



CNEN/SP

ipen **Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares**

GOVERNO DO BRASIL

**DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM COMPOSTOS
DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA
COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICP-AES)**

Helio Akira FURUSAWA e Antonio Roberto LORDELLO

IPEN-Pub-396

JULHO/1993

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM COMPOSTOS DE
URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE
DE PLASMA INDUZIDO (ICP-AES)**

Hélio Akira FURUSAWA e Antonio Roberto LORDELLO

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

INIS Categories and Descriptors

B11 20

URANIUM COMPOUNDS

IMPURITIES

INTERFERING ELEMENTS

PLASMA

SOLVENT EXTRACTION

EMISSION SPECTROSCOPY

DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM COMPOSTOS DE
URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM
FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICP-AES)*

Hélio Akira FURUSAWA e Antonio Roberto LORDELLO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS
05422-970 - SÃO PAULO - BRASIL

RESUMO

Apresenta-se o estudo e desenvolvimento de um método para a determinação de Al, Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn e Zr em compostos de urânio de grau nuclear por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Utilizou-se o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator de urânio com a finalidade de reduzir a sua interferência sobre os elementos determinados. Obteve-se limites de detecção e de determinação adequados às especificações desses materiais. Calculou-se a precisão externa do procedimento estabelecido, os desvios padrões relativos situam-se entre 0,5 e 2,2 %, com exceção do boro (9,4 %). A exatidão, avaliada por intermédio dos erros relativos, está situada em uma faixa de 0 a 20 %, aproximadamente, para a maior parte dos elementos estudados.

* Trabalho baseado na Dissertação de Mestrado apresentada por Hélio Akira Furusawa no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, março 1993

DETERMINATION OF IMPURITY ELEMENTS IN URANIUM COMPOUNDS
BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)*

Hélio Akira FURUSAWA e Antonio Roberto LORDELLO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS
05422-970 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

A method for the analysis of nuclear grade uranium compounds by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) has been described. Tri-n-butyl phosphate (TBP) was selected as the extractant agent with the aim of decreasing both the uranium concentration in aqueous phase and, consequently, its complex interfering spectrum. The elements Al, Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn and Zr were determined by ICP-AES after previous separation of the (uranium) matrix. Detection and determination limits for these elements meet the requirements for the analysis and specification of nuclear grade uranium materials. The precision of determination (RSD) is better than 2,2 % except for boron (9,4 %). The accuracy lies in the range 0 % - 20 % for most of the elements.

* From a Dissertation submitted by Hélio Akira Furusawa to the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares in partial fulfillment of the requirements for a Master of Science's degree, March 1993

INTRODUÇÃO

Em várias etapas do ciclo do combustível nuclear são realizadas análises químicas de acompanhamento visando estabelecer a pureza do produto obtido. Os compostos de urânio podem apresentar em sua composição diversas impurezas e, entre elas, alguns elementos apresentam elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Dessa forma, tanto do ponto de vista metalúrgico como de economia neutrônica, é necessário conhecer os teores dessas impurezas e verificar as especificações existentes (1,2,3,12). Os compostos de urânio que normalmente são analisados são os óxidos U_3O_8 , UO_2 , UO_3 , os fluoretos UF_4 e UF_6 , o elemento na forma metálica e outros compostos como o diuranato de amônio (DUA). Neste trabalho são determinados B, Cd, Ag, Mg, Al, Ca, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Zn, Zr, Co, Pb e Ba por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) e Li, Na e K por fotometria de chama.

A ICP-AES é uma técnica que se mostra muito interessante para essas análises pois permite a determinação de elementos em concentrações pequenas (da ordem de $\mu\text{g/mL}$ ou menos) necessárias para casos como do Cd, do B e da Ag. Além disso, elementos que aparecem em concentrações maiores também podem ser determinados.

O grande problema da análise de compostos de urânio por técnicas de emissão é o espectro complexo de emissão do urânio. As análises dos compostos de urânio realizadas por espectrografia de emissão utilizam a técnica bem sucedida da destilação fracionada com

carreadores (13,14,16) para contornar esse problema. Os espectrômetros de emissão com fonte de ICP montados com sistema óptico convencional não são capazes de determinar a maioria dos elementos de interesse, principalmente em concentrações mais baixas, sem que se proceda a uma separação química prévia do urânio (5,7,9,11,17). Algumas montagens ópticas com características especiais de alta dispersão e resolução permitem determinar alguns elementos com interferência do urânio muito reduzida, porém não todos.

Os métodos existentes para a separação química do urânio de suas impurezas baseiam-se tanto no tratamento e separação das impurezas, quanto no tratamento e separação da matriz, sendo esta última forma a mais utilizada. Como técnicas de separação podem ser aplicadas a extração líquido-líquido, a precipitação, a troca iônica e a cromatografia, a destilação, a eletrólise, a eletrodialise etc. Já, há algum tempo, a extração líquido-líquido tem sido a técnica mais utilizada tanto em trabalhos analíticos quanto de processos.

O uso da técnica de extração líquido-líquido para a separação/purificação do urânio teve rápido desenvolvimento a partir da década de 40 quando houve necessidade de obter-se grandes quantidades do elemento com relativa pureza durante o desenvolvimento do Projeto Manhattan. Durante todos esses anos muitos agentes extratores foram estudados e desenvolvidos, alguns com relativo sucesso, outros apenas como fruto das pesquisas e, finalmente, aqueles de cujo bom desempenho se faz uso até hoje, como é o caso do TBP (fosfato de tri-n-butila), do TOPO (óxido de tri-n-octil fosfina) e do TEHP (fosfato de tris-(2-etilhexil)) entre outros. No presente trabalho utilizou-se o TBP como agente extrator diluído em CCl_4 (tetracloreto de carbono).

O TBP é um éster de massa molar igual a 266,32 g. Quando puro, a 25 °C, o TBP é líquido, translúcido, praticamente incolor e inodoro, pouco miscível com a água, mas miscível com diversos reagentes orgânicos. Aparece normalmente representado como $(C_4H_9O)_3PO$, destacando-se o grupamento fosforilo P=O. É o caráter eletronegativo do oxigênio desse grupamento que proporciona afinidade e intensidade para a formação de ligação do tipo coordenada com os cátions. Essa característica é determinada pela basicidade dos grupos substituintes alquila, arila, haletos etc ligados ao grupamento P=O.

