

## Estimativa de Incertezas na Titulação Redox de Urânio – Aplicação Prática

Maria Inês Costa Cantagallo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN - SP  
Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA  
Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo / SP  
[Cantagal@net.ipen.br](mailto:Cantagal@net.ipen.br)

**Resumo** - O método da titulação redox de Davies e Gray para a determinação do teor de urânio em amostras de óxidos é especialmente aplicado quando o objetivo é a salvaguarda desses materiais, tendo em vista a seletividade, facilidades de aplicação, excelentes precisão e exatidão da metodologia. Apresenta-se neste trabalho uma estimativa das incertezas envolvidas em uma das determinações efetuadas, com finalidade da participação de nossos laboratórios em programa de intercomparação. A amostra em questão, óxido de urânio com valor nominal de  $86,242 \pm 0,0227$  % de U, foi distribuída pela AIEA. Os valores médios de nossas determinações foram  $86,514 \pm 0,651$ ;  $87,217 \pm 0,800$  e  $86,941 \pm 0,174$  % de U, considerando três dissoluções e cinco titulações para cada dissolução do mesmo material. O cálculo das incertezas combinadas [ $u$  (%U)] indicou valores de 0,757; 0,886 e 0,424 % de U. Todos os cálculos foram efetuados considerando nível de confiança de 95 %. A comparação da influência das incertezas de cada parâmetro no cálculo final indicou que a leitura do volume gasto nas titulações foi o que mais preponderante.

**Palavras-chave:** Estimativa das incertezas, titulação redox, determinação de urânio

**Abstract** - The analysis of nuclear materials are carried out by Davies-Gray titration. This procedure is specially applied considering the sensibility, selectivity, good precision and accuracy and lower difficulty application. In this work it is presented our participation in a inter comparison program and a calculation of involved uncertainties in the determinations. That sample (uranium oxide) was supplied by IAEA and the nominal content was  $86,242 \pm 0,0227$  % U. Three dissolution and five determination of each was done and the results were  $86,514 \pm 0,651$ ;  $87,217 \pm 0,800$  and  $86,941 \pm 0,174$  % U. All calculations were done considering a 95 % of confidence level. A comparison of all calculated uncertainties components addressed the used volume in the titration as the must significant parameter to effect the combined standard uncertainty.

**Key-words:** Evaluation of uncertainties, redox titration, determination of uranium

### Introdução

A determinação de urânio por titulação redox (método de Davies e Gray modificado)<sup>[1-3]</sup> é um dos procedimentos mais exatos e precisos para a aplicação dessa metodologia em materiais sob salvaguardas. A AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) prepara e distribui amostras para finalidades de programas de intercomparação de resultados. O objetivo deste trabalho é utilizar um desses programas e efetuar uma estimativa da incerteza combinada associada às medições potenciométricas da determinação.

### Metodologia

#### Titulação redox do urânio

A titulação redox foi aplicada a uma amostra de dióxido de urânio proveniente da AIEA com o teor nominal de  $86,242 \pm 0,0227$  % de U. Detalhes

dessa metodologia está muito bem descrita nas referências<sup>[1-3]</sup>. O teor de urânio é calculado conforme a equação [1],

$$\%U = \frac{100.T.V}{w} \quad [1]$$

onde

$T$  = (g U/ ml titulante): a quantidade de urânio (g) que é titulado com um volume (ml) de solução titulante ( $K_2Cr_2O_7$ ). O urânio utilizado na definição desse fator  $T$  é um material de referência padrão, no caso o  $U_3O_8$  CRM 129 NBL, com  $99,968 \pm 0,018$  % U, sendo, 0,848002 a razão (w/w) entre U e  $U_3O_8$ .

$V$  = (ml): volume de solução titulante gasto na titulação de um volume conhecido de solução amostra.

8561

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRÉSTIMO

$w = (g)$ : massa de amostra corrigida pelo fator de diluição.

Os resultados da titulação constam da tabela 1.

Tabela 1: Resultados em (%) de urânio em amostra de óxido

Amostra SR-60 (óxido de urânio) / % U		
1ª dissolução $m_1 = 1,00811 \text{ g}$	2ª dissolução $m_2 = 1,04242 \text{ g}$	3ª dissolução $m_3 = 1,24461 \text{ g}$
86,546	87,262	86,750
87,095	87,035	87,068
86,310	88,021	86,750
85,526	85,972	87,068
87,095	87,793	87,068
$\bar{x} = 86,514 \pm 0,651$	$\bar{x} = 87,217 \pm 0,800$	$\bar{x} = 86,941 \pm 0,174$

Média geral =  $86,890 \pm 0,634$

#### Identificação das fontes de incertezas

Verificando a equação [1], observa-se que o teor de urânio é afetado pelos fatores T, V e w. Para finalidades práticas esses fatores serão analisados individualmente. O fator T é dependente da concentração de urânio na solução padrão.

