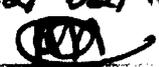


**ANALISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA DE IMPUREZAS
CORRENTES EM COMPOSTOS DE URÂNIO**

ALZIRA LOURENÇO DEPPE e ANTONIO ROBERTO LORDELLO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 246
Setembro — 1971

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

CNEN - DP
RECEBIDO EM
22/02/1972


ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA DE IMPUREZAS

CORRENTES EM COMPOSTOS DE URÂNIO*

**Alzira Lourenço Deppe
Antonio Roberto Lordello**

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

Publicação IEA Nº 246

Setembro - 1971

* Trabalho apresentado à XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba, Paraná, 1971.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. 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. Theodoro H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -
Chefe: Prof.Dr. Shiguo Watanabe

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA DE IMPUREZAS

CORRENTES EM COMPOSTOS DE URÂNIO

Alzira Lourenço Deppe
Antonio Roberto Lordello

SUMÁRIO

Apresenta-se um método espectrográfico semiquantitativo de rotina, para a determinação direta de B, Cd, P, Fe, Mn, Mg, Pb, Cr, Sn, Ni, Bi, Mo, V, Cu, Ag, Zn, Si, e Al, na escala de partes por milhão em compostos de urânio. O método é baseado na técnica da destilação fracionada com carreadores, utilizando óxido de gálio e fluoreto de sódio para favorecer a vaporização e excitação das impurezas.

A precisão foi avaliada dentro de 30 - 50% e as sensibilidades são adequadas para o nível de contaminação apresentado pelos compostos de urânio analisados.

INTRODUÇÃO

As impurezas dos compostos de urânio podem exercer efeito profundo nas propriedades nucleares, químicas e físicas destes compostos. É de grande importância a captura de nêutrons por estes contaminantes e seu efeito na economia neutrônica e nas propriedades metalúrgicas do urânio. Algumas impurezas, tais como boro e cádmio, que possuem elevada secção de choque de absorção para nêutrons térmicos, devem estar ausentes mesmo em frações de partes por milhão (ppm).

A Usina Pilôto de Purificação de Urânio, em operação na Divisão de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica, tem por objetivo transformar o urânio contido no diuranato de sódio bruto, usado como matéria-prima, em urânio livre de impurezas sob forma de diuranato de amônio.

O Laboratório de Espectrografia, trabalhando paralelamente à Usina Pilôto, tem por finalidade básica o controle rotineiro de pureza dos compostos de urânio. Para tal, desenvolveu-se um método espectrográfico semiquantitativo, suficientemente preciso para dar uma idéia bastante aproximada da pureza daqueles compostos e com a rapidez exigida pela planta pilôto.

Por outro lado a análise semiquantitativa⁽¹⁾ proporciona uma série de dados preliminares de grande interesse para a posterior determinação quantitativa por espectrografia ou por via química, quando fôr necessária maior precisão na determinação dos elementos de interesse.

De acôrdo com a literatura, tôdas as tentativas realizadas para a aplicação do método de combustão total não foram bem sucedidas, devido à característica excessivamente complexa do espectro, derivado da multiplicidade de configurações eletrônicas dos átomos neutros e ionizados de urânio. Além disto, o espectro dêste elemento, sendo muito rico, é ainda mascarado pelo fundo intenso da radiação contínua emitida por todos aquêles elementos presentes e que formam óxidos refratários.

Como alternativa para a observação direta do espectro há a possibilidade de separação química das impurezas da matriz de urânio, seguida da determinação espectrográfica. Os elementos mais refratários, como Ti, W, Nb e as terras raras são normalmente determinadas dêste modo.

Ressalva deve ser feita ao método direto desenvolvido por R. Avni⁽²⁾ mas que quanto à sensibilidade ainda não se iguala à técnica da destilação fracionada com carreadores descrita a seguir.

O MÉTODO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA COM CARREADORES

Scribner e Mullin⁽³⁾ descrevem o método da destilação

fracionada com carreadores para a determinação de vinte e quatro elementos em U_3O_8 , adicionando 2% de Ga_2O_3 como supressor da destilação de urânio. A maioria dos elementos impurezas completam sua vaporização antes da fase principal constituída pelo urânio (matriz) e seus espectros são registrados sem interferência da matriz.