Informações adicionais sobre o TBP, como reações e mecanismo de extração, assim como sobre o solvente utilizado, são descritos pelo autor, Furusawa⁽¹⁰⁾

Neste trabalho são apresentados os resultados dos experimentos para a otimização de um procedimento de determinação de microconstituintes em compostos de urânio pela técnica da ICP-AES, utilizando a extração líquido-líquido como técnica de separação química da matriz. Ao final propõe-se um procedimento para a determinação de diversas impurezas em compostos de urânio por ICP-AES.

PARTE EXPERIMENTAL

INSTRUMENTAÇÃO

Utilizou-se um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido, da Jarrel-Ash Division, modelo AtomComp Series 800, com possibilidade de operação

simultânea com 25 canais analíticos fixos e seqüencial por meio de um monocromador N+1 de comprimento de onda variável na região de 190 a 910 nm. O equipamento conta com um nebulizador de fluxo cruzado e a aquisição e processamento dos sinais é realizado por um computador PDP8/A da Digital. As condições de operação do equipamento são apresentadas na TABELA 1.

As linhas analíticas dos elementos estudados estão relacionadas na TABELA 2.

TABELA 1 : Condições de operação do espectrômetro de emissão com fonte de plasma induzido

| | |
|------------------------------|-------------------------|
| Potência aplicada (nominal) | 1,1 kW |
| Potência refletida (nominal) | < 10 W |
| Frequência da corrente | 27,12 MHz |
| Vazão do gás argônio : | |
| - Externo (refrigerante) | 20 L min ⁻¹ |
| - Intermediário (auxiliar) | 1 L min ⁻¹ |
| - Interno (arraste) | 0,4 L min ⁻¹ |
| Tempo de integração | 10 s |

TABELA 2 Comprimentos de onda (λ) referentes aos elementos determinados neste trabalho

| Elemento | λ (nm) |
|----------|------------------|
| Cd(b) | 228,802 (I) (a) |
| Cu(b) | 324,754 (I) |
| Al(b) | 308,215 (I) |
| Mn(b) | 257,610 (II) (a) |
| Ni(b) | 231,604 (II) |
| Cr(b) | 267,716 (II) |
| Fe(b) | 271,441 (II) |
| Ca(b) | 393,366 (II) |
| V(b) | 292,406 (II) |
| B(b) | 249,773 (I) |
| Zr(b) | 339,198 (II) |
| Mo(b) | 202,030 (II) |
| Ag(b) | 328,068 (I) |
| U(b) | 409,014 (II) |
| Zn(c) | 213,856 (I) |
| Co(c) | 238,892 (II) |
| Ba(c) | 233,527 (II) |
| Mg(c) | 279,553 (II) |
| Pb(c) | 220,353 (II) |
| Fe(c) | 238,204 (II) |

(a) - As indicações (I) e (II) representam linhas atômicas e iônicas (M^+), respectivamente

(b) - Canais fixos

(c) - Monocromador N+1

REAGENTES

Utilizou-se somente reagentes de grau P A (para análise) com exceção do TBP. O TBP de grau técnico utilizado apresentou, todavia, pureza suficiente para os experimentos. Esses reagentes são relacionados a seguir:

- Ácido nítrico (HNO_3), Merck e QM,
- Fosfato de tri-n-butila $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, grau técnico,
- Tetracloreto de carbono (CCl_4), Merck,
- Carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Riedel-De Haën AG,
- Água deionizada e bidesionizada

COMPOSTOS DE PARTIDA, MATERIAIS DE REFERÊNCIA E SOLUÇÕES PADRÕES

Nos experimentos onde houve necessidade de se compor uma solução sintética cuja matriz se constituísse de urânio partiu-se do dióxido de urânio, UO_2 . Esse composto é de fácil solubilização e pode ser encontrado com grau de pureza conveniente aos experimentos.

As soluções padrões utilizadas para o levantamento das curvas analíticas e para os experimentos de adição/recuperação foram preparadas a partir de padrões de pureza espectrográfica de procedência da Johnson Matthey Chemicals Ltd. Para cada elemento, sempre que possível, foi escolhido um composto de estabilidade química e física grande e de fácil solubilização.

A exatidão do método foi verificada analisando-se materiais de referência certificados (U_3O_8) da série 95 (1-7) de procedência do New Brunswick Laboratory. Dessa série selecionaram-se as amostras 95-2 e 95-5 pois apresentam composição química semelhante às de amostras reais.

PREPARAÇÃO DO TBP

A purificação do TBP, depois de utilizado ou quando não utilizado por muito tempo, se faz necessária para a retirada dos seus produtos de degradação (ácido monobutil fosfórico, ácido dibutil fosfórico, ácido fosfórico e butanol) Encontra-se na literatura diversos métodos de purificação do TBP^(4,8,15)

PREPARAÇÃO DA MISTURA TBP/CCl₄

A mistura TBP/CCl₄ é preparada misturando-se volumes dos reagentes de acordo com a razão entre eles previamente estabelecida para o experimento

Essa mistura deverá ser equilibrada, momentos antes dos equilíbrios de extração, com uma solução de HNO₃ cuja concentração deverá ser igual à concentração desse ácido na solução de urânio (fase aquosa) antes dos equilíbrios O volume da solução de HNO₃ deverá corresponder à metade do volume da fase orgânica, sendo esse equilíbrio repetido duas vezes com duas alíquotas distintas da solução do ácido

LIMITE DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

Os limites de detecção foram calculados considerando-se duas vezes o desvio padrão da radiação de fundo (K = 2) Para isso, utilizou-se a seguinte equação .

$$LD = \frac{K \quad DP_b \quad C_p}{I_{Liq}}$$

onde,

K = constante ($K = 2$)

DP_b = desvio padrão das medidas de radiação de fundo no comprimento de onda analítico do elemento

C_p = concentração do elemento na solução

I_{liq} = intensidade líquida no comprimento de onda analítico do elemento

Os valores para a substituição na equação foram gerados a partir de medidas de soluções contendo os elementos de interesse e soluções em branco. Todas as soluções estavam em meio HNO_3 3 M e na presença de $1 \mu g/mL$ U. Os resultados são apresentados da TABELA 3.

O limite de determinação foi estabelecido como a menor concentração possível de ser determinada dentro de certos limites de precisão e exatidão.

Experimentalmente, prepararam-se soluções de concentração conhecida dos elementos a partir da diluição de uma solução mais concentrada. Para cada diluição foram preparadas uma série de onze soluções, sendo então, medidas as concentrações dos elementos presentes. A partir dessas medições pode-se calcular a precisão e a exatidão em cada diluição. O limite de determinação de cada elemento correspondeu a menor concentração medida cuja precisão e exatidão não ultrapassassem 20 %.

