



DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO
EM URÂNIO, ALUMÍNIO E MAGNÉSIO: EXTRAÇÃO
DE TETRAFLUORBORATO DE MONOMETILTIONINA

LUDMILA FEDERGRÜN e ALCÍDIO ABRÃO



PUBLICAÇÃO IEA N.º **165**
Junho — 1968

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO EM URÂNIO, ALUMÍNIO
E MAGNÉSIO: EXTRAÇÃO DE TETRAFLUORBORATO DE MONOMETILTIONINA*

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 165

Junho - 1963

* Trabalho apresentado na XIX Reunião Anual da SBPC, Rio de Janeiro, Julho 1967.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Luis Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodorato H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D. S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteadó Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO EM URÂNIO, ALUMÍNIO
E MAGNÉSIO: EXTRAÇÃO DE TETRAFLUORBORATO DE MONOMETILTIONINA*

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

RESUME

A determinação de microquantidade de boro em compostos de urânio de elevada pureza química é feita através da extração do íon BF_4^- complexado com monometiltionina (MMT) em 1,2-dicloroetano.

Óxidos de urânio ou diuranato de amônio calcinado a U_3O_8 são dissolvidos com ácido fluorídrico e o complexo colorido BF_4^- -MMT extraído em dicloroetano e medido em 640-645 m μ em células de 1 cm. A concentração mínima de boro medida na fase orgânica foi de 0,02 ppm. Foi analisado boro em urânio no intervalo de 0,2 a 10,0 microgramas, sendo que para a determinação de 0,1 ppm de boro em urânio o erro máximo foi de $\pm 15\%$.

RÉSUMÉ

La détermination de micro-quantités de bore dans composés d'uranium de haute pureté chimique est faite en extrayant le complexe du ion BF_4^- avec monométhyle-thionine (MMT) par 1,2-dichloroethane.

Oxides d'uranium ou diuranate d'ammonium sont calcinés à U_3O_8 et solubilités par acide sulphurique; on additionne acide fluorhydrique et le complexe bleu BF_4^- -MMT est extrait par dichloroethane; la détermination est effectuée à 640-645 m μ dans des cellules d'un centimètre. La plus basse concentration déterminée dans la phase organique a été 0,02 ppm. L'analyse de bore en uranium a été effectuée dans l'intervale de 0,2 à 10,0 microgrammes et pour la détermination de 0,1 ppm de bore en uranium l'erreur maximum a été $\pm 15\%$.

* Trabalho apresentado na XIX Reunião Anual da SBPC, Rio de Janeiro, Julho 1967.

SUMMARY

The determination of microquantities of boron in highly pure uranium compounds is done through solvent extraction of the BF_4^- ion complexed with monomethylthionine (MMT) in 1,2-dichloroethane.

Uranium oxide or ammonium diuranate fired to U_3O_8 are dissolved with sulfuric acid, and after addition of hydrofluoric acid the blue BF_4^- - MMT complex is extracted in dichloroethane and measured at 640-645 m μ in 1.0 cm cell. The lowest boron concentration measured in the organic phase was 0.02 ppm. Boron was analyzed in the 0.2 - 10.0 microgram range, and for the determination of 0.1 ppm B in uranium the maximum error was $\pm 15\%$.

INTRODUÇÃO

A determinação do conteúdo de boro em urânio e seus compostos destinados ao uso em elementos combustíveis é de extrema importância porque ele é um elemento de elevada seção de choque para nêutrons, interferindo seriamente na economia dos mesmos. A seção de choque efetiva para nêutrons térmicos para o boro é 752 barn, apenas inferior aos elementos naturais Cd (2400 barn) e alguns elementos das terras raras como Sm (6500 barn) e Gd (44000 barn). Daí a exigência de um rigoroso controle da presença de boro em qualquer material destinado a servir como elemento combustível, isto é, o material estrutural que suporta o combustível e o combustível propriamente dito.

Existe na literatura um número muito grande de métodos e técnicas para a microdeterminação de boro nos mais variados materiais, estando incluído aí a separação prévia do boro por destilação do borato de metila. A maioria dos métodos, devido às baixas concentrações de boro ou devido às interferências que o acompanham, usa obrigatoriamente esta separação prévia.

Boro é determinado espectrofotometricamente após complexo com os mais variados reagentes orgânicos; é determinado por absorção de chama, por absorção atômica, por espectrografia de emissão

são e por fluorimetria. Há também métodos nucleares onde o boro é medido pelo efeito de atenuação de um feixe de nêutrons térmicos ou por reações do tipo $B^{10}(\alpha, n)N^{13}$, $B^{11}(\alpha, n)N^{14}$ e $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$, medindo-se a emissão gama de 2,3 Mev dos isótopos N^{13} e N^{14} e a emissão gama de 3,8 Mev do C^{13} .

REAGENTES COLORIDOS PARA O BORO

Há um número bem grande de compostos orgânicos coloridos que reagem com o ácido bórico e os boratos para formar complexos coloridos que se prestam para a determinação espectrofotométrica. O boro não possui propriedades cromofóricas e portanto apenas reagentes coloridos podem ser usados para a determinação colorimétrica. Muitos destes reagentes dão reações coloridas com o boro em ácido sulfúrico concentrado e alguns são usados em solução aquosa fracamente ácida ou mesmo alcalina.