De uma maneira simplificada pode-se dizer que durante a destilação com carreador há uma estabilização do arco e estabelecimento de uma temperatura que é ótima para a excitação do espectro de muitas impurezas. Este fenômeno apresenta-se durante a excitação com arco de corrente contínua, quando a amostra está contida na cratera de um elétrodo de grafite, que atua como uma pequena mufla. A aplicação desta propriedade, na separação dos diversos constituintes de diferentes volatilidades, foi primeiramente descrita por Rubies⁽⁴⁾, em 1934. A extensão do método à matriz de urânio foi investigada por Scribner e Mullin, mencionados anteriormente.

O CARREADOR E SUA IMPORTÂNCIA NA DESTILAÇÃO DE IMPUREZAS

O carreador é usado para facilitar a volatilização dos elementos impurezas, além de estabilizar a descarga e melhorar a reprodutibilidade⁽⁵⁾ de excitação destes. Uma vez que a temperatura do elétrodo permanece abaixo de $3000^{\circ}C$, o urânio não é excitado enquanto se processa a evaporação do carreador.

Diversos materiais voláteis têm sido experimentados como carreadores a partir do trabalho de Scribner e Mullin⁽³⁾ que é essencialmente a base do procedimento da destilação fracionada com carreadores utilizado nos laboratórios de espectrografia. Pequenas alterações no método original têm sido introduzidas desde então a fim de melhorar a sensibilidade e precisão para alguns elementos e extensões para determinar trinta e três elementos⁽⁶⁾

O óxido de gálio ainda é o carreador mais adotado pelos diversos laboratórios devido as suas excelentes características : a) pode ser obtido em elevado estado de pureza; é preparado e purificado por métodos simples; b) possui volatilização intermediária em relação às impurezas correntes; c) produz espectro simples; d) é estável, inerte, não higroscópico e fácil de ser incorporado às amostras através de homogeneização mecânica; e) presente na matriz numa concentração de 2% arrasta a maioria das impurezas correntes enquanto o arco se mantém estável por tempo suficiente para se obter a exposição da placa fotográfica.

O tipo de carreador empregado influi sobre a sensibilidade do método da destilação fracionada, o que é satisfatoriamente explicado através do seu efeito sobre a volatilização das impurezas como também na excitação das mesmas⁽⁷⁾. Em muitos laboratórios o óxido de gálio foi substituído por cloreto de prata pois com esta substância geralmente consegue-se limites mais baixos para a maioria dos elementos⁽⁸⁾. Entretanto, usando-se esta substância como carreador é necessário empregar uma dispersão espectral maior do que a utilizada em relação ao óxido de gálio, devido principalmente ao aumento significativo do fundo e à emissão do espectro de urânio. A explicação para esta diferença na sensibilidade é baseada na ação do íon cloreto sobre as impurezas, facilitando a destilação das mesmas. Nos últimos anos, carreadores à base de fluoretos ou fluoretos misturados a outras substâncias, têm proporcionado uma contribuição significativa ao aprimoramento das condições de excitação de algumas impurezas pela diminuição do limite de detecção^(9,10). Uma pequena quantidade de carreador à base de fluoreto⁽¹¹⁾ misturada ao cloreto de prata melhora consideravelmente a excitação do alumínio, fósforo, silício e zircônio. Day⁽¹⁰⁾ desenvolveu um método sensível e preciso empregando, em uma matriz de óxido de urânio, 4% de um carreador composto de duas partes de óxido de gálio e uma parte de fluoreto de estrôncio.

As reações químicas que ocorrem no interior da cratera do eletrodo em presença de um halogeneto são, em parte, responsáveis pelas diferenças de volatilização e excitação produzidas pelas diversas substâncias carreadoras. Assim, o AgF produz maior volatilização de urânio do que o cloreto de prata, o que dá lugar a interferência em comprimentos de onda mais elevados. Entretanto, é possível diminuir estas interferências empregando uma mistura de AgCl e Ga₂O₃ na proporção de 4 : 3 ⁽¹²⁾.

OBJETIVO

Este trabalho visa a análise de rotina, em limites de detecção suficientemente baixos, para os elementos mais comuns encontrados no urânio e determinados simultaneamente, sendo, portanto, um método geral. Quando houver necessidade de alcançar limites de detecção inferiores aos aqui apresentados há de se aplicar condições especiais visando em particular determinados elementos em detrimento dos demais.