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO URÂNIO NAS LINHAS ANALÍTICAS DOS ELEMENTOS ESTUDADOS

O principal objetivo deste estudo foi verificar as interferências devido ao espectro de emissão de urânio nas linhas analíticas dos diversos elementos estudados e estabelecer uma concentração máxima de urânio remanescente na fase aquosa após as extrações com TBP, de modo que não ocorram interferências significativas nas linhas analíticas dos elementos de interesse

Neste estudo utilizaram-se soluções contendo apenas urânio nas concentrações de 40, 20, 10, 5 e 1 µg/mL. Estas soluções foram analisadas, tanto nos canais fixos como no monocromador N+1, de modo que os sinais de interferência do urânio resultassem em valores de concentração aparente de cada elemento

EFICIÊNCIA DA MISTURA TBP/CCl₄ NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO

A equação 1 ilustra, tomando como exemplo o ion UO_2^{2+} em presença de ions NO_3^- , a reação entre o TBP e o cátion central hexavalente (urânio (VI))



O mecanismo aceito⁽⁶⁾ para essa equação estabelece a seguinte seqüência : num instante inicial temos o ion urânio, UO_2^{2+} , hidratado com seis moléculas de H_2O , em seguida, dois ions NO_3^- entram no plano do cátion central (urânio) deslocando quatro moléculas de H_2O ; nesse instante, já temos a formação da molécula neutra $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, em seguida duas moléculas de TBP entram na esfera de hidratação do cátion central deslocando as duas moléculas de H_2O restantes formando a molécula solvatada $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$

1 EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE EQUILÍBRIOS

Com a finalidade de se avaliar a eficiência do TBP na extração de urânio realizou-se uma série de experimentos onde o número de equilíbrios variou de dois a seis (TABELAS 5 e 6) Para tal, utilizou-se cinco soluções idênticas de urânio de modo que cada uma fosse submetida a um número diferente de equilíbrios. As condições experimentais são dadas a seguir

- concentração das soluções de urânio : 100 g/L
- acidez das soluções de urânio : HNO_3 2 M
- razão TBP/ CCl_4 : 40/60, V/V
- volume da mistura TBP/ CCl_4 em cada equilíbrio : 40 mL
- volume das soluções de urânio : 50 mL
- tempo de cada equilíbrio : 2 min

2 EM FUNÇÃO DA RAZÃO TBP/ CCl_4 E DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3

Nestes experimentos verificou-se a influência da variação da razão TBP/ CCl_4 e da concentração de HNO_3 na

fase aquosa inicial sobre a eficiência do procedimento de separação (TABELA 7) Todas as soluções foram submetidas a quatro equilíbrios As demais condições experimentais foram mantidas iguais à do item anterior

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS ADICIONADOS À UMA MATRIZ DE URÂNIO DETERMINAÇÃO APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DA MATRIZ POR EXTRAÇÃO

Uma vez conhecido o comportamento da extração de urânio com a mistura TBP/ CCl_4 , procurou-se verificar o comportamento dos elementos impurezas em função da variação dos mesmos parâmetros estudados para o urânio Para isso, preparou-se uma solução contendo Cd, Cu, Mn, Ni, Cr, Ca, V, B, Zr, Mo e Al além do urânio como matriz para ser utilizada neste estudo Após os devidos procedimentos de extração os elementos impurezas foram determinados nas fases aquosas finais (TABELAS 8 e 9) As condições experimentais são resumidas a seguir

- concentração de urânio na fase aquosa inicial
100 g/L
- volume da fase aquosa inicial 50 mL
- concentração de HNO_3 na fase aquosa inicial : entre
1 e 6 M, conforme o experimento
- razão TBP/ CCl_4 (fase orgânica) : 35/65 e 40/60, V/V
- volume da fase orgânica . 40 mL
- número de equilíbrios 4
- tempo de cada equilíbrio 2 min

PRECISÃO E EXATIDÃO DO PROCEDIMENTO PROPOSTO

A avaliação da precisão e exatidão do procedimento proposto foi realizada após o estabelecimento das condições experimentais ensaiadas ao longo do trabalho. Estas condições também serão seguidas para a análise de amostras reais.

A precisão da análise foi determinada analisando-se seis amostras sintéticas. Calculou-se o desvio padrão e o desvio padrão relativo de cada elemento (TABELA 10).

A exatidão da análise foi avaliada analisando-se dois padrões de pureza espectrográfica a saber, 95-2 e 95-5 do New Brunswick Laboratory (TABELA 11). Devido à quantidade de massa utilizada (o equivalente a cinco gramas de urânio) não foi possível realizar mais do que uma única análise com cada padrão.

Para os experimentos de precisão as análises foram acompanhadas por três soluções em branco. Para os experimentos de exatidão as análises foram acompanhadas por duas soluções em branco. Em ambos os casos utilizou-se as médias dos brancos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

Observando-se as condições experimentais deste trabalho, conseguiu-se alcançar limites de detecção muito baixos (TABELA 3). Esses valores quase nunca representam a concentração mínima que realmente pode ser determinada com segurança (entenda-se precisão e exatidão). Na prática, utiliza-se como referência o limite de determinação, pois é estabelecido em bases experimentais considerando-se uma precisão e exatidão previamente estipuladas.

Os limites de determinação (TABELA 3) alcançados neste trabalho estão muito satisfatórios, pois atendem a todas as especificações (ASTM e IPEN) para os compostos de urânio no que diz respeito às concentrações individuais de cada elemento. Para o Cd, por exemplo, alcançou-se um excelente valor de $0,01 \mu\text{g/mL}$ ($0,1 \mu\text{g/g U}$) e para o B, outro elemento de grande importância, alcançou-se um valor de $0,04 \mu\text{g/mL}$ ($0,4 \mu\text{g/g U}$), que está acima do que se pode obter por espectrografia de emissão, mas atende a todas as especificações no que diz respeito a sua concentração máxima permitida. Os demais elementos, apesar de serem tolerados em concentrações mais elevadas que o Cd e o B, apresentaram limites de determinação também muito pequenos.

