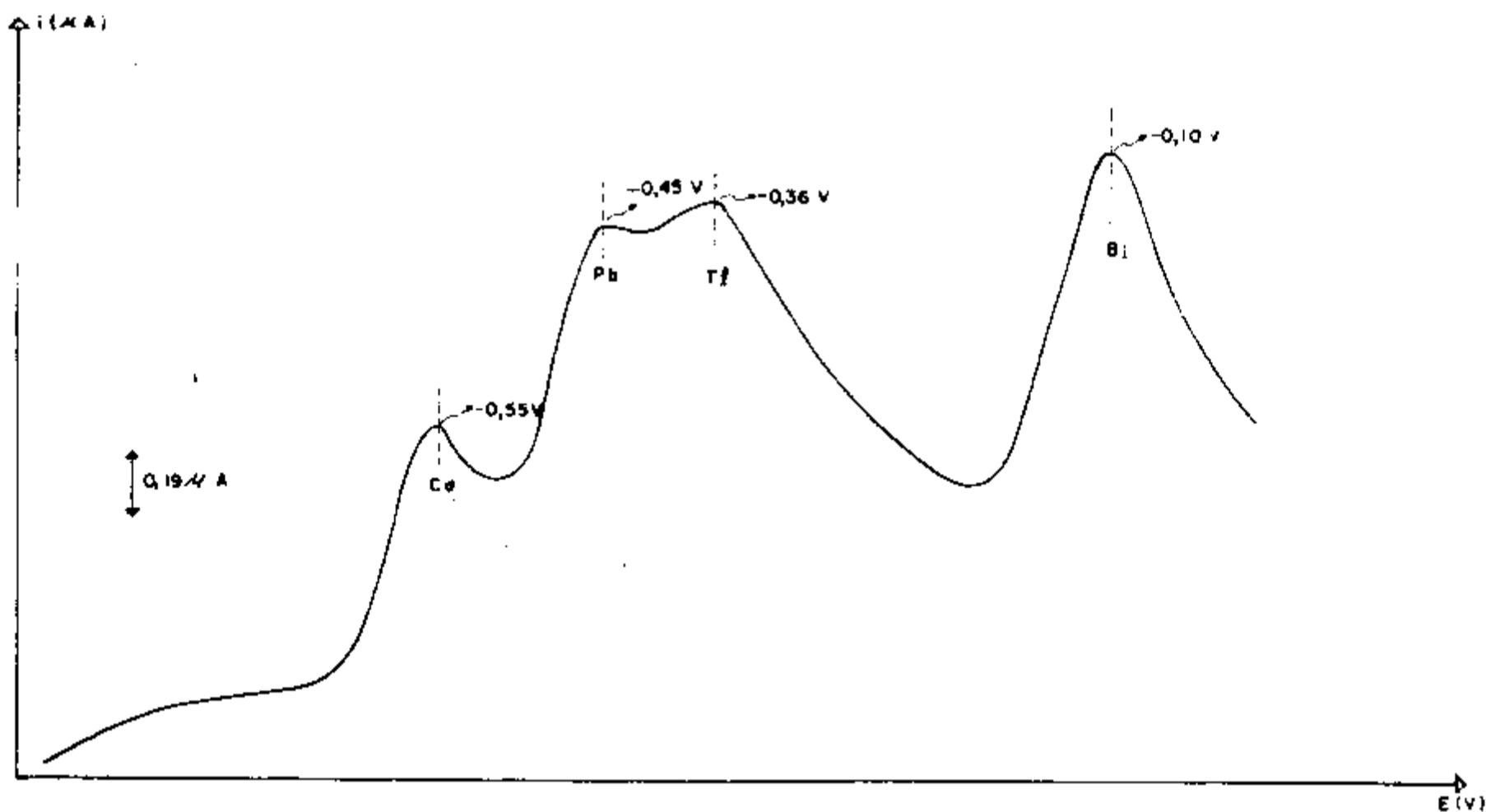


Figura 14 – Curva obtida com a adição de padrões de Cd, Pb, Tl e Bi a uma solução pura de tricarbonato de urânio.