Foram analisados 18 elementos, divididos em três grupos a fim de se conseguir sensibilidade máxima, escolhendo para isto condições ótimas para cada impureza. O grupo I constou da determinação dos elementos mais voláteis: B, Cd e P e por este motivo não se utilizou o período de pré-arco. No grupo II foram analisados os elementos de volatilização intermediária: Fe, Mn, Mg, Pb, Bi, Sn, Cr, Ni, Mo, V, Cu, Ag, Zn e neste caso o pré-arco teve a duração de 8 segundos. Finalmente no grupo III determinaram-se Al e Si, mais difíceis de evaporar por se encontrarem sob a forma de óxidos refratários. Os padrões utilizados para todos os grupos foram os mesmos, apenas os carreadores e as condições de excitação variaram. Esta subdivisão em grupos não implica em perda considerável de tempo pois sempre é possível analisar diversas amostras em uma mesma placa fotográfica.

MÉTODO UTILIZADO

Nas determinações rotineiras semiquantitativas de impurezas correntes em urânio, realizadas no Laboratório de Espectrografia da Divisão de Engenharia Química, IEA, empregou-se a técnica da destilação fracionada com carreadores, utilizando-se na matriz 2% de óxido de gálio para a maioria dos elementos e 5% de fluoreto de sódio para alumínio e silício.

As escalas de concentrações variaram desde 0,1 até 5 ou 50 ppm para alguns elementos e de 1 até 100 ou 500 ppm para os demais.

Tôdas as análises foram obtidas por comparação visual, em microfotômetro comparador, utilizando-se placas padrões expostas a uma série de padrões espectrográficos de U_3O_8 , cujas concentrações dos elementos impurezas são conhecidas e comparando aquelas com as placas contendo os espectros das amostras excitadas nas mesmas condições dos padrões.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

Os padrões de U_3O_8 utilizados pertencem à série 95, de 1 a 7, New Brunswick Laboratory, N.J., U.S.A., cujo certificado de análise, reproduzido na Tabela I, relaciona as concentrações dos elementos em partes por milhão sobre urânio metálico. Cada padrão desta série foi misturado com 2% de Ga_2O_3 , em almofariz de ágata, e com 5% de NaF em frascos de poliestireno, para evitar contaminações, especialmente de silício, cuja determinação era procurada, sendo neste último caso usado o vibrador mecânico "Wig-L-Bug" para homogeneização da mistura.

TABELA I

Padrões de U_3O_8 , Série Nº 95, 1 a 7; New Brunswick Lab.,
para Análise Espectrográfica de Compostos de Urânio.

(Valôres em ppm/U)

Elemento	95-1	95-2	95-3	95-4	95-5	95-6	95-7
Al	500	210	110	54	24	14	4
B	5.2	2.2	1.1	0.6	0.3	0.2	0.1
Cd	5.0	2.3	1.3	0.6	0.3	0.1	
Cr	95	42	24	14	8	5	3
Cu	51	21	11	5	2	1.4	0.5
Fe	520	220	124	66	36	22	14
Pb	50	20	10	5	2	1	
Mg	100	40	20	10	4	2	
Mn	54	22	12	6	4	2	1
Mo	51	21	11	6	3	2	0.3
Ni	110	44	24	12	6	4	2
P	500	210	110	55	25	15	5
Si	260	110	60	34	16	12	6
Ag	5.1	2.5	1.0	0.5	0.2	0.1	
Na	400	160	80	40	15	8	
Sn	50	20	10	5	2	1	
V	100	45	25	11	5	3	
Zn	500	200	100	50	20	10	

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta operação restringe-se à transformação dos diversos compostos de urânio em U_3O_8 , iniciando-se pelo aquecimento sob lâmpada infravermelha, seguida da queima em bico de Bunsen e calcinação a $900^{\circ}C$ durante uma hora. Neste processamento se devem empregar cadinho e garras de platina a fim de evitar contaminações. O U_3O_8 é pulverizado e misturado com os carreadores, seguindo-se o mesmo procedimento usado para os padrões.