TABELA 3 Limites de detecção (LD) e de determinação (LDT) dos elementos estudados neste trabalho

| Elemento (linha, nm) | LD (mg L ⁻¹) | LDT (mg L ⁻¹) |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Mg 279,553(II) | 0,0009 | (a) |
| Mn 257,610(II) | 0,001 | 0,01 |
| Cd 228,802(I) | 0,001 | 0,01 |
| Mo 202,030(II) | 0,002 | 0,02 |
| Cr 267,716(II) | 0,002 | 0,02 |
| Ni 231,604(II) | 0,004 | 0,02 |
| V 292,406(II) | 0,004 | 0,02 |
| B 249,773(I) | 0,006 | 0,04 |
| Zn 213,856(I) | 0,006 | (a) |
| Zr 339,198(II) | 0,007 | (a) |
| Ba 233,527(II) | 0,008 | (a) |
| Ca 393,366(II) | 0,009 | (a) |
| Co 238,892(II) | 0,02 | (a) |
| Al 308,215(I) | 0,02 | (a) |
| Fe 271,441(II) | 0,03 | (a) |
| Cu 324,754, (I) | 0,05 | 0,04 |
| U 409,014(II) | 0,1 | (a) |
| Pb 220,353(II) | 0,2 | (a) |

(a) - A ser determinado

INTERFERÊNCIAS DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO URÂNIO NAS LINHAS ANALÍTICAS DE OUTROS ELEMENTOS

O critério utilizado na análise das concentrações aparentes apresentadas na TABELA 4 para estabelecer se são ou não significativas baseou-se no fato de se estar determinando elementos em concentrações pequenas. Em função dos processos de solubilização e diluição da amostra, um valor de concentração aparente de 0,02 $\mu\text{g/mL}$, por exemplo, representa 0,2 $\mu\text{g/g}$ na amostra sólida, isto é, dez vezes maior considerando-se a mudança da unidade de concentração. Assim, valores dessa ordem de grandeza para elementos como Cr, Al e Mo não representam maiores problemas, porém, para Cd e B, somente para citar dois exemplos, são muito representativos.

Como pode ser verificado na TABELA 4, as interferências nas linhas analíticas dos elementos, observadas como concentração aparente, aumentam com o aumento da concentração de urânio nas soluções.

No sistema de canais fixos, para alguns elementos como é o caso do Fe, V e Al, as interferências são mais severas, ao passo que para o Cd, Mo e Mn só para citar alguns exemplos, as interferências não são significativas na presença de urânio em concentrações até da ordem de 1 $\mu\text{g/mL}$.

As linhas Cd(I) 228,802 nm e B(I) 249,773 nm não são afetadas significativamente pelo espectro de emissão do urânio até 10 $\mu\text{g/mL}$. Isso, na prática, representa uma excelente condição para a determinação desses elementos, pois estão normalmente presentes em concentrações abaixo dos seus respectivos limites de determinação, porém, muito próximos.

TABELA 4 - Interferências devido ao espectro de emissão do urânio nas linhas analíticas referentes aos elementos com canais fixos e pelo monocromador N+1 utilizando-se soluções de diversas concentrações de urânio Os valores correspondem à concentração aparente do elemento (mg/L)

| Elemento, Comprimento de onda (nm) | Concentração de urânio (mg L ⁻¹) | | | | |
|---|--|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 |
| Mo(202,030) (a) | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| Cd(228,802) (a) | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Ni(231,604) (a) | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | 0,02 |
| B(249,773) (a) | < 0,04 | < 0,04 | < 0,04 | 0,07 | 0,1 |
| Mn(257,610) (a) | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,02 |
| Cr(267,716) (a) | < 0,02 | 0,02 | 0,05 | 0,09 | 0,2 |
| Fe(271,441) (a) | < 0,03 | 0,3 | 0,7 | 1,5 | 2,9 |
| V(292,406) (a) | < 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
| Al(308,215) (a) | 0,06 | 0,3 | 0,7 | 1,4 | 2,7 |
| Cu(324,754) (a) | < 0,04 | < 0,04 | < 0,04 | 0,05 | 0,1 |
| Ag(328,068) (a) | (c) | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 |
| Zr(339,198) (a) | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,06 |
| Zn(213,856) (b) | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | (c) | (c) |
| Pb(220,353) (b) | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | (c) | (c) |
| Ba(233,527) (b) | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | (c) | (c) |

- (a) - Canais fixos
 (b) - Monocromador N+1
 (c) - Não calculado

O menor comprimento do caminho óptico do monocromador N+1 (0,75 m) em relação ao sistema simultâneo (1 m) poderia produzir maior interferência por parte do espectro de emissão do urânio. Porém, como pode ser observado na TABELA 4, os elementos determinados pelo monocromador N+1 não sofrem interferências significativas devido à presença do urânio. Isso se deve à correta seleção das linhas analíticas utilizadas.

Em suma, considerando-se as interferências nos dois sistemas ópticos, a determinação dos elementos de interesse poderá ser realizada restringindo-se a presença de urânio na fase aquosa a uma concentração máxima de 1 µg/mL.

EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DE URÂNIO PELA MISTURA TBP/CCl₄

1 EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE EQUILÍBRIOS DE EXTRAÇÃO

Apesar de o TBP ser um excelente agente extrator de urânio, as informações obtidas na literatura indicaram a necessidade de se realizar mais de um equilíbrio para a extração desse elemento devido à quantidade de urânio utilizada (cinco gramas). Ao final do procedimento de extração, deverá restar uma pequena quantidade daquele elemento na fase aquosa, cuja concentração deve ser medida.

Observando-se as TABELAS 5 e 6, verifica-se de forma clara que a quantidade de urânio extraída aumenta com o aumento do número de equilíbrios entre as fases aquosa e orgânica.

TABELA 5 - Concentração de urânio nas fases orgânicas (FO) após n equilíbrios de extração com TBP/ CCl_4 . Repetição com quatro soluções idênticas de urânio Massa inicial em cada solução (FA) 5 g de urânio

| Número de equilíbrios | Concentração de urânio na FO ($g \cdot L^{-1}$) | | | | Média | Porcentagem de extração acumulada (%) |
|-----------------------|---|----------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| 1 | >60,0(a) | >60,0(a) | >60,0(a) | >60,0(a) | 89,86(b) | 89,86 |
| 2 | 9,5 | 10,4 | 11,3 | 8,5 | 9,9 | 99,76 |
| 3 | 0,19 | 0,22 | 0,26 | 0,15 | 0,21 | 99,97 |
| 4 | 0,01 | <0,01(c) | 0,05 | (d) | 0,02 | 99,99 |
| 5 | <0,01(c) | <0,01(c) | (d) | (d) | <0,01 | ± 100,0 |
| 6 | <0,01(c) | (d) | (d) | (d) | <0,01 | ± 100,0 |

(a) e (c) - Limites de determinação máximo e mínimo, respectivamente, do procedimento analítico utilizado pela técnica de Fluorescência de Raios-X

(b) - Valor calculado considerando-se os valores médios da TABELA. Diferença entre a concentração inicial da solução (100 g/L) e a soma dos valores médios de concentração dos 2^o, 3^o, 4^o e 5^o equilíbrios.

