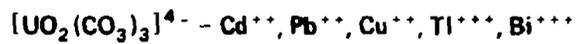




BR7701220

**USO DA POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA PARA A DETERMINAÇÃO  
DIRETA DE METAIS EM URÂNIO. ESTUDO DO SISTEMA**



**Liz Antonio Oliveira Bueno e Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 429  
CEQ 64**

**AGOSTO/1976**

**USO DA POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA PARA A DETERMINAÇÃO  
DIRETA DE METAIS EM URÂNIO. ESTUDO DO SISTEMA**



Luiz Antonio Oliveira Bueno e Alcídio Abrão

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
(CEQ)**

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

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM FEVEREIRO/1976**

#### **CONSELHO SUPERIOR**

**Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet — Presidente**  
**Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente**  
**Prof. Dr. José Augusto Matins**  
**Dr. Ivano Humbert Marchesi**  
**Eng<sup>o</sup> Halcio Modesto da Costa**

#### **SUPERINTENDENTE**

**Prof. 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.

# USO DA POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS EM URÂNIO. ESTUDO DO SISTEMA



Luiz Antonio Oliveira Bueno e Alcídio Abrão

## RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um método eletroanalítico de pré-concentração e análise dos elementos Cd, Pb, Tl, Bi e Cu, presentes como impurezas nos sais de urânio.

Utilizou-se a técnica de polarografia de dissolução anódica, usando-se como eletrodo de trabalho o de mercúrio de gota pendente.

A interferência do próprio urânio na determinação desses elementos foi eliminada por meio da alteração do seu potencial de redução para  $-1,0\text{V}$  X eletrodo Ag/AgCl, possibilitando desta forma a análise dos elementos que se reduzem a potenciais mais positivos.

Isso foi possível pela adição suficiente de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à solução de cloreto de urânio (4 íons carbonato para 1 íon urânio), de modo a formar o ânion complexo urânio tricarbonato  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

O eletrólito suporte foi o próprio complexo em  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1 M

A concentração final em urânio variou de 2 a 5g/l. Os limites de detecção para os elementos estudados variaram de 0,08 a 1,27 ppm ( $\mu\text{g}$  elemento/gU)

Verificou-se ser esta técnica muito conveniente por sua alta sensibilidade e por permitir a determinação daqueles elementos diretamente na solução de urânio, dispensando qualquer separação química prévia.

## INTRODUÇÃO

Em virtude da crescente aplicação da energia nuclear para fins pacíficos, torna-se necessário cada vez mais o aperfeiçoamento de métodos de separação, concentração e determinação de elementos traços contidos no urânio e outros materiais de interesse nuclear.

Dessa forma, é de primordial importância o controle das impurezas existentes no urânio utilizado para a fabricação do combustível nuclear, especialmente as que possuem elevada seção de choque para absorção de nêutrons térmicos.

Este trabalho é uma contribuição para o controle de algumas impurezas presentes no diurionato de amônio (DUA) produzido pela usina piloto de purificação de urânio da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) de São Paulo.

Para isso, utilizou-se a técnica de polarografia de dissolução anódica, que consiste em concentrar, por meio de uma eletrólise preliminar, o elemento sobre um eletrodo, e a seguir redissolvê-lo eletroliticamente. Pela medida da corrente de dissolução anódica faz-se, então, a determinação quantitativa desse elemento.

Neste trabalho estudou-se o uso do carbonato de potássio como agente complexante para o urânio, possibilitando desta forma a determinação direta dos metais cádmio, chumbo, tálio, bismuto e cobre, presentes ao nível de traços nos sais e óxidos de urânio nuclearmente puros. Escolheu-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP). Mediram-se os potenciais contra um eletrodo de Ag/AgCl.

## MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE Cd, Pb, Tl, Bi e Cu EM URÂNIO

A determinação direta de elementos metálicos em solução contendo urânio, sem que haja necessidade de uma separação prévia da matriz (urânio), tem requerido atenção especial, dada a vantagem que apresenta de diminuir o risco de perda de material em consequência de um menor número de vezes que ele é manipulado<sup>(4,8,14)</sup>. Porém, quando suas concentrações são muito baixas, é difícil analisá-las na presença do urânio, posto que este elemento interfere sensivelmente nas medidas.

Nestes casos, geralmente, a abordagem do problema é feita pela opção de um método de separação prévia da matriz (urânio) ou dos elementos traços, com posterior concentração e determinação dos elementos de interesse por uma das diversas técnicas instrumentais.