CARGA NOS ELÉTODOS

Colocam-se em cada elétrodo 100 mg de U_3O_8 , já misturados com o carreador, através do funil apresentado na figura 1, o

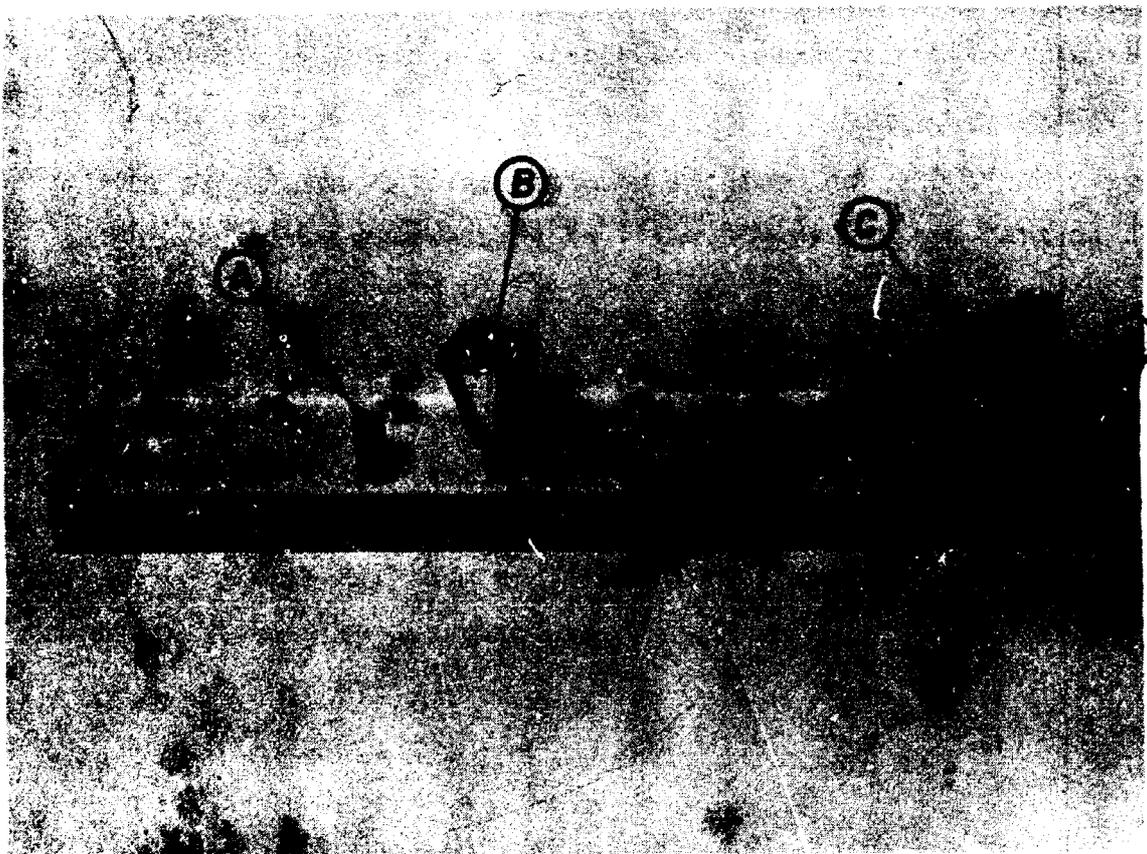


Fig. 1 - Algumas peças utilizadas na preparação dos Elétrodos para Destilação Fracionada com Carreadores.

qual deve ser vibrado até que as partículas aderentes tenham se desprendido. Em seguida, bate-se o elétrodo, com movimentos verticais, contra a barra suporte para que toda a massa fique compactada e não haja aderência nas paredes do mesmo. Com o auxílio da vareta de perfuração (Fig. 1 e 2) comprime-se a massa de óxido de urânio contido no interior da cavidade do elétrodo, formando-se