(d) - Não determinado

A TABELA 5 apresenta, de modo a poder acompanhar a extração durante esse procedimento, a concentração de urânio na fase orgânica em função do número de equilíbrios. A solução 1 foi submetida a seis equilíbrios de extração, a solução 2 a cinco equilíbrios, a solução 3 a quatro equilíbrios e a solução 4 a três equilíbrios. No primeiro equilíbrio cerca de 90 % de urânio já é extraído. Com o segundo equilíbrio a quantidade de urânio extraída eleva-se para mais de 99 % e assim sucessivamente até a quase total extração desse elemento da fase aquosa.

Na TABELA 6 a eficiência da extração está representada em termos mais interessantes, isto é, em concentração de urânio na fase aquosa. Nesse procedimento a concentração de urânio na fase orgânica não tem muita importância uma vez que os elementos de interesse serão determinados na fase aquosa. Portanto, a concentração de urânio remanescente na fase aquosa terá grande importância pois as interferências nas linhas analíticas dos elementos de interesse aumentam com o aumento da concentração de urânio na solução.

Como pode ser observado, a concentração de urânio remanescente na fase aquosa final diminui à medida que o número de equilíbrios aumenta. Esse comportamento pode ser facilmente previsto analisando-se os resultados da TABELA 5. Os resultados apresentados na TABELA 6, todavia, são extremamente significativos, com apenas três equilíbrios de extração a concentração de urânio remanescente na fase aquosa ficou em cerca de 10 $\mu\text{g/mL}$, com quatro equilíbrios obtém-se valores inferiores a 1 $\mu\text{g/mL}$, resultado muito expressivo e que reúne as condições ideais para a determinação dos microconstituintes sem interferências significativas por parte do urânio. Com cinco e seis extrações melhorou-se ainda mais o sistema porém carece de significado prático concentrações de urânio inferiores a 1 $\mu\text{g/mL}$.

TABELA 6 - Concentração de urânio remanescente nas fases aquosas após 3, 4, 5 e 6 equilíbrios

| | Números de equilíbrios | | | |
|--|------------------------|------|------|-------|
| | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Concentração de urânio (mg L ⁻¹) | 10,2 | 0,88 | 0,33 | < 0,1 |

Em função desses resultados, quatro equilíbrios mostra-se como número adequado pois não é excessivo e permite uma boa extração do urânio

2 EM FUNÇÃO DA RAZÃO TBP/CCl₄ E DA CONCENTRAÇÃO DE HNO₃

A TABELA 7 indica que, para todas as condições utilizadas nessa série de experimentos, os resultados são sempre muito satisfatórios em termos de concentração de urânio remanescente na fase aquosa. Em todas as condições estudadas obteve-se uma concentração de urânio sempre inferior a 1 µg/mL

Considerando-se a concentração de urânio remanescente, qualquer combinação entre as concentrações de HNO_3 e as razões TBP/CCl_4 apresentadas na TABELA 7 pode ser utilizada para a obtenção de resultado satisfatório

TABELA 7 : Concentração de urânio na fase aquosa após 4 equilíbrios de extração. Variações da razão agente extrator e o diluente (TBP/CCl_4) com a variação da concentração de HNO_3 na fase aquosa inicial

| Concentração de HNO_3 (M) | Concentração de urânio remanescente na fase aquosa (mg L^{-1}) | | |
|---|--|----------|----------|
| | Razão TBP/CCl_4 em volume | | |
| | 30/70(a) | 35/65(a) | 40/60(b) |
| 2,0 | 0,3 | 0,4 | 0,7 |
| 2,5 | 0,4 | <0,1 | 0,2 |
| 3,2 | 0,3 | <0,1 | 0,6 |
| 3,7 | 0,3 | <0,1 | 0,2 |
| 4,5 | (c) | (c) | 0,4 |

(a) - Determinado por voltametria

(b) - Determinado por ICP-AES

(c) - Não determinado

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS ADICIONADOS À UMA MATRIZ DE URÂNIO DETERMINAÇÃO APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DA MATRIZ POR EXTRAÇÃO

1 OTIMIZAÇÃO DA RAZÃO TBP/CCl₄

Os resultados apresentados nas TABELAS 8 e 9 expressos na forma de porcentagem de recuperação, são muito satisfatórios pois a maior parte deles está próxima a 100 %. Essas porcentagens de recuperação não apresentam diferenças significativas comparando-se as duas razões da mistura TBP/CCl₄. Constata-se, porém, que a concentração de urânio remanescente é maior quando se utiliza a razão 35/65 nas concentrações de 1 a 2 M de HNO₃.

O Al mostrou resultados um pouco inferiores à média dos demais elementos. Esse comportamento pode ter como causa uma possível afinidade do elemento com o TBP.

Os demais elementos não apresentaram comportamentos característicos que fossem justificados pela variação da quantidade de TBP na mistura.

Os resultados não indicam qualquer vantagem de alguma das razões TBP/CCl₄ utilizadas. Como pode ser observado nessas tabelas e em outras (TABELAS 5 e 6) a extração do urânio é muito boa em ambas as condições e, do mesmo modo, o é para a recuperação dos elementos adicionados à matriz (este experimento). Mesmo que as diferenças entre as razões TBP/CCl₄ estudadas sejam pequenas, torna-se mais interessante utilizar menor quantidade de TBP (razão 35/65) em vista do CCl₄, diluente que participa com mais da metade da mistura, ser facilmente encontrado no mercado em grau analítico e produzido no país, além disso, quanto maior a participação do CCl₄, maior será a densidade da mistura facilitando, portanto, a separação da fase aquosa da orgânica.

2 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3

O B e o Cd apresentaram resultados muito bons. Os resultados para o Cd ao longo da concentração de HNO_3 estudada não revelam nenhuma tendência característica. O B de um modo geral apresenta resultados acima de 100 % de recuperação. Esses valores podem ser interpretados como uma recuperação muito boa e, por outro lado, como uma pequena contaminação. Caso isso ocorra será devido, provavelmente, aos materiais à base de borossilicato e aos reagentes, principalmente HNO_3 concentrado, que fica muito tempo em contato com seus recipientes. Mesmo assim, para a ordem de grandeza das concentrações de B que se espera determinar, esses valores de porcentagem de recuperação não apresentam nenhum inconveniente.