As hidroxi- e amino-antraquinonas com os grupamentos -OH e -NH₂ nas posições 1,4,5 ou 8 dão as reações mais sensíveis com o ácido bórico [1]. Alguns destes reagentes estão já muito divulgados para a detecção e determinação do boro: 1,5-dihidroxi-antraquinona; 4.4'-diamino-1, 1'-diantraquinolina; 1-amino-4-hidroxi-antraquinona; ácido 1,2,4,5,6,8-hexahidroxi-antraquinona-3,7-dissulfônico; 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona; 1-5-dinitro-4,8-dihidroxi-antraquinona; 1,8-dinitro-4,5-hidroxi-antraquinona; 2,3-diciano-1,4-dihidroxi-antraquinona; quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona); purpurina; alizerina vermelho S; -carmin; 3-nitro-alizarina.

Algumas amino-antraquinonas são ainda mais sensíveis do que as hidroxi-antraquinonas. A 1,1'-diantrimida [13] é bastante divulgada. Alguns azo-compostos, entre eles o cromotropo 2B, o ácido 2-(4- arsonofenilazo)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-dissulfônico e o ácido 2-(4-carboxifenilazo)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-dissulfônico, também dão reações coloridas com o ácido bórico em H₂SO₄ con

. 4 .

centrado. São aplicados também na medida fotométrica de boro: arsenazo-I, arsenazo-II, berilon e pirocatecolvioleta.

Alguns reagentes se prestam para a medida de fluorescência, como benzoína; alizarina vermelho S; 1-amino-4-hidroxi-nitroquinona; 1-4-dihidroxi-antraquinona; carmin; morina; fenil-fluorona; fluorosceína e ácido quinalizarin-sulfônico.

Para todos estes reagentes citados há uma série de interferências tanto aniônicas (F^- , $Cr_2O_7^{2-}$, I^- , Br^- , ClO_4^-) como catiônicas (Ge-IV, Te-IV, Nb, Ta, Ti, Be, As, Sb) e também agentes oxidantes.

Nemodruk e Karalova [2] em sua monografia apresentam uma excelente revisão da química analítica do boro, discutindo os reagentes, métodos, sensibilidades, interferências e limitações nas mais diversas técnicas de determinação do boro.

SAIS DE CÁTIONS DE BASES ORGÂNICAS COLORIDAS COM O ÍON BF_4^-

O íon F^- , que em muitos dos métodos anteriormente citados, constitui uma séria interferência para a determinação do boro, por formar o íon tetrafluorborato BF_4^- , muito estável, pode ser usado com vantagem nas determinações daquele elemento.

Nos últimos dez anos tem-se firmado cada vez mais a tendência de se analisar o boro fazendo-se reagir o íon BF_4^- com reagentes coloridos. Em muitos casos já é aproveitado o uso do ácido fluorídrico na dissolução da amostra e formação do ânion BF_4^- . Este ânion forma um composto salino com o cátion de bases orgânicas coloridas (corantes), de fórmula geral $|BF_4^-|R$. O que se procura agora é extrair este sal colorido num solvente orgânico e medir diretamente a absorvância da fase orgânica.

É claro que um método que possibilita a determinação do boro pela medida do composto salino do tipo $|BF_4^-|R$, onde R é o cátion de uma base orgânica colorida, evitando-se a separação do bo

ro por destilação do borato de metila, e medindo-se a absorvância da fase orgânica, simplifica vantajosamente a análise.

Num trabalho pioneiro Ducret [3] usou azul de metileno (N,N'-tetrametil-tionina) como base orgânica e extraiu o tetrafluorborato correspondente em dicloroetano. Mais tarde Pastor, Bode e Fernando aplicaram esta técnica na determinação de boro em açós [4]. Posteriormente Pastor e Bode [5] procuraram melhorar a técnica de extração, estudando outros derivados da tionina e experimentando outros solventes, concluindo ser o sal do íon BF_4^- com o ânion da monometil-tionina extraído em 1,2-dicloroetano o melhor sistema para a extração de boro. Semenov [14] usou azul de metileno para a extração e determinação de boro em água.

BORO EM URÂNIO

Dada a potencialidade do método foram estudadas as melhores condições para sua aplicação à determinação de boro em urânio e seus compostos: UO_2 , UO_3 , U_3O_8 e diuranato de amônio. Uma revisão sistemática da literatura revelou apenas uma indicação para a determinação de boro em urânio, mais especificamente em UF_4 , usando a extração do tetrafluorborato de azul de metileno em dicloroetano. Infelizmente esta referência é de procedência russa [6], à qual não nos foi possível ter acesso.

BORO EM MATERIAIS ESTRUTURAIIS

A mesma técnica de extração do tetrafluorborato de monometiltionina em 1,2-dicloroetano e a medida da absorvância da fase orgânica adaptada para a determinação de boro em urânio e seus compostos foi aplicada para a determinação de boro em elementos usados na estrutura de combustíveis nucleares. O método foi aplicado à determinação de boro em alumínio e magnésio.

O MÉTODO

Apresentamos neste trabalho um método para a determinação de microquantidades de boro em compostos de urânio de elevada pureza química. O método baseia-se na extração do tetrafluorborato de monometiltionina, também conhecida na literatura como azure C, em 1,2-dicloroetano. Foi feita uma adaptação da técnica de ... Pastor e Bode [5] usada para a análise de boro em aço.

Foram analisadas amostras de diuranato de amônio, UO_2 , UO_3 e U_3O_8 de alta pureza química.

O método foi aplicado também à determinação de boro nos elementos usados como estrutura de combustíveis nucleares: alumínio e magnésio.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparelhagem

Foram usados um espectrofotômetro Metrohm modelo E-1009, com células de 1 cm a 4 cm; um pHmetro Metrohm modelo E-396. Foi construído um balão de dissolução, provido de refluxo, fabricado com vidro de chumbo. O material usual de laboratório, com exceção de pipetas usadas para o padrão de boro e para o indicador (MMT), foi de polietileno. Para maior facilidade de separação das fases foi construído um dispositivo simples, usando-se um copo de polietileno no fundo do qual foi adaptado um pequeno tubo também de polietileno.