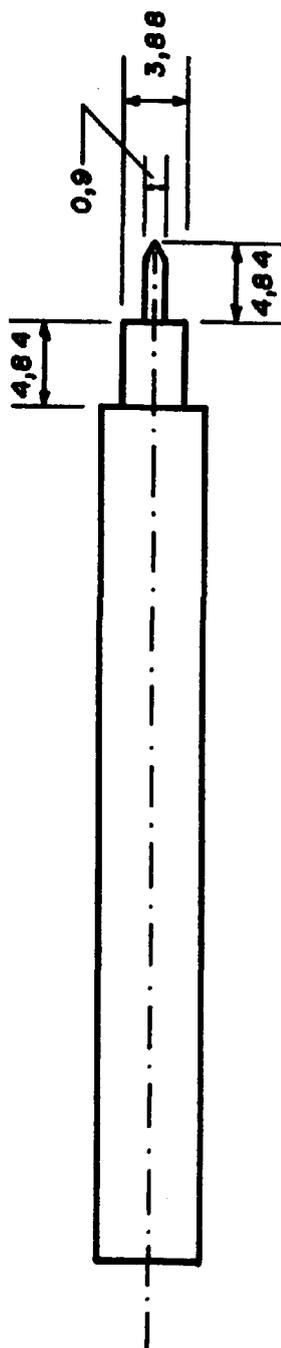


Fig. 2 - Vareta de Perfuração em aço inox de elevado polimento.
Dimensões em mm.

uma pastilha com um "canal" central (Fig. 3). A função d'êste orifício é a de facilitar a saída dos gases produzidos durante a descarga. Esta operação deve ser repetida até que a superfície da

massa esteja lisa e o canal perfeito, pois em caso contrário haverá projeção de partículas que conduzem à combustão de urânio, produzindo um fundo intenso e causando graves erros na interpretação do espectro.

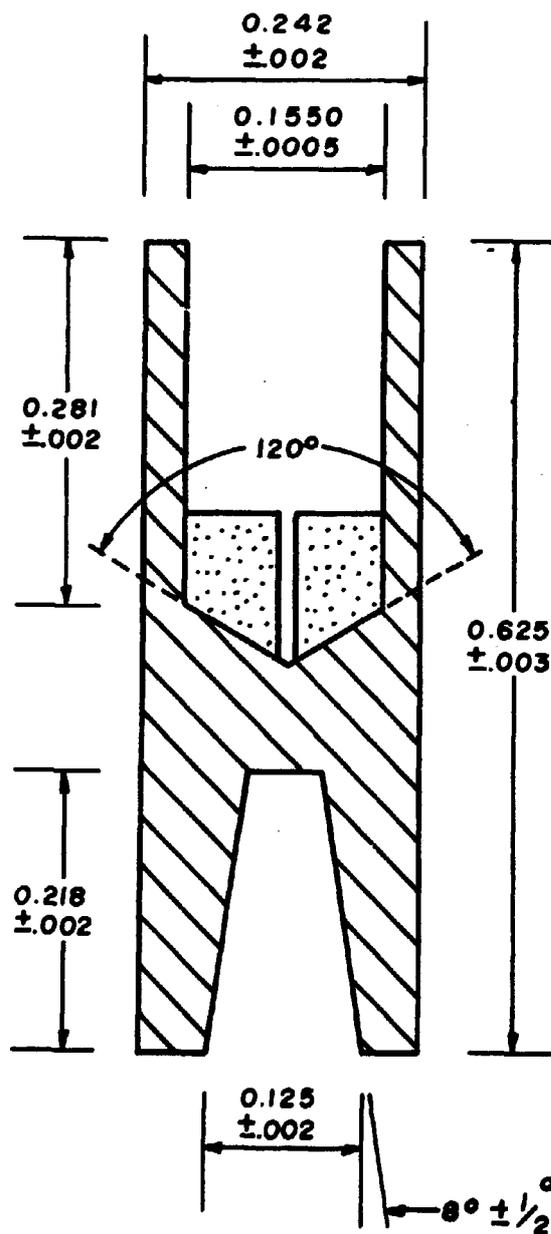


Fig. 3 - Eléctrodo de grafite AGKSP-9066, especial para Destilação Fracionada com Carreadores - carga de 100 mg.

EQUIPAMENTO

Espectrógrafo - Montagem tipo Ebert de 3,4 m, série 70-300 (Mark IV), da Jarrel-Ash Co.; fonte de alta tensão estabilizada para 230 volts.

Retículo de Difração - 15.000 linhas/polegada, com dispersão recíproca linear de 5,00 Angstrom/mm, na primeira ordem do espectro, sendo talhado para refletir o máximo brilho em 4.000 Angstrom.

Fotoprocessador - Modelo JACO, com termostato.

Microfotômetro - Modelo JACO, tipo comparador, 21-000.

Homogeneizadores - "Wig-L-Bug", permitindo agitação da amostra por 1 minuto, sendo adaptado para frascos com capacidade de 500 mg.

Vareta de Perfuração - dimensões: comprimento da ponta, 4,76 mm; diâmetro, 3,81 mm (Fig. 2).