O Cr é um elemento cujos resultados variam com a concentração de HNO_3 . Em concentrações baixas a recuperação do elemento é pequena. Essa recuperação aumenta com o aumento da concentração de HNO_3 . Esse comportamento é devido à alguma competição entre o Cr e o urânio pelo TBP. Em concentrações mais baixas de HNO_3 o TBP perderia um pouco a elevada seletividade para com o urânio, tendo outros elementos maiores probabilidades de formarem complexos com o TBP. Outra explicação possível é a formação, em altas concentrações de HNO_3 , de complexos iônicos de Cr com o íon NO_3^- que não podem ser extraídos pelo TBP (é o que acontece com o urânio em concentrações de HNO_3 acima de 6-7 M).

No caso do Zr, o que acontece é o oposto. Em baixas concentrações de HNO_3 sua recuperação é muito boa. Em altas concentrações a recuperação é ruim. Esse comportamento é facilmente explicável pois o Zr, à maneira do urânio, forma complexos com o TBP que proporcionam uma boa extração da fase aquosa. À medida que a concentração

TABELA 8 : Porcentagem de recuperação de elementos adicionados à uma solução de urânio Determinação após separação da matriz com mistura TBP/CCl₄ 35/65 (V/V) Variação da concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial

| Elemento | Concentração nominal na fase aquosa inicial (mg L ⁻¹) | Porcentagem de recuperação (%) | | | | |
|----------|---|---|--------|------------------|--------|--------|
| | | Concentração de HNO ₃ (M) na fase aquosa inicial | | | | |
| | | 1,0 | 2,0 | 3,2 | 4,4 | 5,6 |
| Cd | 0,4 | 101 | 98 | 98 | 102 | 99 |
| Cu | 2,0 | 105 | 97 | 102 | 97 | 97 |
| Al | 10,0 | 103 | 94 | 96 | 99 | 94 |
| Mn | 2,0 | 102 | 98 | 99 | 100 | 100 |
| Ni | 10,0 | 99 | 96 | 97 | 102 | 102 |
| Cr | 10,0 | 76 | 94 | 97 | 100 | 100 |
| Ca | 10,0 | 103 | 97 | 99 | 100 | 101 |
| V | 2,0 | 110 | 101 | 99 | 100 | 98 |
| B | 0,4 | 107 | 112 | 101 | 105 | 109 |
| Zr | 2,0 | 96 | 86 | 46 | 24 | 11 |
| Mo | 2,0 | 104 | 99 | 102 | 107 | 97 |
| Zn | 5,0 | (a) | (a) | 100 | (a) | (a) |
| Co | 5,0 | (a) | (a) | 101 | (a) | (a) |
| Ba | 5,0 | (a) | (a) | 103 | (a) | (a) |
| Mg | 5,0 | (a) | (a) | 101 | (a) | (a) |
| Pb | 5,0 | (a) | (a) | 100 | (a) | (a) |
| U | 100(b) | 121(c) | 3,0(c) | 0,2(c) 0,7(d) | 0,9(c) | 1,5(c) |

(a) - Não determinado

(b) - Concentração em g/L

(c) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração Válido para as soluções de Cd, Cu, Al, Mn, Ni, Cr, Ca, V, B, Zr e Mo

(d) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração Válido para as soluções de Zn, Co, Ba, Mg e Pb

TABELA 9 : Porcentagem de recuperação dos elementos adicionados à uma solução de urânio Determinação após separação da matriz com mistura TBP/CCl₄ 40/60 (V/V) Variação da concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial

| Elemento | Concentração nominal na fase aquosa inicial (mg L ⁻¹) | Porcentagem de recuperação (%) | | | | |
|----------|---|---|--------|--------|--------|--------|
| | | Concentração de HNO ₃ (M) na fase aquosa inicial | | | | |
| | | 1,0 | 2,0 | 3,2 | 4,4 | 5,6 |
| Cd | 0,4 | 105 | 97 | 101 | 100 | 100 |
| Cu | 2,0 | 108 | 97 | 100 | 99 | 97 |
| Al | 10,0 | 102 | 95 | 96 | 96 | 96 |
| Mn | 2,0 | 105 | 97 | 101 | 100 | 102 |
| Ni | 10,0 | 102 | 96 | 99 | 101 | 103 |
| Cr | 10,0 | 78 | 96 | 99 | 100 | 101 |
| Ca | 10,0 | 113 | 102 | 100 | 96 | 99 |
| V | 2,0 | 109 | 99 | 102 | 99 | 105 |
| B | 0,4 | 111 | 99 | 103 | 104 | 109 |
| Zr | 2,0 | 96 | 92 | 61 | 14 | 6 |
| Mo | 2,0 | 107 | 100 | 105 | 112 | 104 |
| U | 100(a) | 20(b) | 1,1(b) | 0,4(b) | 0,2(b) | 1,4(b) |

(a) - Concentração em g/L

(b) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração

de HNO_3 aumenta, a recuperação do Zr é prejudicada. Quando houver a necessidade de determinar Zr em um composto de urânio, deve-se trabalhar em concentrações iguais ou inferiores a 1 M. O Cr, todavia, não poderá ser determinado nessas condições. Um modo de contornar esse inconveniente é a adição de F^- à fase aquosa. A formação de complexos aniônicos de F^- com o Zr impedirá a sua extração pelo TBP. Ainda no caso de determinação de Zr em concentrações baixas de HNO_3 , deve-se estar atento à concentração de urânio remanescente.

A concentração 3,2 M de HNO_3 (TABELAS 8 e 9) resultou em um bom índice de recuperação para a maioria dos elementos de interesse. Tanto para os experimentos finais de avaliação da precisão e exatidão como para as análises de amostras reais concluiu-se pelo uso de uma concentração 3 M de HNO_3 na fase aquosa inicial. Concentrações mais baixas tem o inconveniente de resultar numa concentração de urânio remanescente muito alta, que poderia por em risco os resultados de alguns elementos. Concentrações mais elevadas, mesmo melhorando a extração de urânio, tem o inconveniente de consumir desnecessariamente uma quantidade maior de HNO_3 , elevando o custo da análise e prejudicando a etapa de nebulização da solução, pelo aumento da viscosidade e da densidade da fase aquosa.

PRECISÃO E EXATIDÃO DO PROCEDIMENTO PROPOSTO

Considerando que os valores apresentados não são simplesmente a média da repetição de medidas de uma mesma amostra e sim a média das medidas de seis amostras distintas, os resultados alcançados estão muito bons.