Reagentes

Água bi-destilada. Foi obtida destilando-se primeiramente água deionizada tratada com $KMnO_4$ em meio levemente alcalino, em balão de vidro comum; esta água destilada foi redestilada em balão de vidro de chumbo, com condensador de aço inoxidável. To-

dos os reagentes usados eram de pureza P.A. e foram dissolvidos ou diluídos com esta água bi-destilada.

Solução estoque de boro. Foi preparada por dissolução de 0,287 g de ácido bórico (secado a 110°C) em água e elevando o volume a 500 ml. A solução foi estocada em garrafa de polietileno. As diluições necessárias foram feitas a partir deste estoque, preparadas diariamente, e guardadas em frascos de polietileno.

HF 5%. Foi preparado por diluição de ácido fluorídrico 38-40% e estocado em garrafa de polietileno.

Solução de Sal de Mohr 4%. Foi preparada dissolvendo-se 4 gramas de sal e elevando-se o volume a 100 ml.

KMnO₄ 0,02M. Foi preparado a partir de soluções mais concentradas, por diluição.

Ácido Sulfúrico 2,50N. Foi preparado por diluição do ácido concentrado.

Monometiltionina (MMT) ou Azure C. - Solução aquosa ... 0,002M.

1,2-dicloroetano. De grau P.A. ou de grau técnico foi bi-destilado em aparelho de vidro de chumbo. Na primeira destilação juntou-se hidróxido de sódio (4 g de NaOH por litro de dicloroetano). As frações destiladas a 83°C foram recolhidas e estocadas em garrafas de polietileno.

Solução de sulfato de uranila. Diuranato de amônio de elevada pureza química ($B \leq 0,01$ ppm) foi calcinado a $400-450^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora e o óxido obtido foi dissolvido com ácido sulfúrico. A calcinação e a dissolução foram feitas em cadinho de platina. A determinação do conteúdo de urânio foi feita por titulação com dicromato de potássio após redução com cloreto estanoso, usando-se difenilamina como indicador interno, segundo o método de Main [7,8].

A acidez livre no sulfato de uranila assim obtido foi

determinada pelo método de Shepard e Rein [9].

A solução de sulfato de uranila assim preparada foi condicionada de modo a conter 200,0 g de urânio por litro e acidez livre 2,5 N e usada para preparar as curvas de calibração.

PROCEDIMENTO

1. Curva de calibração

Pipetar 5 ml de solução de sulfato de uranila, correspondendo a 1,0 g de U, com acidez livre acertada para 2,5 N, em cada garrafa de polietileno, usando uma série de 10. Adicionar em seguida solução padrão de boro, variando de 0 a 10 μg B.

Acertar o volume para 20 ml com água, adicionar 5 ml de HF 5%, homogeneizar. Deixar em repouso 2 1/2 horas para a transformação completa em BF_4^- . Após completado este período de repouso, adicionar KMnO_4 0,02M gota a gota até cor rosa, adicionando em seguida 2 ml de solução de sal de Mohr a 4%. Acertar o volume para 50 ml, adicionar 10 ml de MMT, homogeneizar, extrair em seguida com 25 ml de 1,2-dicloroetano, agitando durante dois minutos. Transferir a mistura para o funil de decantação, separar as duas fases (querendo, pode-se centrifugar). Voltar 20 ml da fase orgânica para a garrafa e lavar com 10 ml de água, agitando 5 segundos. Transferir a mistura novamente para o funil de separação e passar a fase orgânica diretamente para a célula de 1 cm. Fazer as leituras em 640 m μ , usando-se como referência a prova em branco (garrafa nº 1 sem adição de boro). Todo o procedimento é feito em temperatura ambiente.

Observações

- a) Deve-se lavar a fase orgânica com água porque ela se apresenta muito colorida devido à extração do fluoreto de monometiltionina, este sendo eliminado com água [3].

- b) Quando se trabalha com quantidades de boro $\leq 0,7 \mu\text{g B}$, usando-se células de 4 cm, deve-se adicionar somente 5 ml de MMT, com o que se diminui a absorvância da prova em branco.