Os métodos mais comumente utilizados na separação desses elementos da matriz urânio são: precipitação<sup>(1,40)</sup>, extração por solventes<sup>(2,13,16,25,28,38,39)</sup> e resina de troca iônica<sup>(6,11,15,30)</sup>.

## ESCOLHA DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO

KEMULA e outros<sup>(21)</sup> apresentam um método de determinação direta de Cd, Pb e Cu no urânio. Este método baseia-se na adição de agentes complexantes para alterar o potencial de redução do urânio, podendo dessa maneira analisá-los sem sua interferência. O eletrólito suporte utilizado é o próprio complexo formado entre o urânio e o agente complexante, como também o excesso de carbonato, neste caso o próprio agente complexante para o urânio.

Para a análise de Cd, Pb, Tl, Bi e Cu utilizou-se a técnica de polarografia de dissolução anódica, também chamada de polarografia inversa, tendo como eletrodo de trabalho o de mercúrio de gota pendente e como eletrodo de referência o de Ag/AgCl.

A escolha desse método para aplicação no presente trabalho deve-se à sua simplicidade, número reduzido de fases desde a complexação até a determinação, diminuindo, portanto, o tempo gasto na análise; à sua grande sensibilidade e também ao fato de a concentração do elemento se dar apenas pela aplicação de uma força eletromotriz. De um modo geral, a técnica permite a determinação de íons que se reduzem ao estado elementar numa região de potencial aplicado antes de a redução do próprio urânio acontecer.

## ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos sobre métodos eletroanalíticos tem sido preferencialmente dirigida ao aumento de sensibilidade de suas várias técnicas. Em nenhum caso, entretanto, pode este aumento ser considerado indefinidamente, visto que, na análise de uma solução extremamente diluída, a corrente residual pode ser razoavelmente maior do que a corrente analítica a ser medida.

Estudou-se, então, o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, nos quais a corrente de difusão dos íons seria aumentada eliminando-se a possibilidade de um aumento simultâneo da corrente residual, aumentando, desta forma a sensibilidade e o limite de detecção. O melhor caminho encontrado foi por meio da análise de dissolução anódica<sup>(12,18,20,27,29,34,36)</sup>.

Esta técnica consiste em concentrar o elemento a ser determinado sobre o eletrodo indicador, por

meio de uma eletrolise preliminar<sup>(14,17,24,26,31,37)</sup> O elemento depositado é, a seguir, eletroliticamente redissolvido, podendo a análise ser realizada por um dos vários métodos eletroquímicos conhecidos. A aplicação analítica mais importante refere-se à técnica de voltametria com variação linear de potencial, para análise dos amálgamas<sup>(10,19,22,32)</sup>.

Depois de terminar o período de pré-eletrólise, interrompe-se a agitação e deixa-se a solução repousar; usualmente 30 segundos são suficientes. Então, o potencial é aplicado em direção de valores anódicos. Obtém-se, desta forma, um pico característico da curva  $i \times V$ , sendo a altura deste pico referente à corrente de dissolução anódica e proporcional à concentração do elemento na solução.

REINMUTH<sup>(33)</sup> obteve uma equação que traduz a curva  $i \times V$ :

$$i = nFAC_{\text{amal}} \sqrt{aD} \psi(E) - nFADC_{\text{amal}} (1/\tau_0) \phi(E)$$

onde:

- $i$  = corrente anódica
- $n$  = número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo
- $A$  = área do eletrodo
- $C_{\text{amal}}$  = concentração do metal no EMGP
- $D$  = coeficiente de difusão
- $r_0$  = raio do eletrodo
- $a$  =  $nFv/RT$
- $v$  = velocidade de voltagem medida
- $R, T$  e  $F$  = significados usuais
- $\psi(E)$  e  $\phi(E)$  são funções de potencial

A figura 1 mostra uma curva típica de dissolução anódica<sup>(10)</sup> para uma solução  $10^{-8}$  M Cd, depois de 15 minutos de eletrólise. As curvas de correntes residuais catódica e anódica são mostradas neste gráfico. Sob as condições encontradas na figura 1, o pico da corrente catódica para uma análise convencional, usando-se voltametria com variação linear de potencial, seria cerca de  $1,5 \times 10^{-8}$   $\mu$ A, inteiramente mascarado pela corrente residual. Isto é um exemplo notável de como a pré-eletrólise concentra o elemento de interesse da amostra, produzindo correntes altamente significativas sob condições nas quais a corrente residual não é aumentada.