O valor numérico da imprecisão (TABELA 10) deve ser analisado com certa cautela. Para o B, uma imprecisão da ordem de 9 %, apesar de numericamente alto, não invalida o procedimento de determinação do elemento, pois a ordem de grandeza da concentração medida é pequena (0,6 µg/g). À medida que aumenta a ordem de grandeza da concentração, as análises que tenham tal imprecisão começam a se tornar impraticáveis. Já o Cd, também medido na mesma ordem de grandeza que o B, apresentou uma precisão muito boa, ou seja, uma imprecisão de apenas 2 %.

Os demais elementos foram estudados em concentrações mais elevadas. Os resultados obtidos para eles também são muito satisfatórios pois, as maiores imprecisões alcançadas estão em torno de 2 % e as melhores abaixo de 1 %.

Com a análise dos materiais de referência do NBL pode-se avaliar o procedimento, em diferentes teores dos microconstituintes em função da exatidão dos resultados (TABELA 11). Da mesma forma que a consideração para a precisão, a exatidão é apresentada como erro relativo (inexatidão), ou seja, o quanto a medida se desloca de um valor real ou de consenso. Infelizmente, como já foi mencionado anteriormente, só foi possível calcular o erro em uma única amostra de cada um dos materiais de referência devido à massa (cinco gramas) utilizada por experimento.

Pelos valores apresentados na TABELA 11 constata-se uma boa exatidão para o Cd e para o B, considerando a ordem de grandeza em que constituem a amostra. A Ag, outro elemento de importância na análise de compostos de urânio, também apresentou boa exatidão.

TABELA 10 Precisão do método proposto Desvio padrão e desvio padrão relativo calculados sobre seis amostras de UO_2 processadas em paralelo

| Elemento | Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ U) | Desvio padrão (s) | Desvio padrão relativo (%) |
|----------|---|-------------------------|-------------------------------------|
| Cd | 0,57 | 0,01 | 1,8 |
| Cu | 4,5 | 0,1 | 2,2 |
| Al | 11,1 | 0,1 | 0,9 |
| Mn | 2,90 | 0,03 | 1,0 |
| Ni | 12,8 | 0,1 | 0,8 |
| Cr | 11,7 | 0,1 | 0,9 |
| Ca | 19,5 | 0,1 | 0,5 |
| V | 2,70 | 0,02 | 0,7 |
| B | 0,64 | 0,06 | 9,4 |
| Mo | 2,83 | 0,03 | 1,1 |
| Zn | 5,00 | 0,04 | 0,8 |
| Ba | 5,0 | 0,1 | 2,0 |
| Co | 4,9 | 0,1 | 2,0 |
| Mg | 5,0 | 0,1 | 2,0 |
| Pb | 5,0 | 0,1 | 2,0 |

TABELA 11 : Exatidão do método proposto Análise dos materiais de referência certificados de U_3O_8 95-2 e 95-5 (NBL) Erro relativo calculado sobre uma única amostra submetida ao procedimento proposto

| Elemento | 95-2(a) ($\mu g g^{-1} U$) | Obtido | Erro relativo (%) | 95-5(a) ($\mu g g^{-1} U$) | Obtido | Erro relativo (%) |
|----------|---------------------------------|--------|-------------------------|---------------------------------|--------|-------------------------|
| Cd | 2,3 | 2,4 | 4 | 0,3 | 0,24 | 33 |
| Cu | 21 | 20 | 5 | 2 | 2 | 0 |
| Al | 210 | 190 | 10 | 24 | 19 | 21 |
| Mn | 22 | 23 | 5 | 4 | 3 | 25 |
| Ni | 44 | 39 | 11 | 6 | 5 | 17 |
| Cr | 42 | 40 | 5 | 8 | 6 | 25 |
| Ca | 10 | 12 | 20 | 2 | 4 | 100 |
| V | 45 | 43 | 4 | 5 | 4 | 20 |
| B | 2,2 | 2,0 | 9 | 0,3 | 0,5 | 67 |
| Mo | 21 | 20 | 5 | 3 | 2 | 33 |
| Ag | 2,5 | 2,3 | 8 | 0,2 | 0,2 | 0 |
| Mg | 40 | 60 | 50 | 4 | 6 | 50 |
| Co | (b) | 45 | - | (b) | 5 | - |
| Ba | (b) | 0,5 | - | (b) | 0,1 | - |
| Zn | 200 | 200 | 0 | 20 | 20 | 0 |
| Pb | 20 | 24 | 20 | 2 | 3 | 50 |
| Fe | 220 | 237 | 8 | 36 | 29 | 19 |
| Na | 160 | 159 | 1 | 15 | 18 | 20 |
| Li | 10 | 16 | 12 | 1 | 1 | 0 |
| K | 250 | 220 | 12 | 15 | 18 | 28 |
| U | | 0,5(c) | | | 0,6(c) | |

(a) - Valores certificados dos respectivos materiais do NBL

(b) - Não certificado

(c) - Concentração de U, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração

Para uma série de elementos os erros relativos são muito grandes. Os resultados para o Mg apresentaram-se sistematicamente 50 % maiores que os certificados.

Mesmo que parte desses resultados de exatidão estejam destoantes em relação aos estudos de recuperação dos elementos microconstituintes, esses valores são muito significativos e permitem que se procedam as análises com segurança.

COMENTÁRIOS FINAIS

A técnica da distribuição líquido-líquido tem se mostrado muito eficiente na separação quantitativa de diversos elementos. Essa eficiência aliada às excelentes características da espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-AES) permitem que essas técnicas sejam utilizadas de forma associada para aplicação em diversas áreas, principalmente para a determinação de microconstituintes e/ou quando é necessária a eliminação da matriz interferente (espectro complexo).

Ao final dos experimentos realizados neste trabalho, pode-se concluir que a associação foi muito feliz na análise de compostos de urânio.

As interferências devido ao espectro de emissão do urânio puderam ser eliminadas ou minimizadas com a extração somente do urânio da fase aquosa permitindo a determinação dos demais elementos de interesse.

O procedimento permite a determinação de diversos elementos em pequenas concentrações. Pode ser aplicado a diversas matrizes (compostos de urânio) preferencialmente as de maior pureza.

