

BR 17610 FF



**DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES
DE ALUMÍNIO EM URÂNIO**

**Luiz Alberto Gomiero, Marcos Roberto Lopes do Nascimento
e Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 428
CEQ 63**

AGOSTO/1976

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES
DE ALUMÍNIO EM URÂNIO**

**Luiz Alberto Gomiero Marcos Roberto Lopes do Nascimento
e Alcídio Abrão**

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM ABRIL/1976

CONSELHO SUPERIOR

Eng^o Roberto N. Jafet — Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Matins
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Eng^o Mécio Modesto de Costa

SUPERINTENDENTE

Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

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

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

DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES DE ALUMÍNIO EM URÂNIO

Luiz Alberto Gomiero, Marco Roberto Lopes do Nascimento
e Acídio Abrão

RESUMO

Apresenta-se um método rápido e sensível para a separação e determinação espectrofluorimétrica de microquantidades de alumínio em compostos de urânio.

Em solução de carbonato de sódio, a pH 9,5 – 10,0 o íon uranilo forma um complexo aniônico muito estável com o íon carbonato. Nestas condições, o urânio não é extraído por solução de oxina em clorofórmio, o que possibilita a separação do alumínio na forma de tris-oxinato de alumínio (III). Os elementos interferentes são previamente extraídos com clorofórmio, na forma de dietilditiocarbamatos, no mesmo pH de extração do tris-oxinato de alumínio (III).

A sensibilidade do método é de 0,005 $\mu\text{g Al/ml}$ de fase orgânica, com um desvio padrão relativo de 10%

INTRODUÇÃO

O elemento alumínio normalmente encontra-se presente como traços em compostos de urânio. De acordo com as especificações internacionais⁽³⁾, a quantidade desse elemento em urânio nuclearmente puro não deve ser superior a 75 ppm. Conseqüentemente, torna-se necessário um método relativamente sensível para sua determinação em urânio e seus compostos.

Os métodos de análise de microquantidades de alumínio utilizam, em geral, reagentes que favorecem a aplicação de técnicas espectroscópicas. Entre elas, a espectrofluorimetria é a que proporciona melhores sensibilidades em níveis de micro ou submicroquantidades.

Vários reagentes são utilizados para a determinação fluorimétrica de traços de alumínio^(1,3). A oxina (8-hidroxiquinolina ou 8-quinolinol), destaca-se por proporcionar ótima sensibilidade nas determinações fluorimétricas^(2,4,6,7,10), ou espectrofotométricas^(1,5,6,8,9,10,14), além de ser relativamente estável quando em clorofórmio⁽⁸⁾.

Utiliza-se, neste trabalho, a extração do alumínio na solução de carbonato de urânio, com solução de oxina em clorofórmio e posterior determinação fluorimétrica na própria fase orgânica.

PARTE EXPERIMENTAL

INSTRUMENTAÇÃO

Fizeram-se todas as medidas de fluorescência relativa num espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF-2A, equipado com lâmpada de xenônio de 150 watts e um registrador Hitachi, modelo OPD-33. Utilizaram-se celas de quartzo, modelo Hellma 101-QS, de 10,00 mm.

As medidas de pH, utilizou-se um pHmetro Metrohm Herisau, modelo E512

REAGENTES

Dietilditiocarbamato de sódio: Sal p.a., fornecido pela Merck

Para o preparo das soluções, utilizou-se sempre de reagentes grau p.a. e água bidestilada em aparelho de quartzo.

Solução estoque de alumínio: Dissolveram-se 1,7583 g de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ em 50 ml de ácido sulfúrico 5N e levou-se a volume de um litro com água bidestilada. Esta solução contém $100\mu g Al/ml$.

Solução de carbonato de sódio: Utilizou-se solução 1M, com pH ajustado para aproximadamente 9,7 com ácido clorídrico 1.1 e purificada por duas extrações com solução 1% (m/v) de oxina em clorofórmio, seguidas de sucessivas lavagens com o solvente puro até que este se apresentasse incolor.