## LIMITE DE DETECÇÃO

Dependendo do elemento a ser determinado, pode-se chegar a  $10^{-12}$  M. Essa detectabilidade não é limitada pela possibilidade de se registrar em pequenas correntes, mas principalmente pelo nível de impurezas dos reagentes.

Esse método pode ser usado somente nos casos em que o íon a ser determinado é reduzido ao estado zerovalente e forme amálgama. Sob alguns aspectos, essa limitação pode ser encarada como uma vantagem, pois ela aumenta a seletividade.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1 – EQUIPAMENTO

#### POLARÓGRAFO:

Utilizou-se o polarógrafo Metrohm Polarecord modelo E-261R

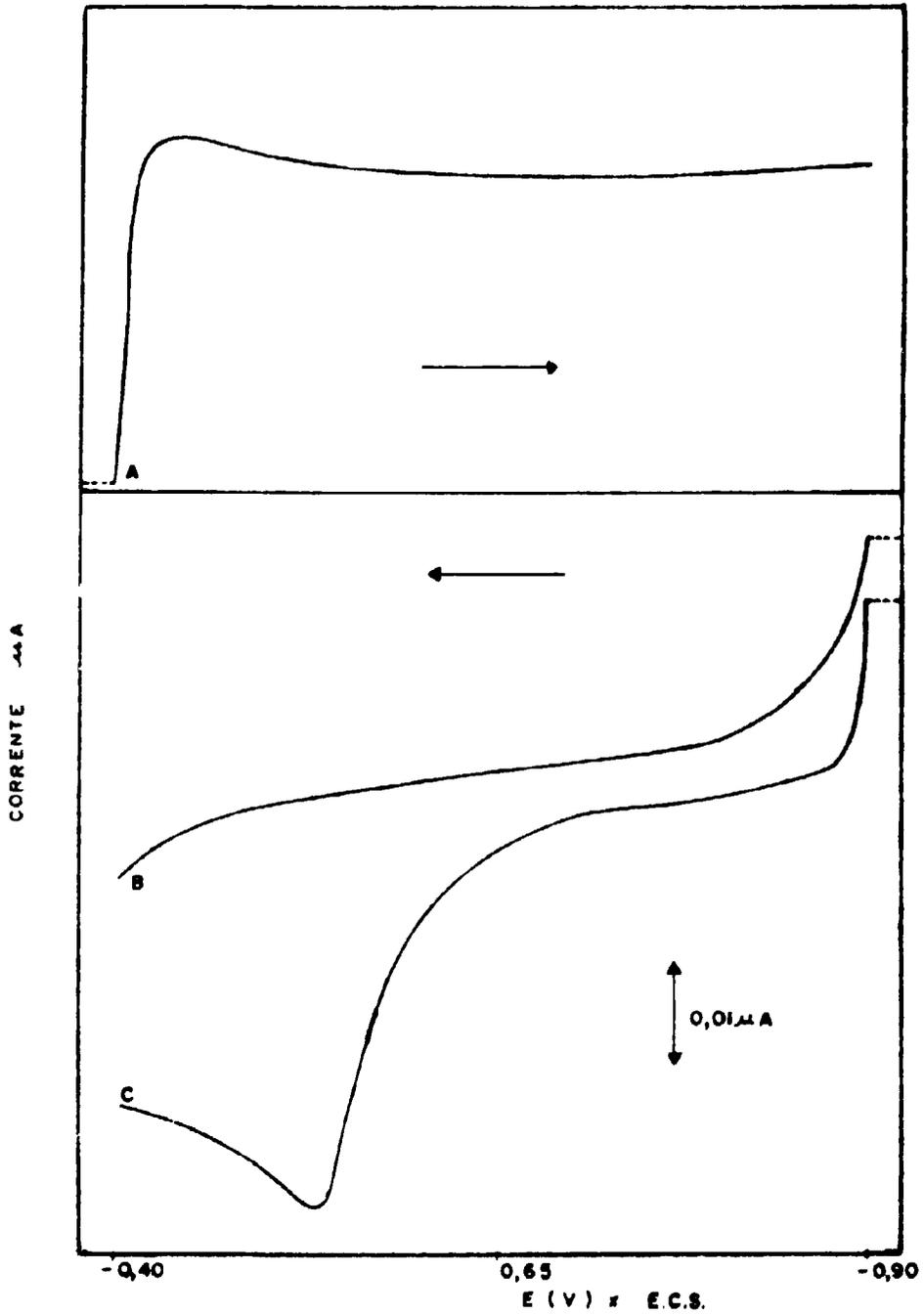


Figura 1 — Curva corrente voltagem para dissolução anódica de solução  $10^{-8}$  M Cd em KCl 0,1M

A — corrente residual catódica

B — corrente residual anódica depois de 15 minutos de eletrólise.