Almofariz de Ágata

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Condições experimentais comuns aos três grupos:

Elétrodos - anôdo: AGKSP-9066, National Carbon Co. (Fig. 2).
- contra-elétrodos: SPK-L4236, National Carbon Co.
- pedestal: AGKSP-L-3919, National Carbon Co.

Fenda - 15 micra de largura.

Distância entre os elétrodos - 4 mm.

Carga - 100 mg de U_3O_8 , 2% Ga_2O_3 ou 5% NaF.

Emulsão Fotográfica - tipo placa, Kodak Spectrum Analysis N9 1, 10 cm x 25 cm, sensível na região de 2.200 - 4.500 Å.

Revelador - D-19, Eastman Kodak Co., três minutos a 18° C.

Fixador - "Fixer", Eastman Kodak Co., com endurecedor, cinco minutos a 18° C.

Inibidor - "Stop", Eastman Kodak Co. alguns segundos.

Lavagem - Água deionizada, 15 minutos.

Linhas Utilizadas - Tabela II.

TABELA II

Linhas Utilizadas na Análise Rotineira de Impurezas em U₃O₈

Elemento	(Å)	Elemento	(Å)
Cd	2288,0	Cr	2843,2
B	2497,8	Ni	3050,8
Si	2516,1	Bi	3067,7
P	2553,3	Mo	3132,6
Fe	2599,4	V	3184,0
Mn	2794,8	Al	3082,2
Mg	2795,5	Ag	3280,68
Pb	2833,1	Cu	3274,0
Sn	2840,0	Zn	3345,0
Na	3302,99 3302,32		

Condições experimentais específicas aos grupos I, II e III:

Grupo I - Determinação de B, Cd e P

Posição do Retículo de Difração: 9:18 (segunda ordem do espectro).

Filtro de Sete Escalões: posição horizontal para dois escalões, fixado no quarto escalão (23,8% e 100% de transmitância).

Altura da Fenda: utilizou-se o diafragma de Hartmann, posição superior.

Pré-arco: zero segundos.

Exposição: trinta segundos.

Corrente: dez ampères, arco de corrente contínua.

Máscara no Reticulo: uma polegada de altura.

Carga: 100 mg de U_3O_8 , 2% Ga_2O_3 .

Faixa de Comprimento de Onda: 2280 - 2550 A.

Grupo II - Determinação de Fe, Mn, Mg, Pb, Sn, Cr, Ni, Bi, Mo, V, Cu, Ag, e Zn.

Posição do Reticulo de Difração: 10:03 (segunda ordem do espectro).

Altura da Fenda: 2 mm.

Pré-arco: oito segundos.

Exposição: trinta e dois segundos.

Corrente: dez ampères, arco de corrente contínua.

Máscara no Reticulo: uma polegada de altura.

Carga: 100 mg de U_3O_8 , 2% Ga_2O_3 .

Faixa de Comprimento de Onda: 2500 - 3300 A.

Grupo III - Determinação de Al e Si

Posição do Reticulo de Difração: 9:52 (segunda ordem do espectro).

Altura da Fenda: 2 mm.

Pré-arco: zero segundos.

Exposição: quarenta segundos.

Corrente: dez ampères, arco de corrente contínua.

Carga: 100 mg de U_3O_8 , 5% NaF.

OBTENÇÃO DAS PLACAS PADRÕES

Foram feitas três placas padrões, uma para cada grupo de elementos. Em cada placa registraram-se três vezes os espectros da série completa de padrões de 95-1 a 95-7, segundo as condições específicas para cada grupo vistas anteriormente.

PRECISÃO DO MÉTODO

Pode-se considerar a precisão desta determinação semi-quantitativa como dentro da faixa de 30-50%, dependendo da experiência do profissional neste tipo de estimativa visual, com auxílio do microfotômetro.

LIMITES DE DETECÇÃO

Conseguiu-se determinar Zn, V, Mo e Cd até 50,11, 2 e 0,3 ppm, respectivamente. Os outros elementos não são mencionados, em relação aos seus limites de detecção, pois foram determinados até as concentrações correspondentes aos padrões 95-6 e 95-7 (Tabela I). Por exemplo, ferro foi determinado até 14 ppm (padrão 95-7, último da série), mas isto não significa que não pudesse ter sido detectado em concentrações mais baixas; apenas não existe, na série 95 de padrões de U_3O_8 de New Brunswick Laboratory, um padrão no qual a concentração de ferro, assim como de outros elementos, fôsse inferior.