Solução de oxina: Solução 1% (m/v) em clorofórmio

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO

Excitação e emissão fluorescentes: Os estudos preliminares mostraram que o complexo tris-oxinato de alumínio(III) apresenta máximos de excitação e emissão fluorescentes em 396 e 504 nm, respectivamente.

pH da fase aquosa e complexação do íon UO_2^{2+} com carbonato: De acordo com Gentry e Sherrington⁽⁵⁾, o íon é completamente extraído por solução 1% (m/v) de oxina em clorofórmio nos intervalos de pH de 4,8 – 6,7 e 8,2 – 11,5. Na faixa de pH de 6,7 – 8,2 a extração é incompleta devido à rápida formação do hidróxido de alumínio, antes que o íon Al^{3+} possa ser complexado pela oxina⁽¹⁴⁾. Desde que o íon urânio é extraído pela oxina no mesmo intervalo de extração do alumínio, utilizou-se carbonato de sódio na fase aquosa para formar, com o íon UO_2^{2+} , um complexo relativamente estável, não extraído pela oxina. Assim durante o desenvolvimento deste trabalho, procurou-se manter o pH da fase aquosa entre 9,5 e 10,0, usando-se carbonato de sódio.

Efeito da concentração de oxina: A figura 1 mostra a variação da intensidade relativa de fluorescência (IRF) em função da concentração de oxina para uma massa fixa de alumínio ($50\mu g$), em solução de Na_2CO_3 , pH 9,5 – 10,0, e apenas uma extração, com relação (FO/FA) = 1. O gráfico demonstra que, para concentrações de oxina superiores a 0,5%, a extração é completa. Desta forma, optou-se pelo uso de solução do reagente de concentração 1%.

Relação fase orgânica/fase aquosa (FO/FA): Para um volume constante de FO (10 ml) variou-se a FA desde 5 até 30 ml, não se observando alterações significativas nos valores de IRF. Neste trabalho usou-se sempre a relação FO/FA igual a 1, sendo que pequenas variações dessa relação não influem na determinação.

Tempo de extração: Após 1 minuto, não houve qualquer alteração nos valores de IRF.

Interferências: De acordo com Stary⁽¹²⁾, a oxina reage com pelo menos 50 metais. A tabela I mostra o estudo de interferências na determinação de alumínio, para as condições experimentais estabelecidas neste trabalho.

Os elementos interferentes Fe, Cu, Ni, Zn, Mn, Co, Pb, Bi, In, Ga e Pd, normalmente encontram-se presentes em compostos de urânio. Para eliminar as interferências de Co, Ni, Zn, Cu, Fe e Pd, Ashbrook⁽¹⁾ sugere uma extração prévia com solução de 8-Hidroxiquinaldina. Manganês permanece na fase aquosa, devendo ser separado pela adição de dietilditiocarbamato de dietilamônio e extração com clorofórmio. Entretanto, essa última extração também é efetiva para a remoção dos demais íons^(6,12), não sendo necessário extrações prévias ou mascaramento com outros reagentes.