$C_U = 2,86 \text{ g/l}$; $S = 5 \times 10^{-3} \text{ A/mm}$; $t = 5 \text{ MIN}$; Potencial de pré-eletrólise: $-0,8 \text{ V}$;

Eletrólito suporte: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$

$C_{\text{Cd}} = 0,122 \text{ mg/l}$; $C_{\text{Pb}} = 0,223 \text{ mg/l}$; $C_{\text{Tl}} = 0,432 \text{ mg/l}$; $C_{\text{Bi}} = 0,219 \text{ mg/l}$

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Existem muitos trabalhos publicados sobre determinação de impurezas no urânio e seus compostos, mas na sua maioria referem-se à análise após uma separação prévia. Os artigos referentes à determinação direta são em número reduzido, em virtude de a matriz urânio interferir nas determinações dos elementos ao nível de traços nela contidos.

O principal objetivo deste trabalho foi determinar diretamente no urânio, sem prévia separação e pela técnica de polarografia de dissolução anódica, os elementos Cd, Pb, Tl, Bi e Cu.

Em virtude de o íon UO_2^{2+} ser reduzido num eletrodo de mercúrio de gota pendente, na ausência de um eletrólito suporte, a $-0,1$ V (vs. ECS)⁽³⁸⁾, torna-se impossível a determinação de elementos que se reduzem a potenciais mais positivos. Este problema pode ser contornado se trabalharmos com agentes complexantes que alterem o potencial de redução do urânio para valores mais negativos.

Dentre os vários agentes complexantes, aqueles que possibilitam melhores aplicações são os carbonatos e bicarbonatos pois formam, com o urânio, complexos que se reduzem a potenciais em torno de $-1,0$ V.

O agente complexante utilizado neste trabalho foi o carbonato de potássio que, na proporção de 3 íons carbonato para um íon urânio, forma o complexo tricarbonato, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, que se reduz ao potencial de $-1,0$ V. O eletrólito suporte neste caso é o próprio complexo bem como o excesso de K_2CO_3 0,1 M adicionado à solução, tendo-se assim certeza da formação do tricarbonato de urânio.

A concentração em urânio utilizada variou de 2 a 5 g/l. Pode-se trabalhar com concentração maior, possibilitando assim um aumento do limite de detecção dos elementos em estudo, mas isto altera o potencial de redução do complexo para potenciais mais positivos, diminuindo deste modo o número de elementos que podem ser analisados. Outro fator negativo que se apresenta ao se trabalhar com concentrações maiores é o de aumentar a concentração dos elementos (impurezas) já existentes no complexante, pois maior quantidade de carbonato teria de ser utilizada.

Cádmio foi determinado em soluções de tricarbonato de urânio até 0,14 ppm ($\mu\text{g Cd/gU}$). Não se conseguiu maior limite de detecção em virtude de o elemento interferente, no caso o chumbo, já existir no agente complexante. A máxima relação, em concentração, de Cd/Pb na determinação de Cd sem interferência do Pb foi de 1/32.

Para o chumbo, o limite de detecção alcançado foi de 0,10 ppm ($\mu\text{g Pb/gU}$). O próprio chumbo presente nos reagentes (bem como a presença do Cd e Tl como interferentes) não permitiu que se alcançasse maior limite de detecção. Na presença desses elementos (Cd e Tl) a máxima relação possível, em concentração, para a determinação do Pb foi de Pb/Cd = 1/6 e Pb/Tl = 1/10.

Com o tálio, o limite de detecção alcançado foi de 0,98 ppm ($\mu\text{g Tl/gU}$); não se conseguiu maior limite devido a presença do Pb. Tálio foi determinado na presença de Pb, sem interferência do mesmo até a relação, em concentração, de Tl/Pb = 1/4.

O limite de detecção para o bismuto foi de 1,27 ppm ($\mu\text{g Bi/gU}$); não se conseguiu maior limite em virtude da presença de cobre na solução, pois sendo estes dois elementos oxidados em potenciais quase iguais, suas correntes de oxidação anódica somam-se e torna-se quase impossível distinguir um pico do outro. O mesmo fato ocorre para o cobre, onde se conseguiu um limite de detecção de 0,08 ppm (μg

Cu/gU). Um modo de separarmos os picos desses elementos seria trabalharmos com velocidade de varredura de potencial menor, ou seja, 0,166 V/min; neste caso, a sensibilidade do método seria tão diminuída que não compensaria esta alteração.