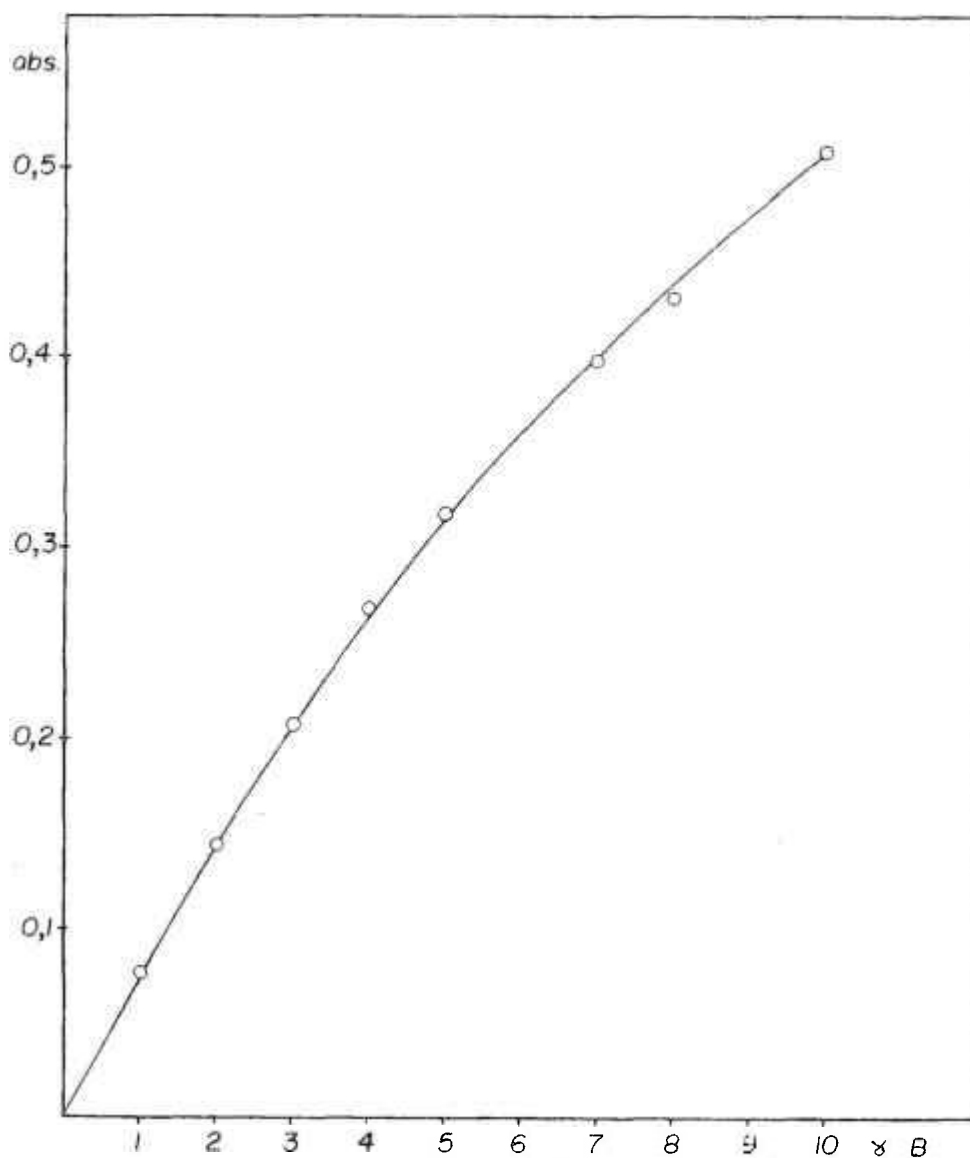


Fig. 1

Curva de calibração do boro em presença de 1,0 g de U

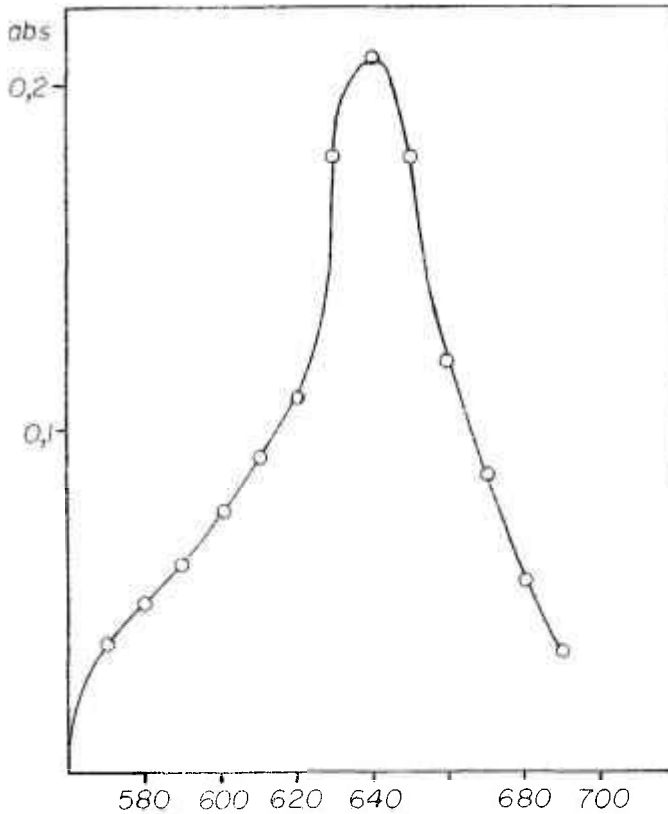


Fig. 2

Curva de absorção do complexo BF_4' -MMT em dicloroetano. $3\mu\text{g}$ B em 1 g de U

2. Análises de boro em urânio

Amostras de até 2,5 g de DUA (1,8 g U) são calcinadas a $400-450^\circ\text{C}$ durante 1 hora, em cadinho de platina, para a transformação em óxido. Os óxidos de urânio, correspondendo até 1,8 g de U, (UO_3 , U_3O_8 , UO_2) são transferidos para o balão de dissolução, adaptando-se depois o condensador. Por êste adicionam-se 2 ml de H_2SO_4 2,50N para cada grama de U e mais um excesso de 10 ml, para se obter no final 21 ml de solução de sulfato de uranila com acidez livre entre 1,2 e 1,3N.

Para a dissolução dos óxidos aquecer lentamente o balão até solubilização completa, deixar esfriar, transferir a solução para um cilindro de polietileno e acertar o volume para 21 ml.

Para a dissolução de UO_2 e U_3O_8 adicionar algumas gotas de H_2O_2 3% até completa dissolução, evitando um grande excesso, ferver durante 10 minutos sob refluxo.

Pipetar 1 ml da solução final de sulfato de uranila e determinar a acidez livre [9]. Corrigir se fôr o caso, adicionando ácido sulfúrico ou Na_2HPO_4 .

Transferir a solução do cilindro para a garrafa de polietileno de 250 ml, adicionar, usando o mesmo cilindro, 5 ml de HF 5% e deixar em repouso 2,5 horas e continuar o procedimento como descrito para a construção da curva de calibração. Corrigir o resultado levando em conta que foi gasto 1 ml de solução de sulfato de uranila para a determinação de acidez livre.