C — Curva de dissolução anódica para solução  $10^{-8}$  M Cd depois de 15 minutos de eletrólise

### **CÉLULA ELETROLÍTICA:**

Utilizou-se a célula eletrolítica Metrohm modelo 10 EA 875-20, vista na figura 2. É constituída de um compartimento interno, onde é colocada a solução eletrolítica, revestido por uma camisa onde circula água para manter constante a temperatura da solução. A parte superior da célula é fechada por uma tampa com cinco crifícios para a introdução de eletrodos, entrada e saída de gás e admissão de soluções.

Como eletrodo de referência utilizou-se um de Ag/AgCl, Modelo EA 419 da Metrohm.

Utilizou-se como eletrodo de trabalho o de mercúrio de gota pendente (EMGP), também chamado microalimentador de mercúrio, modelo E-410 da Metrohm (figura 3)

O agitador magnético foi o E-405 da Metrohm.

### **BANHO TERMOSTATIZADO:**

Para conservar constante a temperatura da solução, manteve-se a água que passa pela camisa da célula à temperatura de  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ . por meio de um banho termostatizado da Bronwill Scientific Division, Will Corp. Rochester, N Y, de 115 V, 60 ciclos

## **2 – REAGENTES**

Todos os reagentes utilizados foram P. A.

### **NITROGÊNIO**

Purificou-se o nitrogênio usado na desaeração das soluções na célula por passagem numa solução de cloreto de Cr-III em contato com amalgama de zinco 2%<sup>(3)</sup>, para a retenção do oxigênio nele contido.

### **ÁGUA**

A água utilizada na preparação de todas as soluções envolvidas na parte experimental deste trabalho foi desionizada e depois bidestilada em destilador de quartzo

### **URÂNIO**

Utilizaram-se como padrões de urânio puro  $\text{U}_3\text{O}_8$  espectrográfico (Johnson, Matthey & Co. Limited, London) e soluções de cloreto de urânio nuclearmente puro, que sofreram um tratamento específico para eliminar traços dos elementos metálicos como Cd, Zn, Pb, Ag e Bi<sup>(16)</sup>

Dissolveu-se o  $\text{U}_3\text{O}_8$  em  $\text{HNO}_3$  concentrado, transformando-o em cloreto de urânio; tratou-se a solução várias vezes com HCl concentrado e levando-se quase à secura para eliminar íons nitrato. Levou-se ao volume desejado adicionando-se HCl e água, de maneira que a concentração final em HCl fosse aproximadamente 0,5 M

### **PURIFICAÇÃO DO CARBONATO DE POTASSIO**

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a determinação de Pb, Cd e Tl pela técnica polarográfica de dissolução anódica. Nos casos em que a eletrólise era feita na presença de carbonato (usado