A combinação dessas duas técnicas resultou em um procedimento simples e de fácil aprendizagem minimizando etapas que poderiam acarretar em contaminação

A precisão alcançada é muito boa mesmo em pequenas concentrações. Os resultados para a exatidão também foram bons principalmente levando-se em consideração a ordem de grandeza das concentrações medidas

Assim, este procedimento de determinação de impurezas presentes em teores pequenos nos compostos de urânio é recomendado inclusive para as análises rotineiras desses materiais

PROCEDIMENTO PROPOSTO

O procedimento é dado a seguir :

- 1- Pesar uma massa do composto equivalente a cinco gramas de urânio ,
- 2- Solubilizar, em béquer de Teflon, com HNO_3 1:1 (uma parte de HNO_3 concentrado para cada parte de água bidestilada)
- 3- Após resfriar a solução até a temperatura ambiente, transferir a solução para um balão volumétrico de 50 mL, se possível de material isento de B, adicionar HNO_3 de modo a ter após o acerto do volume uma solução 3 M e, finalmente, completar com água

Notas A- É importante manter sempre constante o tempo e a temperatura de solubilização. Dessa forma a

concentração ácida final será aproximadamente a mesma em todas as amostras solubilizadas

B- Recomenda-se que todas as análises sejam acompanhadas de uma solução em branco Essa solução é constituída de água e HNO_3 nas mesmas quantidades das utilizadas nas amostras e submetida ao mesmo tratamento dado às amostras

4- Preparação da mistura TBP/ CCl_4

4 1- Medir por meio de uma proveta os volumes necessários de TBP e CCl_4 para obter a razão 35/65 (V/V) Esses volumes são levados para um funil de separação de 2 000 mL Agitar

Nota : Como cada amostra requer 160 mL de fase orgânica, além de outros 160 mL para uma amostra em branco, recomenda-se preparar um volume da mistura que permita reparar qualquer perda durante a análise

4 2- A essa mistura adicionar solução de HNO_3 3 M O volume deve corresponder à metade da mistura TBP/ CCl_4 Agitar por dois minutos

4 3- Permitir que as fases se separem e eliminar a fase aquosa

4 4- Repetir outra vez os itens 4 2 e 4 3

4 5- Após a eliminação da fase aquosa do item 4 4, filtrar a fase orgânica em papel de filtro de malha média e recolher em recipiente de vidro escuro Tampar

Nota · A preparação da mistura TBP/ CCl_4 deverá ser realizada momentos antes dos equilíbrios

5- Para um funil de separação de 125 mL, de preferência de material isento de B, transferir a solução do balão volumétrico adicionando-se, em seguida, 40 mL da mistura TBP/ CCl_4 Agitar por dois minutos Em todos os equilíbrios de extração a relação entre a fase orgânica e a fase aquosa sempre será de 50/40 (V/V)

6- Permitir que as fases se separem e recolher a fase

orgânica em um recipiente

- 7- Repetir os itens 5 e 6 mais três vezes
- 8- Lavar o cano de saída do funil de separação com etanol P A para a eliminação de qualquer resíduo de TBP
- 9- A fase aquosa final é transferida para um recipiente que possa ser fechado tomando o cuidado de não permitir que passe também resíduos da fase orgânica
- 10- Nesse ponto a fase aquosa está pronta para a análise no espectrômetro

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela possibilidade de realização deste trabalho

Os autores agradecem à Marilene Morelli Serna, Equiberto Galego, Luiz Carlos de Paula Reino, Alder Sebastião Alves Pereira, Rosa Renata Furini e a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard specification for nuclear grade, sinterable uranium dioxide powder 1992 (ASTM C 753-88) In 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12 01 Nuclear Energy (I)
- 02- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards specification for sintered uranium dioxide pellets. 1992 (ASTM C 776-89) In 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12 01 Nuclear Energy (I)
- 03- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard specification for uranium hexafluoride enriched to less than 5 % ^{235}U 1992 (ASTM C 996-90) In : 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12 01 ; Nuclear Energy (I)
- 04- BALDWIN, W H , HIGGINS, C E , SOLDANO, B A The distribution of monovalent electrolytes between water and tributyl phosphate J Phys Chem , 63 118-123, 1959
- 05- BEAR, B R , EDELSON, M C , GOPALAN, B , FASSEL, V A A preliminary study on the determination of boron and cadmium impurities in uranium oxide and uranium metals by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy In LYON, W F ed Analytical spectroscopy proceedings of the 26th conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct 11-13, 1983 Oak Ridge, 1984 p 187-193 (CONF-831025)

- 06- BURGER, L L Uranium and plutonium extraction by organophosphorus compounds *J Phys Chem*, 62 590-593, 1958
- 07- COLEMAN, C J Analyses of nuclear fuel and high-level waste by inductively coupled plasma-emission spectroscopy In LYON, W F ed *Analytical spectroscopy proceedings of the 26th conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct 11-13, 1983 Oak Ridge, 1984* p 195-199 (CONF-831025)
- 08- DAVIS, Jr, W, KROCHEK, J Activities of tributyl phosphate in tributyl phosphate nitrate-water solutions In *Solvent extraction chemistry proceedings of the conference on held in Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September, 1966 Amsterdam North-Holland, 1967* p 283-295
- 09- FLOYD, M A, MORROW, R W, FARRAR, R B Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy the determination of trace impurities in uranium hexafluoride *Spectrochim Acta*, 38B(1/2) 303-308, 1983
- 10- FURUSAWA, H A *Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) São Paulo, 1993 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)*
- 11- HALOUMA, A A, FARRAR, R B, HESTER, E A, MORROW, R W Determination of trace impurities in uranium matrices by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry In LYON, W F ed *Analytical spectroscopy proceedings of the 26th*

conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct 11-13, 1983 Oak Ridge, 1984 p 201-203 (CONF-831025)

- 12- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Especificação do pó de U_3O_8 para a placa combustível do elemento combustível padrão do reator IEA-R1 São Paulo Jan 1988 (Doc Interno n° R19-IPN-213PR-4EE-01)
- 13- LORDELLO, A R , GOMES, R P , ABRÃO, A
Spectrochemical procedures for analytical control of eighteen general impurities and fourteen rare earth elements in UO_2 pellets and other uranium-base materials *J Nucl Mat* 81:241-247, 1979
- 14- PAULA REINO, L C *Determinação espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio São Paulo, 1980 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)*
- 15- SCHULZ, W W , NAVRATIL, J D , TALBOT, A E *Science and technology of tributyl phosphate Volume 1 : Synthesis properties, reactions and analysis Boca Raton, CRC Press, 1984*
- 16- SCRIBNER, B F , MULLIN, H R *Carrier-Distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials J Res Natl Bur Stand , 37 379-389, 1946*
- 17- SHORT, B W , SPRING, H S , GRANT, R L *Determination of trace impurities in uranium hexafluoride by an inductively coupled argon plasma spectrometer Piketon, USA, Goodyear Atomic Corporation, January, 1983 (GAT-T-3184)*