3. Análise de boro em materiais estruturais

Foram feitas determinações de boro em alumínio e magnésio. A dissolução foi feita seguindo-se a mesma técnica, com ácido sulfúrico em balão de chumbo munido de condensador.

Magnésio. Uma grama de Mg é dissolvida em 15 minutos, pela simples adição de 14 ml de H_2SO_4 4,4M, sendo o pH final 0,5. As experiências mostraram que concentrações de Mg não influem na absorbância. Foram analisadas amostras variando de 0,1 a 1,0 g em Mg. A curva de calibração foi preparada de modo análogo ao urânio, sendo que neste caso variação da quantidade de Mg não altera a absorbância, o erro da análise diminui, sendo encontrado $\leq 3\%$.

As determinações de B em Mg foram feitas nas seguintes condições: H_2SO_4 na complexação 0,4N a 0,6N e na extração H_2SO_4 0,2 a 0,3N. A concentração de ácido fluorídrico foi de 0,3N na complexação e 0,15 N na extração. Na extração foram usadas 50 ml de fase aquosa extraída com 25 ml de dicloroetano, usando-se 10 ml de monometiltionina 0,002M como agente complexante. A fase orgânica foi lavada com 0,5 volume de água para diminuir a presença de fluoreto de monometiltionina.

Alumínio. Como alumínio forma complexos com HF foi necessário controlar a quantidade de HF, aumentando-a para complexar o Al presente e ainda complexar o boro a BF_4' . Por outro lado não foi possível usar HF de concentração superior a 5% (2,88M), porque houve precipitação do alumínio, havendo arraste do B por coprecipitação. É preciso observar que houve precipitação de AlF_3 , sendo este muito menos solúvel que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Foram feitas experiências usando-se de 50 a 400 mg de Al para acertar as condições da análise.

Al foi dissolvido no balão de vidro de chumbo, com condensador, como já descrito anteriormente para Mg. Uma g de Al é dissolvida com 15,5 ml de H_2SO_4 4,5M durante uma hora, com aquecimento, sendo o pH final da solução 0,7.

Para determinação de B no alumínio foram usadas as seguintes condições: adição de H_2SO_4 controlada para se ter na etapa de complexação acidez igual 0,2 a 0,3M. Adição de HF 5% (2,88M), calculando-se um gasto de 3,85 ml de HF para cada 0,1 g de Al e mais 5 ml de HF para a complexação do Boro. Tempo de complexação: 2,5 horas. Volume final de complexação: 25 ml. Após o tempo necessário para a complexação foi adicionado KMnO_4 , gôta a gôta, até cor rosa e em seguida adicionados 2 ml de solução de sal de Mohr a 4%. O volume foi acertado para 50 ml, adicionados 10 ml de monometiltionina 0,002M e extraídos com 25 ml de 1,2-dicloroetano, agitando-se durante 2 minutos e a análise continuada como descrito para o urânio.

DISCUSSÃO

a) Formação do BF_4'

Alguns cuidados são necessários para a formação do íon BF_4' . Este é formado quase que completamente em soluções ácidas, mas já a pH 1 ou acima a formação do BF_4' é retardada e torna-se

incompleta devido à hidrólise: $\text{BF}_4' + \text{H}_2\text{O} = \text{BF}_3\text{OH}' + \text{HF}$. Esta hidrólise pode ser mais acentuada em soluções diluídas, deslocando-se para a direita devido à hidrólise do íon $\text{BF}_3\text{OH}'$. A quente a hidrólise é mais pronunciada.

Assim, para se conseguir a transformação completa do ácido bórico a BF_4' é necessário um excesso de HF para reprimir o efeito de hidrólise. Por outro lado, a formação do BF_4' é relativamente lenta; a sua velocidade de formação aumenta consideravelmente, com a temperatura [10].

É necessário a transformação completa do ácido bórico em BF_4' , pois é sabido que o ânion $\text{BF}_3\text{OH}'$, produto intermediário da hidrólise, forma sais com bases orgânicas coloridas, não extraíveis em solventes orgânicos [3], havendo portanto perda de boro nas análises.

Assim, para o bom êxito da análise, a formação do íon BF_4' requer um excesso de HF e a solução deve ter um período de espera suficientemente grande para a reação se completar, ou a solução pode ser cuidadosamente aquecida para acelerar a formação do tetrafluorborato.

Se, de um lado, altas concentrações de H^+ favorecem a formação do BF_4' , por outro, as bases orgânicas coloridas usadas para a determinação do boro formam cátions bivalentes, cujos sais com o BF_4' não são extraíveis. Utiliza-se então o recurso de formar o BF_4' em meio bem ácido para depois diminuir a concentração hidrogeniônica a um pH favorável, de acordo com a base colorida usada. Para o azul de metileno e para a monometiltionina, com a qual estamos trabalhando, o pH ótimo indicado [11] está ao redor de 0,7-1,0. Contudo, durante as experiências chegamos à conclusão de que a acidez ótima de complexação é H_2SO_4 1N e a acidez ótima de extração é 0,5N na presença de 1 a 1,8 g de U.

Em pH mais elevados, além de fenômeno de hidrólise, ocorre também que a própria base orgânica é extraída para a fase orgânica.

nica, interferindo pois, na medida do boro.

Um grande excesso de F^- deve ser evitado porque os fluoretos de bases orgânicas coloridas são extraíveis para a fase orgânica e interferem também.