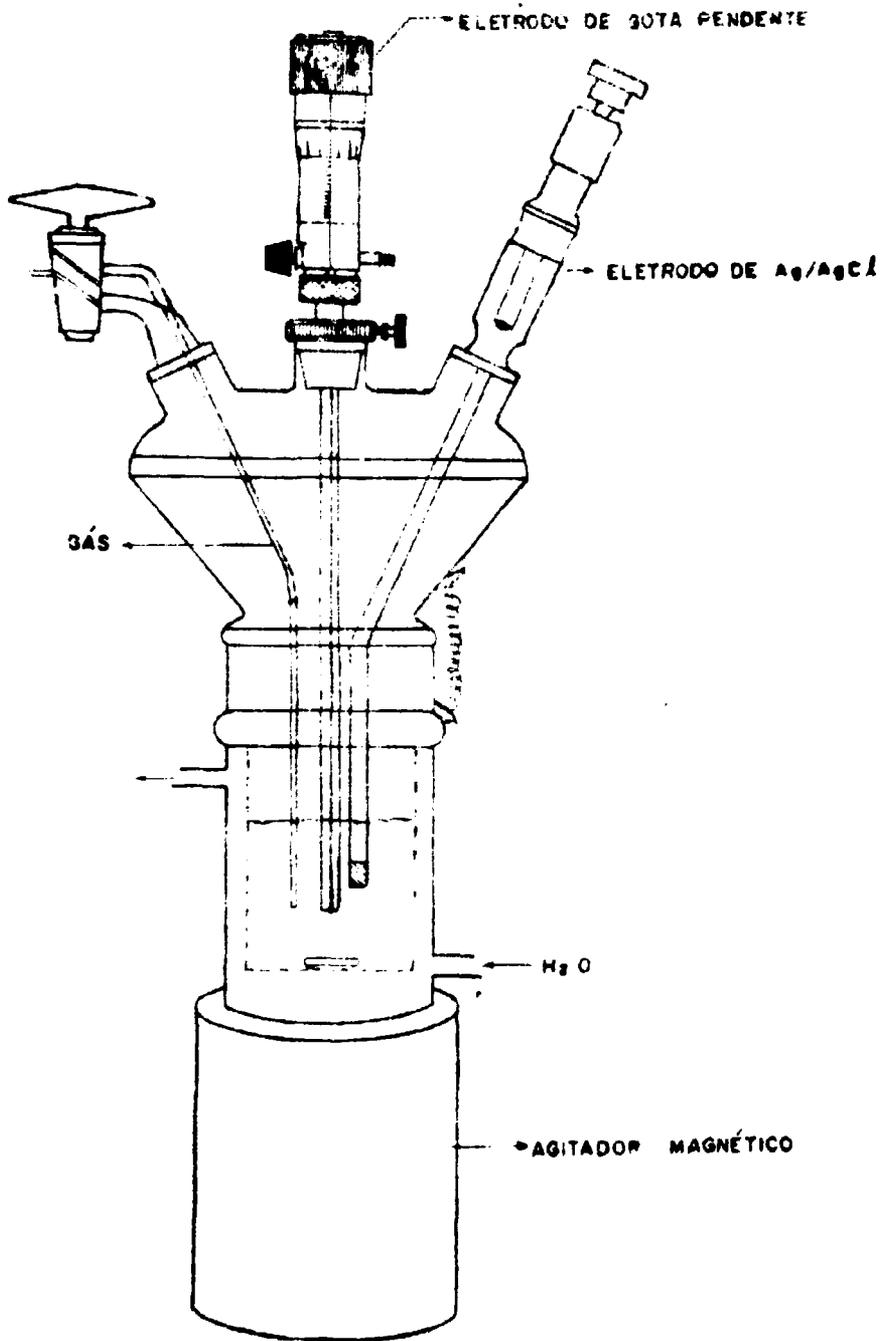


Figura 2 -- Célula Eletrolítica

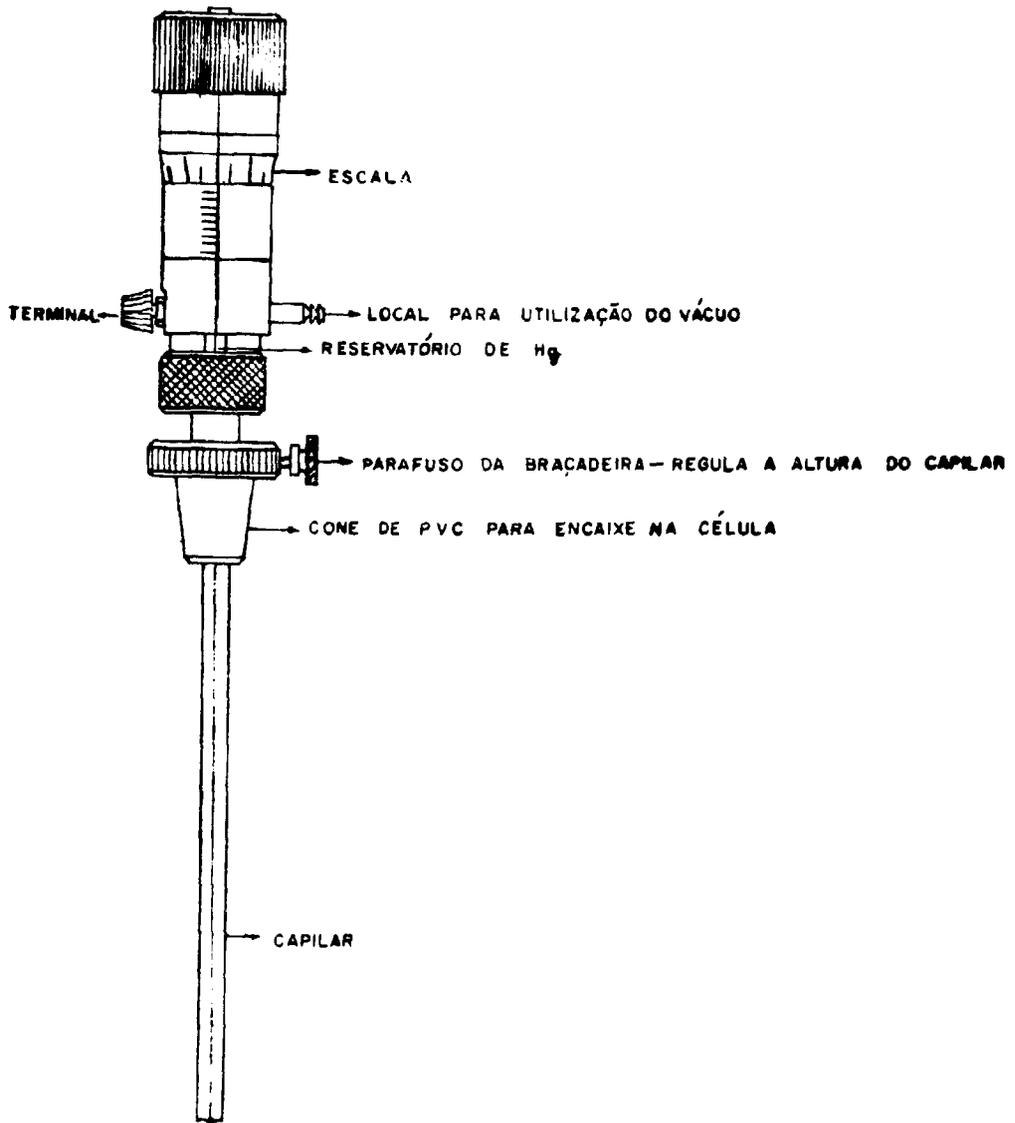


Figura 3 - Eletrodo de gota pendente (microalimentador de Hg)

como complexante para solubilizar o urânio), não foi possível obter um carbonato de potássio que contivesse chumbo (principal interferente nas análises de Cd e Tl) numa concentração suficientemente baixa. Esta técnica tão sensível exigiu uma purificação prévia do carbonato. Os elementos traços interferentes foram coprecipitados com hidroxycarbonato de Fe-III

A 200 ml de uma solução quente de  $K_2CO_3$  2 M adicionaram-se 10 mg de  $FeCl_3$ , sob agitação, até formação do precipitado de Fe-III. A seguir, filtrou-se e repetiu-se a operação. Analisou-se a solução de  $K_2CO_3$  pela técnica de polarografia de dissolução anódica, verificando-se que aproximadamente 38% do chumbo contido no carbonato foram removidos. Essa remoção foi suficiente para diminuir muito a forte interferência apresentada pelo chumbo, permitindo a utilização de solução de  $K_2CO_3$  obtida, até os limites de detecção aqui estudados.

## DETERMINAÇÃO DIRETA DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SAIS DE URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

### 1 – ESCOLHA DO ELETRÓLITO SUPORTE

Sabendo-se que o íon  $UO_2^{2+}$  é reduzido em um eletrodo de gota pendente a  $-0.1$  V (vs.ECS) na ausência de um eletrólito suporte, KEMULA e outros<sup>(21)</sup> fizeram experimentos para concentrar e determinar impurezas por meio da corrente de redução catódica desse íon. Devido ao fluxo de líquido em volta do eletrodo, foi impossível obter corrente constante e reprodutível. Logo, uma escolha de um eletrólito suporte conveniente eliminaria a reação de eletrodo do urânio, ou mudaria seu potencial de redução para valor mais negativo do que o potencial de redução das impurezas.

Um dos fatores negativos em análise de elementos traços consiste na introdução de impurezas contidas nos reagentes utilizados

Na escolha do eletrólito suporte isto deve ser levado em consideração. É conveniente, na análise de impurezas contidas no urânio, a utilização de uma solução de sal de urânio como o próprio eletrólito suporte, não havendo desse modo, necessidade de introduzir outros reagentes.