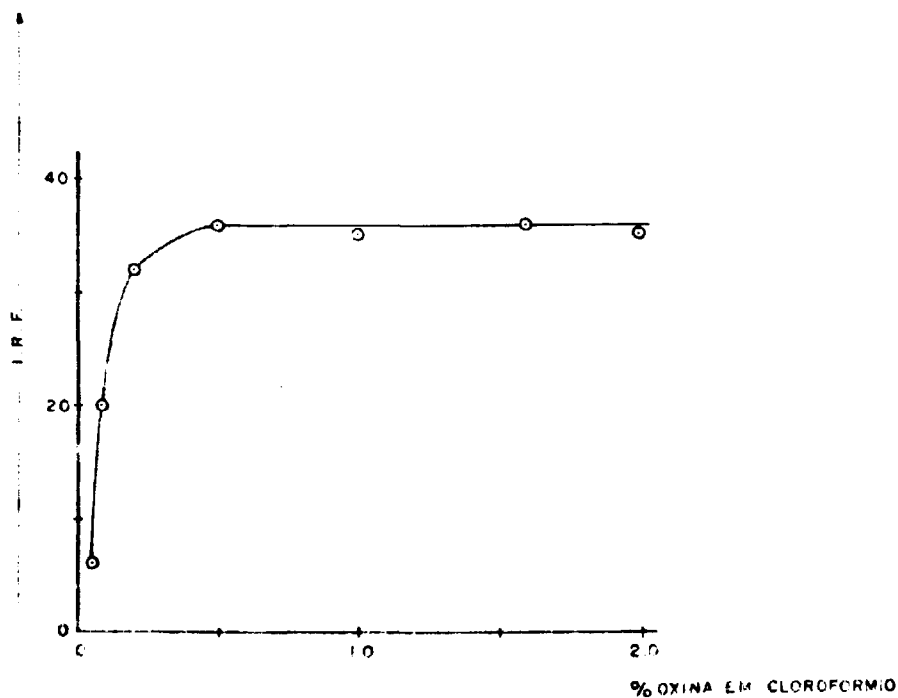


Figura 1 – Variação da IRF em função da concentração de oxina na fase orgânica. Extração de 50 μg Al em solução Na_2CO_3 1M, pH 9,5–10,0. Relação de fases (FO/FA) = 1 – uma só extração.

Tabela I

Efeito de vários íons na determinação espectrofluorimétrica de 1 μg de alumínio pelo método aqui proposto.

Interferente adicionado	Massa (μg) dos interferentes adicionados		
	100	10	1
Alumínio encontrado (μg)			
Fe-III	0,4	0,9	1,0
Cu-II	0,4	0,8	1,0
Ni-II	0,3	0,6	0,9
Zn-II	1,7	1,0	1,0
Mn-II	0,1	0,7	0,9
Co-II	0,3	0,8	1,0
Pb-II	0,6	1,0	1,0
Hg-II	1,0	1,0	1,0
Bi-III	0,3	0,8	0,9
In-III	1,7	1,1	1,0
Ga-III	1,6	1,1	1,0
Ag-I	1,0	1,0	1,0
Tl-III	1,0	1,0	1,0
Pd-II	2,1	1,2	1,0
La-III	1,0	1,0	1,0
Sc-III	1,0	1,0	1,0
Cd-II	1,0	1,0	1,0
Gd-III	1,0	1,0	1,0
Th-IV	1,0	1,0	1,0
Eu-III	1,0	1,0	1,0

Comprovou-se este fato fazendo-se a análise, pelo método da adição padrão, de uma amostra sintética composta de 1 μg de Al e 100 μg de cada um dos elementos: Co, Bi, In, Ga, Zn, Pd, Fe, Cu, Ni, Mn, e Pb. Pela adição de 0,1 g de dietilditiocarbamato de sódio à fase aquosa, os elementos interferentes foram complexados e separados por sucessivas extrações com clorofórmio até que a fase orgânica se apresentasse incolor. Em seguida, extraiu-se o alumínio com 10,0 ml da solução de oxina em clorofórmio e fez-se a análise na própria fase orgânica, encontrando-se 1,1 μg de alumínio.

Curva de calibração: As curvas de calibração obtidas com soluções puras de alumínio são lineares no intervalo de concentração de 0,02 a 1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de FO. O limite de detecção é de 0,005 μg Al/ml de FO.

Para determinação de 0,1 μg Al/ml de FO, partindo-se de soluções puras, encontrou-se um desvio padrão relativo de 5%. Na recuperação de 1 μg de alumínio de 200 mg de urânio (10 ml de solução 20 g U/l), encontrou-se um desvio padrão relativo de aproximadamente 10%.