No caso do urânio é preciso considerar também que o íon UO_2^{++} sofre hidrólise já em pH 3-4, podendo interferir seriamente, por não permitir a extração do tetrafluorborato de MMT; a extração deve ser feita em pH mais baixo.

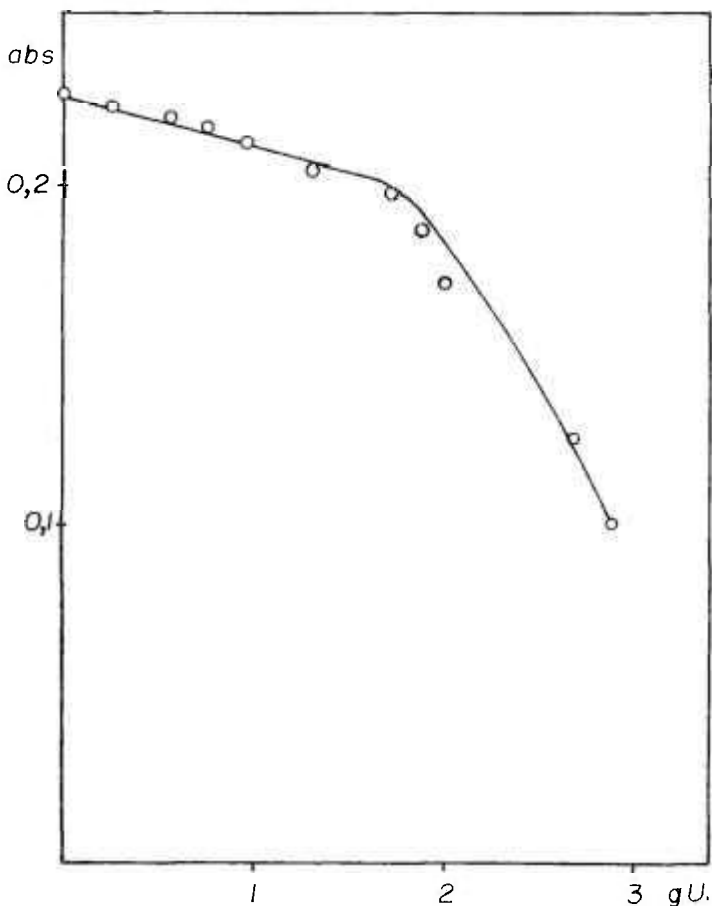


Fig. 3

Influência da concentração do urânio na absorbância do complexo BF_4^- -MMT.

$3 \mu g B$

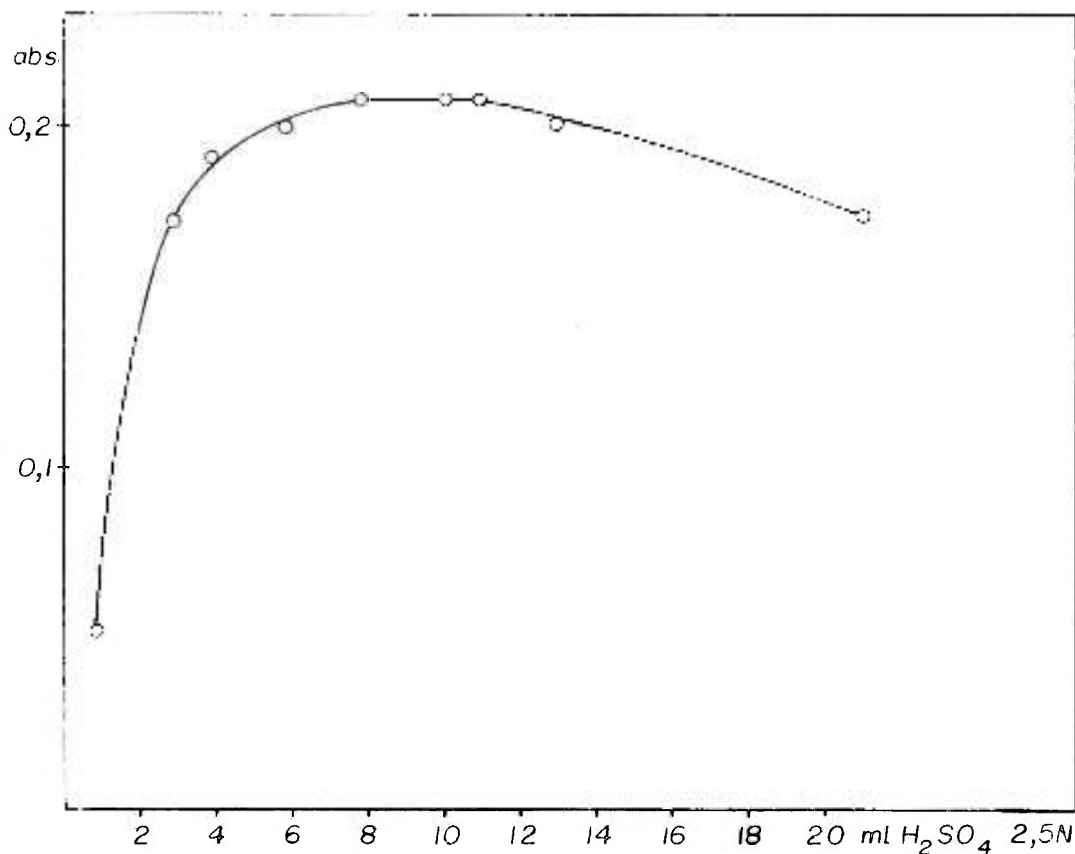


Fig. 4

Influência da acidez na absorvância do complexo BF_4^- -MMT.
 $3 \mu\text{g B}$ em 1 g de U .