Não se conhece eletrólito suporte ou agentes complexantes em que o urânio (VI) não seja reduzido no eletrodo de Hg. Alguns deles alteram o potencial de redução em direção a valores negativos, sendo assim possível analisar impurezas que se reduzem em potenciais mais positivos

Os valores do  $E$   $1/2 \times ECS$ , para o íon urânio, são dados no trabalho de RODDEN<sup>(35)</sup>, mas sua precisão não é boa em virtude de em alguns casos somente uma medida ter sido feita. Valores mais precisos encontram-se em BRÉDA<sup>(7)</sup> e BAUMGARTEN<sup>(5)</sup>. Para nossos experimentos não é necessário o valor do  $E$   $1/2$ , mas sim do potencial de redução do urânio (VI)

KEMULA e outros<sup>(21)</sup> fizeram um estudo sobre a redução do  $UO_2^{2+}$  em vários eletrólitos suportes, tendo sempre em vista que os valores desses potenciais eram os mais negativos possíveis. Chegaram à conclusão que os agentes complexantes mais convenientes eram a solução de carbonato ou o bicarbonato.

Dependendo da razão de íons carbonato/íons urânio vários complexos podem ser formados, sendo que BULLWINKEL<sup>(19)</sup> e McCLAIN<sup>(23)</sup> citam como os mais importantes os complexos dicarbonato de urânio ( $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ ) e tricarbonato de urânio ( $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ )

KEMULA e outros<sup>(21)</sup>, estudando uma melhor concentração de carbonato, concluíram que os complexos com menos de três grupos carbonatos são reduzidos a potencial mais positivo, o que é menos conveniente sob o ponto de vista analítico, pois o número de elementos determináveis seria diminuído.

McCLAIN e outros<sup>(23)</sup> mostraram que o complexo tricarbonato é estável em solução, quando a

razão de íon carbonato/íons uranilo excede 3. Outro fator que contribui para a mudança a um potencial de redução mais positivo do tricarbonato de uranilo complexo são as grandes concentrações de íon uranilo e de carbonato. A redução do complexo  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  é irreversível, sendo o produto da redução oxidado a um potencial mais positivo<sup>(21)</sup>

## PROCEDIMENTO

### 1 – COMPLEXAÇÃO DO URÂNIO (VI) E SEPARAÇÃO DOS METAIS

À solução de cloreto de uranilo de concentração variando de 2 a 5 g/l, adicionou-se  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1 M até neutralização. A seguir, lentamente e sob agitação, adicionou-se solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1 M na proporção de 4 íons carbonato para 1 íon uranilo, tendo-se assim certeza da formação do tricarbonato complexo de uranilo.

A redução deste complexo, nesta concentração, se dá em  $-1,0$  V (vs ECS), podendo desta maneira ser analisados os elementos estudados neste trabalho, sem nenhuma interferência do urânio. Portanto, eles são removidos da solução de U(VI) e depositados como amálgama no eletrodo de mercúrio de gota pendente.

### 2 – CONDIÇÕES PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS NA PRESENÇA DE URÂNIO

As condições em que se realizou este trabalho são as seguintes.

Temperatura:  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$

Intervalo de potencial:  $-1,0$  V a  $0,0$  V vs Ag/AgCl

Potencial de pre eletrolise: de acordo com o elemento em estudo

Volume da solução original: 10 ml

Tamanho da gota de mercúrio: uma divisão na escala do microalimentador, que corresponde a 0,52 mm de diâmetro e  $0,86 \pm 0,03$  mm<sup>2</sup> de área superficial

Velocidade de variação de potencial: 1 volt/minuto

Estabeleceu-se a sensibilidade (S) bem como o tempo de pre-eletrolise (t) de acordo com a concentração do elemento em estudo

Interrupção da agitação: 30 segundos

O eletrólito suporte utilizado foi sempre  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  em  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1 M

Manteve-se a concentração de cloreto de uranilo entre 2 a 5 g/l

## RESULTADOS

### 1 – LIMITE DE DETECÇÃO

Embora se tenha conseguido melhorar as condições de trabalho por meio da purificação prévia do agente complexante  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , e usando reagentes de alta pureza (água, ácidos), as impurezas restantes (ao nível de traços), principalmente no carbonato de potássio, impediram de alcançar um maior limite de detecção. Algumas dessas impurezas eram os próprios elementos metálicos estudados.