RESULTADOS E OBSERVAÇÕES

O método da destilação fracionada, aplicado à análise de mais de cinquenta partidas de diuranatos, procedentes principalmente da Usina de Purificação de Urânio, mostrou ser rápido e suficientemente sensível para o nível de impurezas dos produtos analisados.

A precisão do método semiquantitativo é difícil de ser avaliada quando não há resultados obtidos por outros métodos de análise para serem comparados. Entretanto, o confronto desta análise com os resultados obtidos por via colorimétrica⁽¹³⁾ para o elemento boro foi possível, dentro de certas restrições. Neste caso particular, observou-se, para algumas determinações, a concordância entre as informações espectrográficas e as colorimétricas, enquanto que para a maioria alcançou-se uma precisão de 30-50%; contudo, para umas poucas análises, os desvios padrões foram bem maiores.

Outro aspecto a ser considerado refere-se à cratera do eletrodo. O orifício perfurado na matriz, no interior do eletrodo, governa o fenômeno de evaporação e previne a destilação parcial ou completa do urânio. A maior parte do material permanece no eletrodo, destilando preferencialmente as impurezas cujas temperaturas de vaporização são mais baixas do que a da matriz. Em condições normais, a destilação das impurezas é perfeita e raramente se obtém fundo intenso devido à emissão do espectro de urânio. Únicamente no início da excitação da amostra o processo é irregular, por esse motivo dá-se um tempo de pré-exposição suficiente para que seja eliminado o fundo. Este apresentou-se bastante intenso quer pelo dimensionamento deficiente da vareta de perfuração, pela ausência de pré-arco nos grupos I e III, quer pela largura da fenda, 15 micra. Somente no caso de B, Cd e alguns metais alcalinos não se pode fixar um tempo demasiado longo de pré-exposição pois são elementos muito voláteis. Entretanto, ao nível de contaminação das amostras analisadas estes elementos foram detectados nos compostos de urânio analisados. A Tabela III mostra as análises de alguns diuranatos preparados na unidade piloto de purificação de urânio da Divisão de Engenharia Química.

Sódio foi analisado sempre que em concentrações elevadas, isto é, acima de 100 ppm, utilizando-se o par de linhas espectrais

TABELA III

Análise Espectrográfica Semiquantitativa de Impurezas em Diuranatos de Amônio (DUAN)

AMOSTRAS	Resultados expressos em partes por milhão (ppm)/U																		
	Fe	Si	Mn	B	Mg	Pb	Cr	Sn	Al	Ni	Bi	Mo	V	Cu	Cd	Zn	P	Ag	Na
DUAN 2	200	250	3	≤0,3	3	2	12	<1	8	6	<1	4	<11	3	<0,3	<50	<55	0,5	<100
DUAN 3	50	200	1,5	≤0,2	<2	1	4	<1	<4	3	<1	3	<11	3	<0,3	<50	500	0,1	<100
DUAN 10	<14	200	<1	≤0,3	<2	<1	<3	1	<4	<2	<1	<2	<11	0,5	<0,3	<50	<55	2,5	
DUAN 11	<14	60	<1	≤0,3	<2	20	<3	<1	<4	<2	<1	<2	<11	5	<0,3	<50	<55	>5,1	
DUAN 14	<14	20	<1	≤0,2	<2	5	<3	<1	<4	<2	<1	<2	<11	1,4	<0,3	<50	<55	0,3	
DUAN 15	<14	150	<1	≤0,2	<2	7	<3	2	<4	<2	<1	<2	<11	1	<0,3	<50	<55	1,5	
DUAN 24	14	60	<1	≤0,2	<2	<2	≤3	≤1	<4	<2	<1	<2	<11	11		<50	<55	0,5	
DUAN 26	20	12	<1	≤0,2	≤2	2	<3	<1	<4	<2	<1	<2	<11	≤0,5		<50	<55	0,2	
DUAN 32/1/A	<14	60	1	≤0,2	<2	<1	<3	<1	4	<2	<1	<6	<11	<0,5	<0,3	<50	<55	<0,1	
DUAN 33/1/A	22	110	3	≤0,3	2	<1	<3	10	4	4	2	<6	<11	<0,5	<0,3	<50	<55	<0,1	

3302,99 e 3302,32 Å de comprimento de onda. Entretanto, em concentrações inferiores não foi possível ser analisado, assim como K e Li, porque as linhas mais sensíveis destes elementos encontram-se na zona do espectro visível, para o qual deve ser usada emulsão sensível a esta região.