Como norma de trabalho deve ser observado: formação do BF_4^- feita no menor volume possível, observando um certo tempo, para a formação do BF_4^- , ou aquecendo cuidadosamente a solução, tendo sido a acidez da solução acertada convenientemente (pH 0,5; 30 minutos, temperatura ambiente), e a concentração controlada de HF não superior a 0,3M, evitando-se presença de agentes oxidantes. (fig. 5).

Após a formação completa do BF_4^- a solução é diluída para diminuir a concentração de HF, sendo a acidez ajustada ao valor exato requerido (no nosso caso H_2SO_4 0,4N), após o que a base orgânica é adicionada e o sal $\text{R}|\text{BF}_4^-|$ extraído.

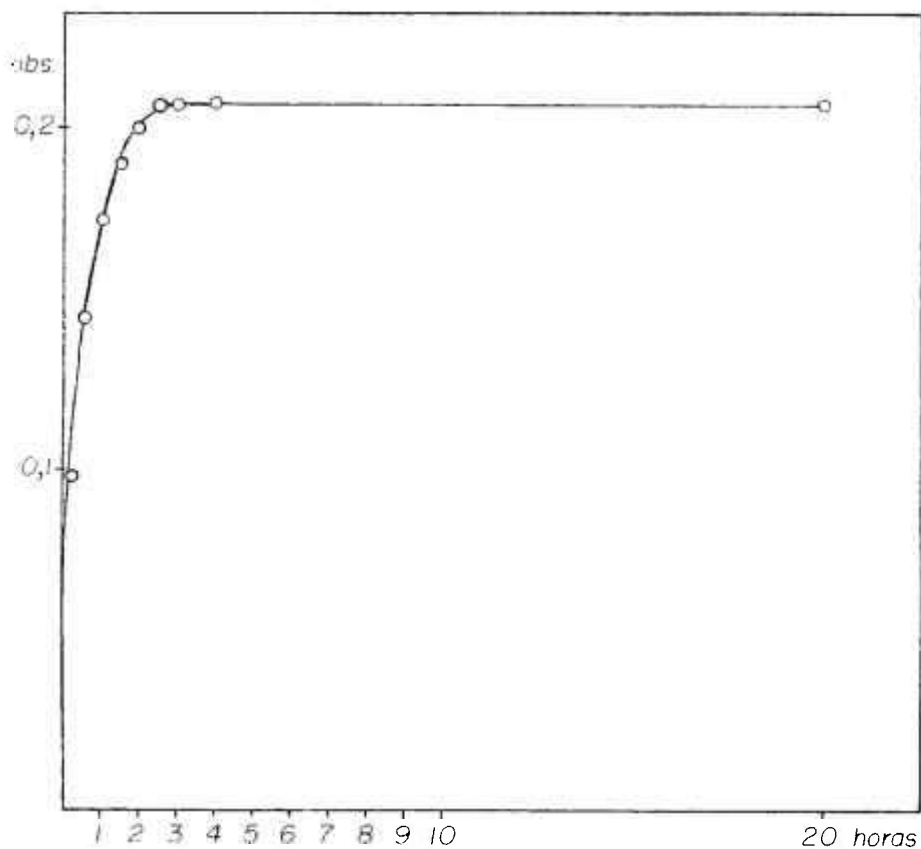


Fig 5

Complexação do boro a BF_4^- em função do tempo.
 $3 \mu\text{g B}$ em 1g de U .

A presença de sais deve ser controlada, evitando-se grandes excessos, porque vários ânions formam sais com os cátions das bases orgânicas coloridas, sendo extraídos para a fase orgânica. Assim nitratos, percloratos e acetatos, e em menor extensão, os cloretos, brometos e iodetos devem ser evitados. De preferência deve ser usado ácido sulfúrico para dissolução e acidificação, pois os sulfatos formam sais não extraíveis com as bases orgânicas.

b) Extração do sal $\text{R}|\text{BF}_4|$

A extração do sal $\text{R}|\text{BF}_4|$ em si não é completa, sendo baixos os coeficientes de distribuição. Porém a sensibilidade é muito

alta, o que permite, usando-se curvas de calibração feitas nas mesmas condições, a aplicação do método com muita vantagem.

Sendo os coeficientes de extração muito baixos, o solvente, a relação dos volumes fase orgânica/fase aquosa deve ser convenientemente escolhida, a temperatura e o tempo de extração devem ser considerados. Trabalhos anteriores [4,5], já mostraram ser o 1,2-dicloroetano o melhor solvente para a extração do tetrafluorborato de azul de metileno e seus análogos.

c) Interferências

Geralmente a maioria dos elementos não forma fluoretos aniônicos complexos extraíveis como sais de bases orgânicas coloridas nas condições da extração do tetrafluorborato de MMT. Tântalo [12] é uma interferência séria.

Ácidos sulfúrico e fosfórico não interferem na extração. Porém, na presença de ácido clorídrico e outros ácidos do cloro e mesmo em maior excesso de ácido fluorídrico, os resultados não são reprodutíveis. A extração pode ser feita em concentrações de HF até 0,3M, devendo ser evitadas concentrações maiores. (Fig. 6).

A presença de urânio deve ser controlada. Karalova [6] indica que a concentração máxima de urânio permitida é em 12 g/l na fase aquosa, podendo o sal colorido $R|BF_4|$ ser precipitado em maiores concentrações de urânio, impedindo a extração no solvente. Com a técnica usada neste trabalho foi possível extrair boro de soluções contendo 30 g/l em urânio.

Mais séria ainda é a presença de U-IV, sendo precipitado como tetrafluoreto quando se adiciona o ácido fluorídrico, impedindo a extração do boro. Assim, na dissolução do U_3O_8 com ácido sulfúrico é necessário a adição de água oxigenada para garantir todo urânio como hexavalente. Um excesso de água oxigenada ou outros oxidantes deve ser evitado, pois, interferem seriamente.