A grande vantagem deste método consiste em determinar elementos traços (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu) diretamente no urânio, sem prévia separação, evitando deste modo uma possível perda dos elementos a serem analisados, bem como a introdução de outras impurezas através do uso de reagentes e estágios necessários à separação.

Os limites de detecções alcançados em nosso trabalho, apesar de serem bons e corresponderem às nossas necessidades presentes, podem ser eventualmente melhorados desde que se consiga obter reagentes mais puros ou melhores métodos para a sua purificação.

Uma análise para um elemento, pelo método aqui proposto, tem uma duração aproximada de 2 horas, desde a preparação do complexo de tricarbonato de urânio até a obtenção das curvas de dissolução anódica.

ABSTRACT

In this work an electrochemical method of analysis, consisting of pre-concentration and determination of the elements Cd, Pb, Tl, Bi and Cu, present as impurities in uranium salts has been developed.

The anodic stripping polarography has been employed using a hanging mercury drop electrode.

The interference of uranium itself in the determination of these elements was eliminated by changing its reduction potential to -1.0 V (with respect to the Ag/AgCl electrode), thus making possible the analysis of the elements that are reduced at more positive potentials.

This was achieved by the addition of sufficient amount of K_2CO_3 to the uranyl chloride solution (in the 4:1 carbonate to uranyl ratio) so as to form the uranyl tricarbonate ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$) complex anion.

The supporting electrolyte was the uranyl complex itself, with a slight excess of K_2CO_3 0,1 M.

The final concentration of uranium ranged from 2 to 5 μ g/l. The detection limits for the studied elements varied from 0,08 to 1,27 ppm (μ g of the elements/gU).

This technique has proved to be very convenient since provides sensitivity and precision. The method makes possible the determination of mentioned elements directly in uranium solutions, avoiding any previous chemical separations.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Determinação de cádmio em urânio: bismutol como agente precipitante*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Maio 1962. (IEA-48).
2. _____. *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).
3. ABRÃO, A. & ATALLA, L. T. *Determinação de urânio, tório, nióbio e tântalo em alguns minérios uraníferos de Araxá*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Ago. 1962. (IEA-53).

4. ALMAGRO, V. Polarographic determination of copper, cadmium, nickel, cobalt, lead and zinc in uranium and its compounds. *An. R. Soc. esp. Fis. Quim., Ser. B, Madrid*, 52:1120-38, 1956.
5. ANTWEILLER, H. J. *Z. Electrochem.*, 44:831, 1938 apud KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, 2:124, 1963.
6. BALL, R. G. & MANNING, D. L. Polarographic determination of mercury and copper in solutions of uranyl sulfate. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Analytical Chemistry Division, Oak Ridge. *Annual progress report for period ending December 31, 1958*. Oak Ridge, Mar. 1959 p.20-1. (ORNL-2662).
7. BALL, R. G. et alii. Determination of chloride by cathodic stripping polarography: application to solutions of uranyl sulfate. *Analyt. Chem.* Easton, Pa., 32(6):621-3, 1960.
8. ———. *The determination of mercury, copper and zinc by derivative polarography: application to solutions of uranyl sulfate containing corrosion products*. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, May 1959. (ORNL-2717).
9. BARKER, G. C. Square wave polarography and some related techniques. *Analytica chim. Acta.*, New York, 18:118-31, 1958.
10. BAUMGARTEN, S. et alii. Half-wave potentials of metal ions in organic hydroxyacid supporting electrolytes. II. *Analytica chim. Acta*, New York, 20:397-404, 1959.
11. BERTHELOT, C. A. et alii. *The chromatographic concentration and spectrographic determination of traces of cadmium, yttrium, scandium and lanthanous in uranium metal*. S.1.p., European Atomic Energy Community, 1964. (EUR-587.e).
12. BOIRIE, C. et alii. SEA-SCAA: Development in wet chemical analysis - Simultaneous trace analysis of lead, cadmium, zinc and copper in uranium. In: COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, Centre d'Études Nucleaires, Fontenay-aux-Roses, Fr. *Semiannual report of the Department of Chemistry, June-November 1968*. Translated from French, CEA-N-1148. Argonne, Ill., Argonne National Laboratory, Feb. 1970. p.42-3. (ANL-Trans-796).
13. BREDA, E. J. et alii. Half-wave potentials of metal ions in organic hydroxyacid supporting electrolytes. I. *Analytica chim. Acta*, New York, 14:390-9, 1956.
14. BUFFEREAU, M. & ROBICHET, J. *Application de la spectrophotometrie d'absorption atomique a l'analyse rapide de quelques elements dans l'uranium*. Saclay, Fr., CEA, Service Central de Documentation, Dec. 1969. (CEA-3870).
15. BULLWINKEL, E. P. USAEC Report RMO-2614, 1954 apud McCLAIN, L. A. et alii. The carbonate chemistry of uranium: theory and application. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v.8. Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.26-37.
16. CHRIST, C. L. et alii. Crystal structure of Rutherfordine, UO_2CO_3 . *Science*, New York, 121:472, 1956.
17. COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE. Centre d'Études Nucleaires, Fontenay-aux-Roses, Fr. Services d'Études Chimiques et d'Analyse. In: *Rapport semestriel du Departement de Chimie, n° 8, Juin 1969 - Novembre 1969*. Fontenay-aux-Roses, Juil. 1970. p.3-93. (CEA-N-1341) (Microficha).