#### a) Solução padrão de urânio

Procedimento de preparação: Seca-se o  $U_3O_8$  em estufa, pesa-se 1,1792 g, transferindo para um balão volumétrico de 500 ml. Após a dissolução com ácido nítrico, completa-se o volume com água purificada até a concentração final de ácido nítrico ser  $0,5 \text{ mol/l}^{-1}$ . A equação [2] mostra o cálculo da concentração de urânio.

$$C_U = \frac{m \cdot P \cdot 0,848002}{V} (\text{gl}^{-1}) \quad [2]$$

onde:

$m$  = Massa de  $U_3O_8$  usada (g).

$P$  = Pureza do  $U_3O_8$ .

$V$  = Volume da solução final (l).

O diagrama de causa e efeito, figura 1, indica os componentes que afetam a incerteza na concentração do urânio.

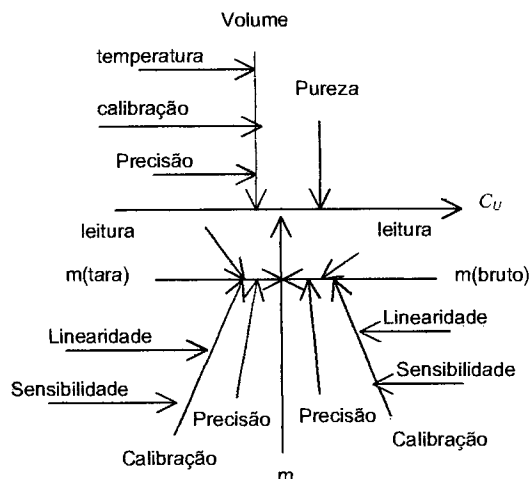


Figura 1: Diagrama de causa e efeito na identificação das fontes de incertezas no cálculo da concentração da solução de urânio padrão.

O diagrama acima pode ser simplificado com relação aos parâmetros associados às pesagens. Segundo o guia Eurachem/Citac [4], uma incerteza de 0,05 mg (dado fornecido pelo fabricante, considerando o certificado de calibração da balança), engloba todas as demais incertezas. Um valor muito próximo foi obtido por outro pesquisador, efetuando os cálculos estatísticos e carga de aproximadamente 1 g [5].

A incerteza relativa ao fator pureza é o próprio desvio padrão do valor nominal do material, usando, para o cálculo, uma distribuição retangular, pois nenhuma informação adicional é fornecida sobre o valor da incerteza.

A incerteza relativa ao fator volume associa três principais componentes. A precisão, obtida por medições experimentais, ou seja, é o desvio padrão da média. A calibração é fornecida pelo fabricante, em uma determinada temperatura. Utiliza-se, nesse caso a distribuição triangular. A incerteza relativa ao componente temperatura deve ser calculada efetuando uma correção do volume levando em conta somente o coeficiente de expansão da água.

Detalhes destes cálculos são omitidos neste trabalho, pois estão muito bem descritos em outra publicação [4].

Na tabela 2 tem-se um quadro com os valores e as respectivas incertezas para o cálculo da incerteza padrão combinada da solução de padrão de urânio.

A incerteza expandida calculada é a incerteza padrão combinada multiplicada pelo fator de abrangência 2, resultando em um valor de 0,000028 g ml<sup>-1</sup>.

**c) Incerteza no cálculo do teor de urânio**

Procedimento: A amostra de óxido de urânio é secada, sendo preparada três dissoluções de cerca de 1 g em 500 ml de solução de ácido nítrico 0,5 mol l<sup>-1</sup>. De cada dissolução são efetuadas cinco titulações, considerando alíquotas de 20 ml (volume corrigido = 19,868 ± 0,008 ml).

De acordo com a equação [1], o componente w é dependente do volume da pipeta e do volume final (497,8 ± 0,07 ml), cujas incertezas foram calculadas nos itens anteriores.

$$w = m \times f$$

onde: m = massa de amostra  
 f = fator de diluição  
 = 19.868 ml / 497,8 ml = 0,039912

Como a incerteza do fator T também já foi calculada, resta calcular a incerteza referente ao volume da bureta. É utilizado, nesse caso, somente o desvio padrão da média experimental como incerteza na medição. Os valores médios de cinco titulações são os seguintes:

$$v_1 = 11,026 \pm 0,083 \text{ ml}$$

$$v_2 = 11,494 \pm 0,105 \text{ ml e}$$

$$v_3 = 13,680 \pm 0,027 \text{ ml}$$

**d) Resultados experimentais**

Na tabela 4 tem-se os valores e respectivas incertezas referentes ao componente w.