Alguns elementos, tais como P e Zn, ficaram prejudicados em sensibilidade, pois o método aplicado é geral. Estes dois elementos puderam ser determinados apenas ao nível de 50 ppm. No caso de se desejar abaixar o limite de detecção para estes elementos há de se aplicar condições específicas. Neste sentido, por exemplo, Nakajima⁽⁵⁾ desenvolveu um procedimento especial para analisar boro ao nível de 0,02 ppm, assim como Franklin e Wilson⁽⁷⁾ conseguiram determinar 0,01 ppm de boro usando NH_4F como carreador.

APLICAÇÃO

O método aqui descrito foi aplicado a todos aqueles compostos de urânio capazes de serem convertidos a U_3O_8 por calcinação. Assim, foram analisados nitratos, sulfatos, carbonatos e formiatos de urânio, além do diuranato de amônio e diuranato de sódio. Neste caso o diuranato de sódio deve ser primeiro dissolvido em ácido nítrico, precipitado com hidróxido de amônio e somente depois calcinado.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a valiosa colaboração do Dr. Miguel Roca Adell, chefe do Laboratório de Espectroscopia da Junta de Energia Nuclear da Espanha, no desenvolvimento deste trabalho durante sua permanência no Laboratório de Espectrografia da DEQ, de julho a outubro de 1969, na qualidade de especialista para a Agência Internacional de Energia Atômica.

SUMMARY

A semiquantitative routine spectrometric method is described for the direct determination of B, Cd, P, Fe, Mn, Mg, Pb, Cr, Sn, Ni, Bi, Mo, V, Cu, Ag, Zn, Si, e Al, in parts per million range in uranium compounds. The method, based upon a carrier distillation technique, utilizes gallium oxide and sodium fluoride as carriers. The method fulfills the requirements of precision and sensitivity for specification analysis of reactor grade uranium.

RÉSUMÉ

On présente une méthode spectrophotométrique semiquantitative de routine pour la détermination directe du B, Cd, P, Fe, Mn, Mg, Pb, Cr, Sn, Ni, Bi, Mo, V, Cu, Ag, Zn, Si, e Al, dans des composés d'Uranium, dans l'échelle de ppm.

La méthode est basée dans la technique de la distillation fractionnée en utilisant les carriés d'oxyde de Gallium et de fluorure de sodium.

La précision a été évaluée en 30 - 50% et les sensibilités ont été suffisantes pour le niveau de contamination présente pour les composés d'Uranium..

BIBLIOGRAFIA

- (1) - M. Roca Adell e C. Capdevila Pèrez, Qa 0103/I-1, Junta de Energia Nuclear, Espanha.
- (2) - R. Avni, Spectrochim. Acta, Vol. 3B, 619 (1968).
- (3) - B.F.Scribner e H.R.Mullin, USAEC-A-2907 (especial) (1945) e J. Research Nat. Bur. Standards 37, 379-89 (1946).
- (4) - S. Pina de Rubies e J. Doetsch, Z.Anorg.Chem.220, 199-220 (1934).
- (5) - T. Nakajima, M.Takahashi e Y.Uruno, Japan Analyst (Bunseki Kagaku), 10, 763 (1961).
- (6) - C. J. Rodden, TID-7003 (1956).
- (7) - R. Franklin e A. L. Wilson, UKAEA-SCS-R-149 (1953).
- (8) - L.Pszonicki e J.Minczewski, Spectrochim.Acta 18, 1325-36 (1962).
- (9) - G.R. Harrison e R. Kent, USAEC-MMDC-1581 (1947).
- (10) - R.A. Day, UKAEA, SCS-R-54 (1949).

- (11) - N.Belegisanin, Rec.Trav.Inst.Recherches Structure Matiere (Belgrado), 2, 27 (1953).
- (12) - E.P.Bridge, R.Franklin e A.Marshall, UKAEA-CI-R-57 (1952).
- (13) - L.Federgrün e A. Abrão, Publicação IEA Nº 165, junho 1968.