18. COOKE, W. D. Extension of sensitivity of polarographic analysis with rotating amalgam electrodes. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25(2):215-8, 1953.
19. COOPER, W. C. The polarographic behavior of dropping tin amalgam electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., 77:2074-6, 1955.
20. DELAHAY, P. & TRACHTENBERG, I. Adsorption kinetics and electrode processes. II. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 80:2094-100, 1958.
21. DeMARS, R. D. & SHAIN, I. Anodic stripping voltammetry using the hanging mercury drop electrode. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29(12):1825-7, 1957.
22. _____ Voltammetry with linearly varying potential: case of irreversible waves at spherical electrodes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 81:2654-9, 1959.
23. DIZDAR, Z. The use of ion exchangers for the separation, concentration and determination of traces of cadmium in uranium. *Recl Trav. Inst. Rech. Struct. Matière, Belgr.*, 2:85-8, 1953.
24. FLATO, J. B. The renaissance in polarographic and voltammetric analysis. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 44(11):75A-87A, 1972.
25. FRANKENTHAL, R. P. & SHAIN, I. Diffusion currents at spherical electrodes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:2969-73, 1956.
26. FURMAN, N. H. & COOPER, W. C. A study of the polarographic behavior of dropping amalgam electrodes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:5667-76, 1950.
27. GOLKOWSKA, A. Determination of trace amounts of cadmium in uranyl nitrate with dithizone. *Chem. Anal.*, Warsaw, 5(3):389-94, 1960.
28. GRISON, J. Applications of atomic-absorption spectrophotometry in quality control during industrial production. *Chim. Analyt.*, Paris, 51(12):605-12, 1969 apud *Analyt. Abstr.*, Cambridge, 20:23, 1971.
29. HICKLING, A. et alii. Inverse polarography with stationary amalgam anodes. I. Basic principles and technique. *Analytica chim. Acta*, New York, 14:287-95, 1956.
30. ISHII, D. & TAKEUCHI, T. Simultaneous determination of traces of copper, lead, cadmium, zinc, cobalt, iron and manganese by extraction with tributyl phosphate, followed by alternating-current polarography. *Japan Analyst*, Tokyo, 11(3):272-7, 1962.
31. ISSA, I. M. Effect of ionizable surface active substances on the electro reduction of two elements in presence of each other. *J. Chem. U.A.R.*, Cairo, 8:117-128, 1965.
32. JARMAN, L. & MATIC, M. A scheme for the rapid analysis of uranium-ore acid leach solutions: determination of aluminum, arsenic, calcium, cadmium, cobalt, copper, magnesium, nickel and zinc in presence of excess of iron and manganese. *Talanta*, London, 9(3):219-25, 1962.
33. JAROS, J. Determination of cadmium, cobalt, chromium, magnesium, manganese and nickel in uranium [and its] compounds by atomic-absorption spectrophotometry. *Jaderná Energ.*, Praha, 17(9):907-11, 1971.
34. JESUS, G. A. *Separação, concentração e determinação de metais em urânio com cromatografia de extração. Estudo do sistema Al₂O₃-Tri-n-octilamina-HCl-UO₂Cl₂*. São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado).