Procedimento: Prepara-se um volume conveniente de solução de urânio de concentração de 200 g/l, dissolvendo-se o diuranato de amônio (DUAN) ou o óxido UO_3 , em ácido clorídrico concentrado, aquecendo-se até secar e solubilizando-se o resíduo com água. Em funil de separação de 60 ml adicionam-se 9,0 ml da solução de carbonato de sódio, 1,0 ml da amostra (urânio) e 0,1 g de dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC). Em seguida, extrai-se com porções de 10 ml de clorofórmio até que o extrato se apresente incolor. Adicionam-se, então, 10,0 ml da solução de oxina à fase aquosa resultante e agita-se por um minuto. Separadas as fases, faz-se a leitura do extrato contra a solução de referência obtida por tratamento semelhante de uma solução de urânio, previamente purificado com solução de oxina. Para as leituras utilizam-se comprimentos de onda de excitação e de emissão, respectivamente iguais a 396 e 504 nm.

Resultados: Apresentam-se, na tabela II, os resultados da determinação de alumínio em diuranatos de amônio (DUAN), obtidos na Usina Piloto de Purificação de Urânio. Nessas análises aplicou-se o método da adição padrão.

Tabela II

Resultados da determinação de Al em diuranato de amônio

DUAN nº	Al/U (ppm)*
46	6,5
56	1,1
68	2,3

* Média de 3 determinações.

ABSTRACT

This paper describes a rapid and sensitive method for the separation and spectrofluorimetric determination of aluminum in uranium compounds.

In sodium carbonate solution at pH 9.5-10.0, the uranyl ion forms a very stable anionic complex with the carbonate ion. In these conditions, uranium is not extracted by a chloroform oxine solution, while aluminum is isolated as

the tris(oxinate)aluminum(III) form. The interferences are previously extracted with chloroform as diethyldithiocarbamates in the same tris(oxinate)aluminum(III) pH extraction.

The sensitivity is 0.005 $\mu\text{g Al/ml}$ of organic phase and the relative standard deviation is 10%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASHBROOK, A W & RITCEY, G M Spectrophotometric determination of aluminum in uranium metal and its compounds. *Can J Chem* Ottawa, 39(5):1109-12, 1961
2. COLLAT, J W. & ROGERS, L B Fluorimetric determinations of aluminum and gallium in mixtures of their oxinates. *Analyt. Chem* Easton, Pa., 27(6):961-5, 1955.
3. CORDFUNKE, E H P. *The chemistry of uranium* Amsterdam, Elsevier 1969.
4. FIOLETOVA, A. E. Determination of small amounts of aluminum in uranium by a luminescent method. *J analyt. Chem USSR*, New York [Engl. Transl. of *Zh. analit. Khim.*, Moskva], 17(3):305-7, 1962.
5. GENTRY, C. H. R. & SHERRINGTON, L. G. Extraction and photometric estimation of some metals with 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, Lond., 75(1):17-21, 1950.
6. GOLDSTEIN, G. ; MANNING, D L. & MENIS, O Determination of aluminum in thorium oxide and a separation scheme for interfering ions *Talanta* Oxford, 2:52-60, 1959.
7. GOON, E ; PETLEY, J E ; McMULLEN, W. H. & WIBERLEY, S. E. Fluorometric determination of aluminum: use of 8-quinolinol. *Analyt Chem*, Easton, Pa., 25(4):608-10, 1953.
8. LINNELL, R H. & RAAB F H Colorimetric determination of aluminum 8-quinolinolate in chloroform. *Analyt Chem*, Easton, Pa., 33(1):154-5, 1961
9. MARGERUM, D W ; SPRAIN, W. & BANKS, C V Spectrophotometric determination of aluminum in thorium: extraction of aluminum with 8-quinolinol in chloroform. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25(2):249-52, 1953
10. NOLL, C. A.; & STEFANELLI, L J Fluorometric and spectrophotometric determination of aluminum in industrial water *Analyt Chem*, Easton, Pa., 35(12):1914-6, 1963.
11. SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals* 3 ed New York, Interscience, 1959.
12. STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates* Oxford, Pergamon, 1964
13. WHITE, C. E. & ARGAUER, R J *Fluorescence analysis: a practical approach* New York, M. Dekker, 1970 p. 77-9.
14. WIBERLEY, S. E. & BASSETT, L G Colorimetric determination of aluminium in steel: use of 8-hydroxyquinoline. *Analyt Chem*, Easton, Pa., 21(5):609-12, 1949.