Tabela 4: Valores dos fatores para definição dos componentes w e respectivas incertezas.

	Valor X	U (x)	U (x) / X
m <sub>1</sub>	1,00811 g	0,00004 g	0,00004
m <sub>2</sub>	1,04242 g	0,00004 g	0,000038
m <sub>3</sub>	1,24461 g	0,00004 g	0,000032
Volume da pipeta	19,868 ml	0,017 ml	0,000856
Volume final	497,8 ml	0,265 ml	0,000532

Associando os valores do fator T, os volumes gastos nas titulações e os valores de w calculados, foram obtidos os valores e respectivas incertezas descritos na tabela 5.

Tabela 5: Quadro dos mensurandos e respectivas incertezas

	Valor X	U (x)	U (x) / X
T	0,003157 g ml <sup>-1</sup>	0,000014 g ml <sup>-1</sup>	0,00435
v <sub>1</sub>	11,026 ml	0,083 ml	0,00753
v <sub>2</sub>	11,494 ml	0,105 ml	0,00913
v <sub>3</sub>	13,680 ml	0,027 ml	0,00197
w <sub>1</sub>	0,040235 g	0,000041 g	0,001009
w <sub>2</sub>	0,041605 g	0,000042 g	0,001009
w <sub>3</sub>	0,049675 g	0,000050 g	0,001008

Com os valores da tabela 5 e a equação [1], calcularam-se os teores de urânio das três dissoluções da mesma amostra. Os resultados finais constam da tabela 6.

	Valor X (% U)	U (x) (% U)
1 <sup>a</sup> . dissolução	86,514	0,757
2 <sup>a</sup> . dissolução	87,217	0,886
3 <sup>a</sup> . dissolução	86,941	0,424

**Conclusões**

A avaliação elaborada pela AIEA, considerando a aplicação do procedimento de Davies e Gray nos laboratórios do IPEN, sem cálculos de incerteza, foi favorável, indicando a aceitabilidade pelos órgãos internacionais dos nossos resultados.

Os cálculos das incertezas indicaram, comparando as incertezas relativas, que os componentes mais agravantes nos resultados finais, sem dúvida são aqueles dependentes dos volumes; pipeta, balão volumétrico e da bureta automática. Isto indica que cuidados adicionais devem ser tomados quanto à leitura desses parâmetros.

**Agradecimentos**

Agradecemos a especial colaboração do MSc João Cristiano Ulrich na elaboração dos cálculos das incertezas.

**Referências**

[1] Davies, W. & Gray, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. *Talanta*, 11: 1203-11, 1964.

[2] Eberle, A. R.; Lerner, M. W.; Goldberg, C. G.; Rodden, C. J. Titrimetric determination of uranium in product, fuel and scrap materials after ferrous ions reduction in phosphoric acid. Manual and automatic titration. In: International Atomic Energy Agency. Safeguards techniques proceedings of the symposium on..., held in Karlsruhe, 6-10 July, 1970. Vienna, 1970, v. 2 p. 27-43.