35. KALVODA, R. Oszilopolarographische mikroanalyse. *Analytica chim. Acta*, New York, **18**:132-9, 1958.
36. KEMULA, W. Voltammetry with the hanging mercury drop electrode. In: LONGMUIR, I. S. ed. *Advances in polarography: Proceedings of the Second International Congress, held at Cambridge, 1959*. Oxford, Pergamon, 1960. v.1., p.105-43.
37. KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application de la goutte pendante de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions. *Analytica chim. Acta*, New York, **19**:104-11, 1958.
38. _____. Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, **2**:123-77, 1963.
39. KEMULA, W. et alii. Analytical application of the hanging mercury drop electrode. *J. electroanal. Chem.*, Amsterdam, **1**:205-17, 1959/60.
40. _____. Analytical application of the hanging mercury drop electrode: determination of impurities in high purity zinc. *J. electroanal. Chem.*, Amsterdam, **1**:91-100, 1959/60.
41. LECLAINCHE, C. Spectrographic determination of trace elements in plutonium and uranium after dissolution and separation of the major element. *Meth. phys. Analyse*, **7**(2):115-23, 1971 apud *Analyt. Abstr.*, Cambridge, **22**:2193, 1972.
42. McCLAIN, L. A. et alii. The carbonate chemistry of uranium: theory and application. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v.8. Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.26-37.
43. MAMANTOV, G. et alii. Anodic stripping voltammetry with mercury electrodes: potential-step and current-step methods. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **79**:4034-40, 1957.
44. MARCHART, H. & HECHT, F. Determination of copper, manganese and cobalt in uranium solution by neutron activation. *Mh. Chem., Wien*, **95**:742-9, 1964.
45. MARECK, J. & SINGER, E. Determination of copper, mercury and silver in purified uranium compounds. *Z. analyt. Chem. Wiesbaden*, **203**(5):336-9, 1964.
46. MARPLE, T. L. & ROGERS, L. B. Coulometric and polarographic determinations of trace amounts of lead. *Analytica chim. Acta*, New York, **11**:574-85, 1954.
47. _____. Polarographic studies with a stationary mercury plated platinum electrode. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **25**(9):1351-4, 1953.
48. MARTIN, E. et alii. Étude des facteurs intervenant dans le dosage de traces de cadmium par polarographie avec redissolution anodique (ou, polarographie inverse; anodic stripping). *Analytica chim. Acta*, New York, **34**:64-70, 1966.
49. MARTIN, K. J. & SHAIN, I. Differential voltammetry using the hanging mercury drop electrode. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **30**(11):1808-10, 1958.
50. MEITES, L. Related techniques. V. Stripping analysis. In: *Polarographic techniques*. 2.ed. New York, Interscience, 1965. p.538-46.
51. MORAES, S. *Separação e concentração de microconstituintes em urânio por extração com aminas de alto peso molecular em meio HCl-KI. Determinação por espectrofotometria de absorção atômica na fase orgânica*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).