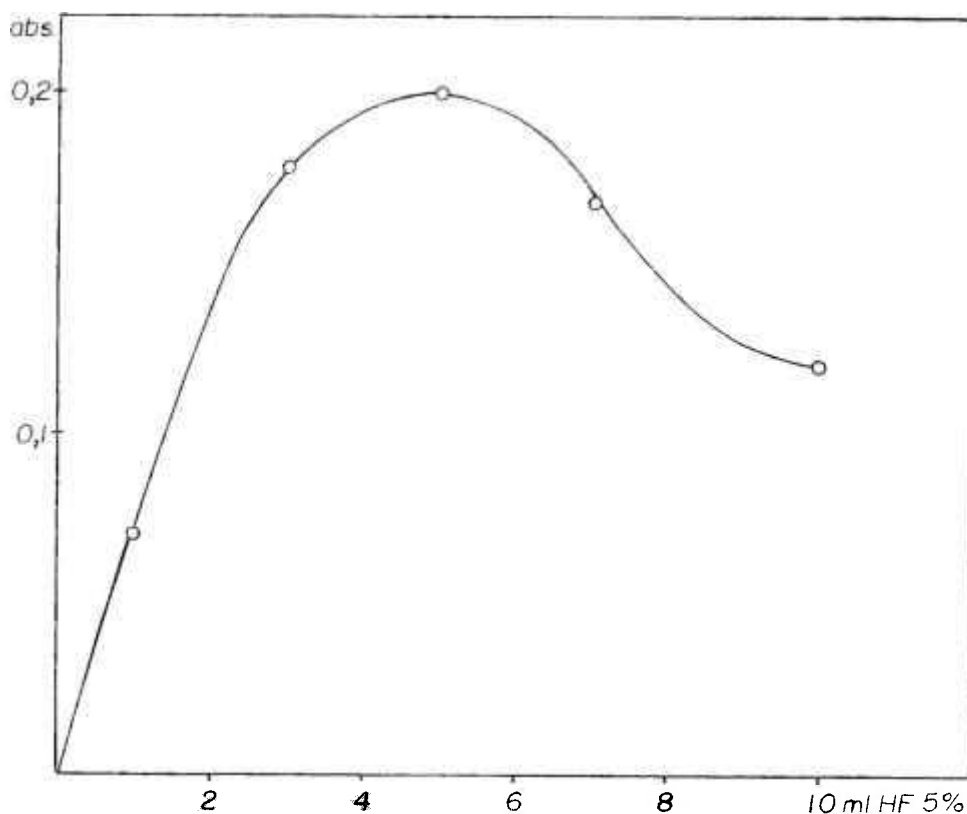


Fig. 6

Influência da concentração de HF na absorvância do complexo BF_4^- -MMT em dicloroetano. $3 \mu\text{g}$ de B em 1g de U

d) Vantagens

A simplicidade e especificidade do método o tornam aconselhável. Considerando-se a facilidade com que o íon BF_4^- é extraído com bases orgânicas coloridas, o método tem sido amplamente divulgado, apesar de relativamente recente.

Há outros compostos além dos formados com o BF_4^- e os cátions de bases orgânicas que também são extraídos com solventes orgânicos, entre eles, os complexos de ácido bórico com ácido salicílico, ácido beta resorcílico, pirocatecol e pirogalol, que formam sais com as bases orgânicas coloridas. Porém, a formação do BF_4^- é mais conveniente, tornando a análise de boro altamente específica.

A fase orgânica contendo o tetrafluorborato de MMT em 1,2-dicloroetano é estável por mais de 6 horas.

Embora a extração não seja completa e os coeficientes de extração sejam baixos, o método permite determinar até 0,2 µg de B na amostra, ou 0,1 ppm B, com erro máximo de 15%.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Feigel, F., Krumholz, P., Mikrochemie, Pregl's Festchrift, 1929, 77.
- [2] Nemodruk, A.A., e Karalova, Z.K., Analytical Chemistry of Boron, Academy of Sciences of The U.S.S.R., Verndakii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, traduzido para o inglês pelo Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1965, editado por Sivan Press, Israel.
- [3] Ducret, L., Anal. Chim. Acta, 17, 213 (1957).
- [4] Pasztor, L.C., Bode, J.D., Fernando, Q., Anal. Chem. 32, 277 (1960).
- [5] Pasztor, L.C., Bode, J.D., Anal. Chem. 32, 1530 (1960).
- [6] Karalova, Z.K., and A.A. Nemodruk, ZhAkh, Vol. 18: 615, 1963.
- [7] Main, A.R., Anal. Chem. 26, 1507 (1954).
- [8] Brill, K.J., Brill, S., Federgrün, L., Holzer, S., Madjar, J.B., e Bethy, B., LPO-2 (1959).
- [9] Shepard, M.J., e Rein, J.E., USAEC Rept. IDO-14316 (1956).

- [10] Ryss, I.G., Chemistry of Fluorine and its Inorganic Fluorine Compounds, Moskva, Goskhimizdat, 1956.
- [11] Peterson, J.E., Grimes, W.F., Anal. Chem. 30, 1900 (1958).
- [12] Poluektov, N.S., L.S. Kononenko, e R.S. Lauer, ZhAkh, Vol. 13, 396 (1958).
- [13] Kerin, D., Mikrochim. Ichnoanal. Acta, 670 (1964).
- [14] Semenov, V.A., Gigiena i Sanit. 31, 62-4 (1966) (Russ.)
CA 65, 1949b (1966).