# METROSUL

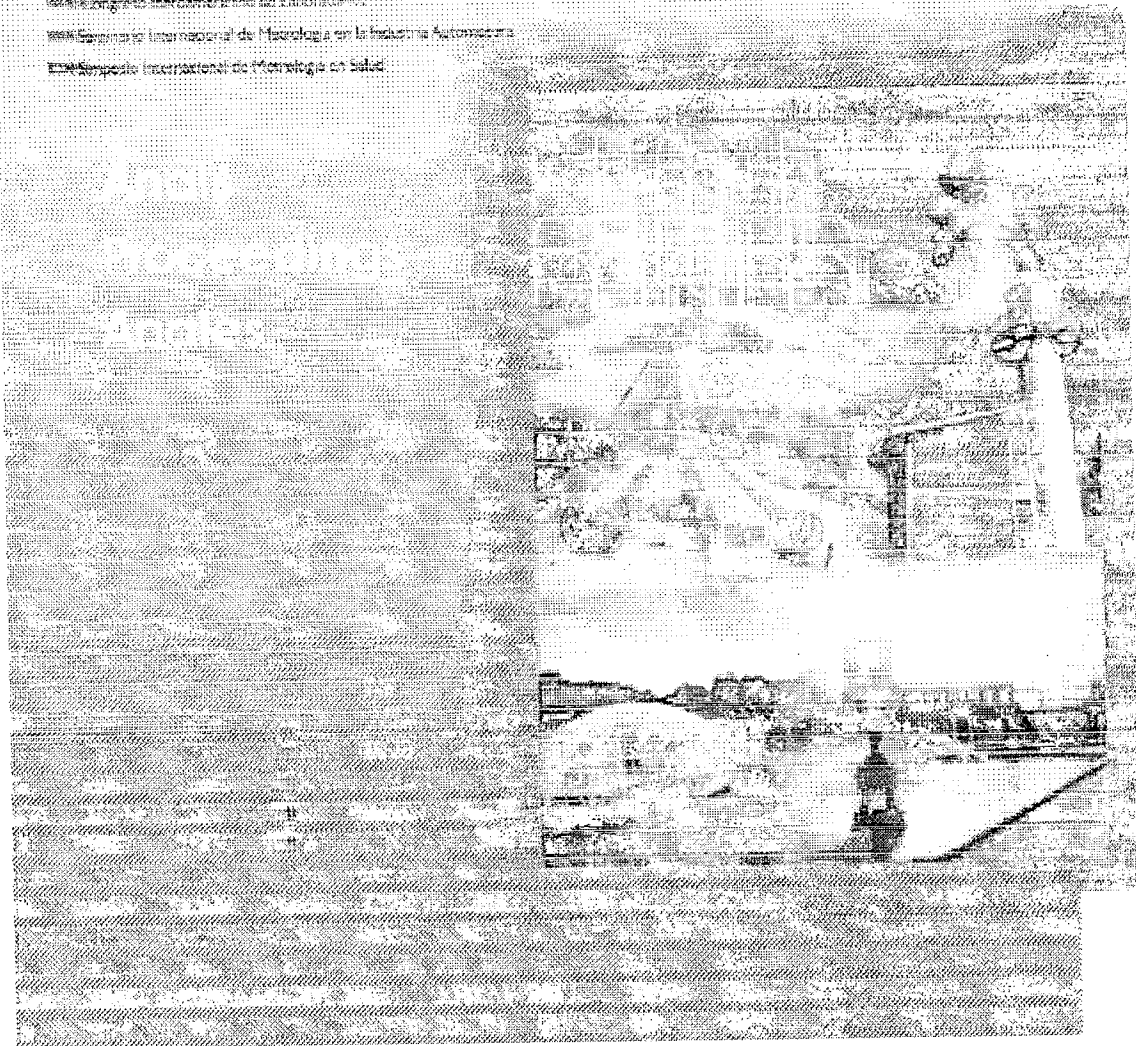
30 de Setembro a 03 de Outubro de 2002 - Curitiba - Paraná - Brasil  
September 30<sup>th</sup> to October 3<sup>rd</sup>, 2002  
30 de Septiembre a 03 de Octubre de 2002

Centro Integrado das Empresas e Trabalhadores do Estado do Paraná - Curitiba - Paraná

- XXII Congresso Latino-Americano de Metrologia
- XXII Congresso Internacional de Metrologia em Química ←
- XXII Congresso Ibero-Americano de Laboratórios
- XXII Seminário Internacional de Metrologia na Indústria Automotiva
- XXII Simposio Internacional de Metrologia em Saúde

- XXII Latin American Congress of Metrology
- XXII International Congress on Metrology in Chemistry - Metrochem II
- XXII Ibero American Congress of Laboratories
- XXII International Seminar of Metrology in Automotive Industry
- XXII International Symposium of Metrology in Health

- XXII Congreso Latinoamericano de Metrología
- XXII Congreso Internacional de Metrología en Química - Metrochem II
- XXII Congreso Iberoamericano de Laboratorios
- XXII Seminario Internacional de Metrología en la Industria Automotora
- XXII Simposio Internacional de Metrología en Salud



IPEN/CNEN-SP  
BIBLIOTECA  
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

TC  
m.p.ata

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na  
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:  
Maria Inês Costa Cantagallo

LOTAÇÃO: CQMA

RAMAL: 9338

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:  
cap. de livro

Publ. IPEN  
Art. conf

. resumo  
outros  
(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

Estimativa de Incertezas na Titulação Redox de Urânio - Aplicação Prática

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título  
da conferência, local, data, organizador, etc..)

III Congresso Internacional de Metrologia em Química - Metrochem III, Curitiba-PR, 30  
de setembro a 03 de outubro de 2002.

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Estimativas das incertezas, Titulação redox, Determinação de urânio

(METROCHEM, 3)  
(METROSUL, 3)

ASSINATURA:



DATA: 07/10/2002

  
14 OUT 2002