52. MORIMOTO, Y. & ASHIZAWA, T. Analytical methods for trace impurities in metallic uranium. II. Determination of cadmium. *Japan Analyst, Tokyo*, 10(13):1383-6, 1961.
53. MORRISON, G. H., ed. *Trace analysis: physical methods*. New York, Interscience, 1965. p.385.
54. MOTOJIMA, K. et alii. Spectrophotometric determination of copper in uranium with 8-hydroxyquinoline. *Japan Analyst, Tokyo*, 10(2):79-82, 1961.
55. NAKASHIMA, F. Determination of cadmium in uranium by ion exchange and square-wave polarography. *Analytica chim. Acta, New York*, 28(1) 54-60, 1963.
56. _____. Simultaneous determination of lead and nickel in uranium by square-wave polarography. *Analytica chim. Acta, New York*, 30(3) 255-60, 1964.
57. NEEB, R. *Z. anal. Chem.*, 171:321, 1959 apud KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, 2:123-77, 1963.
58. NIKELY, J. G. & COOKE, W. D. Anodic-stripping polarography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29(6) 933-9, 1957.
59. PORTER, J. T. & COOKE, W. D. The electrolytic decomposition of dilute amalgams. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 77:1481-6, 1955.
60. RANGLES, J. E. B. & WHITE, W. *Z. Electrochem.*, 59:666, 1955 apud KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, 2:124, 1963.
61. REINMUTH, W. H. Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 79:6358-60, 1957.
62. _____. Theory of stripping voltammetry with spherical electrodes. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33(2):185-7, 1961.
63. RIHA, J. The hanging mercury drop in polarography. In: ZUMAN, P. & KOLTHOFF, I. M. *Progress in polarography*. New York, Interscience, 1962, v.2, p 383-96.
64. RODDEN, C. J. *Analytical chemistry of the Manhattan Project*. New York, McGraw-Hill, 1950.
65. ROLLIG, H. E. et alii. Analysis of nuclear-fission products [for contaminants]. *Acta chim. hung.*, Budapest, 32(2):160-9, 1962.
66. ROSIE, D. J. & COOKE, W. D. Polarography with a mercury pool cathode in stirred solutions. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27(9):1360-3, 1955.
67. ROZENTAL, K. & ERSHER, B. *Zhur. Fiz. Khim.*, 22:1344, 1948 apud KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, 2:124 & 172, 1963.
68. RUF, H. Determination of small amounts of cadmium in [uranium and] uranium oxide by neutron-activation analysis. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 247(5/6) 297-301, 1969.
69. SAITO, K. & TAKEUCHI, T. Determination of trace impurities in metallic uranium. XIV. Determination of lead by alternating-current polarography. *Japan Analyst, Tokyo*, 10(2):152-6, 1961.

70. _____. Determination of trace impurities in metallic uranium. XVI. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc, nickel and cobalt by dithizone extraction, followed by alternating-current polarography *Japan Analyst*, 10(10):1129-34, 1961.
71. SHAIN, I. Stripping analysis. In: KOLTHOFF, I. M. & ELVING, P. J. *Treatise on analytical chemistry*. New York, Interscience, 1963. Pt.1,v.4 cap.50, p.2533-69.
72. SHAIN, I. & LEWINSON, J. Stripping analysis with spherical mercury electrodes. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33(2):187-9, 1961.
73. STUPAR, J. et alii. Determination of cadmium in uranium compounds by atomic-absorption spectrophotometry. *Croat. chem. Acta*, Zagreb, 37(3):141-8, 1965.
74. _____. *The determination of cadmium in uranium compounds by atomic absorption spectrophotometry*. Ljubljana, Jugoslavia, Nuklearni Institut Josef Stefan, Mar. 1965. (NIJS-R-447).
75. UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY. Industrial Group, Springfield. *Spectrographic determination of cadmium in uranium*. Springfield, 1958. (IGO-AM/S45). (Microficha)
76. _____. Production group. Chemical and Metallurgical Services, Springfield. *Analytical method for determination of copper in uranyl nitrate solutions, ammonium diuranate, uranium oxides, uranium tetrafluoride and uranium metal*. Springfield, 1962. (PG Report-294-S). (Microficha).
77. _____. Production Group. Chemical Services Department, Windscale. *Analytical method for the polarographic determination of cadmium in nitric acid solutions of uranyl nitrate*. Windscale, 1960. (PG-Report-125-W). (Microficha).
78. _____. Production Group. Technical Department, Windscale. *Absorptiometric determination of copper in enriched uranium metal (2,2-biquinoly method)*. Windscale. (PG-Report-665-W). (Microficha).
79. UPOR, E. & NAGY, G. Separation of traces of elements by precipitation. IV. Separation through the carbonate: use in determining trace contaminants in uranium compounds. *Acta chim. hung.*, Budapest, 52(3):234-41, 1967.