Um outro fator a ser considerado foi a interferência mútua entre os vários elementos estudados e que abordaremos mais adiante. Os limites de detecção dos elementos estudados (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu), bem como as condições de trabalho, encontram-se na tabela I.

Tabela I

Condições Experimentais para a Determinação Direta de Cd, Pb, Tl, Bi, e Cu em Solução de  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , por Polarografia de Dissolução Anódica.

Elemento	Sensibilidade (escala) A/mm	Tempo pré- eletrolise (MIN)	Potencial pré- eletrolise (V) x Ag/agCl	Limite detecção		
				(mg/l)	(M)	Metal/U ( $\mu$ g/g)
Cd	$2 \times 10^{-9}$	45	-0,8	0,000562	$5,00 \times 10^{-9}$	0,14
Pb	$1 \times 10^{-9}$	60	-0,8	0,000414	$2,00 \times 10^{-9}$	0,10
Tl	$2 \times 10^{-9}$	30	-0,7	0,00405	$2,00 \times 10^{-8}$	0,98
Bi	$1 \times 10^{-9}$	20	-0,5	0,00522	$2,50 \times 10^{-8}$	1,27
Cu	$1 \times 10^{-9}$	35	-0,5	0,000328	$5,00 \times 10^{-9}$	0,08

Velocidade de variação de potencial: 1 volt/minuto.

Eletrolito suporte:  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  em  $K_2CO_3$  0,1M; 4,116  $\mu$ g/l.

## 2 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na tabela II encontram-se os dados referentes às curvas de calibração obtidas para cádmio, chumbo, talio, bismuto e cobre em soluções de urânio (VI), em meio carbonato de potássio, cuja concentração foi escolhida adequadamente, de modo a garantir a formação do complexo tricarbonato de urânio. Essas curvas foram traçadas em concentrações que variaram de  $1 \times 10^{-5}$  M a  $2 \times 10^{-8}$  M para o elemento impureza.

## 3 – INTERFERÊNCIAS

Em razão de os potenciais de oxidação de alguns desses elementos (Cd-Pb; Pb-Tl; Bi-Cu) localizarem-se próximo uns dos outros, e conseqüentemente interferir nas análises de Cd, Pb, Tl, Bi e Cu em soluções de tricarbonato de urânio, pois as correntes de dissolução anódica dos elementos somam-se, e conseqüentemente os picos se sobrepõem, fez-se necessário um estudo pormenorizado sobre as interferências que estes elementos apresentam uns sobre os outros.

Quando da presença de elementos que possuem potenciais de oxidação distantes, ocorrem duas situações distintas, ou seja, quando o potencial do elemento a ser analisado é mais positivo ou mais negativo que o interferente.

No primeiro caso, é fácil eliminar a interferência: aplica-se um potencial de pré-eletrolise mais positivo do que o potencial do elemento interferente (como é o caso da determinação de Tl na presença de Cd).

No segundo caso, em virtude de o pico do elemento interferente (mais positivo) localizar-se após o pico do elemento a ser analisado, a análise é realizada normalmente. É o caso, por exemplo, da determinação, em soluções de tricarbonato de urânio, de cádmio em presença de bismuto como interferente.

Tabela II

Dados Obtidos para as Curvas de Calibração

Elemento	Potencial pré- eletrolise (V)	Tempo pré- eletrolise (MIN)	Concentração do metal (M)	Corrente µA
Cd	-0,8	5	$2 \times 10^{-6}$	0,380
			$4 \times 10^{-6}$	0,660
			$6 \times 10^{-6}$	0,960
			$8 \times 10^{-6}$	1,440
			$1 \times 10^{-5}$	1,680
Cd	-0,8	10	$2 \times 10^{-7}$	0,070
			$4 \times 10^{-7}$	0,142
			$6 \times 10^{-7}$	0,216
			$8 \times 10^{-7}$	0,287
			$1 \times 10^{-6}$	0,380
Cd	-0,8	25	$2 \times 10^{-8}$	0,012
			$4 \times 10^{-8}$	0,024
			$6 \times 10^{-8}$	0,037
			$8 \times 10^{-8}$	0,049
			$1 \times 10^{-7}$	0,061
Pb	-0,8	5	$2 \times 10^{-6}$	0,400
			$4 \times 10^{-6}$	0,840
			$6 \times 10^{-6}$	1,250
			$8 \times 10^{-6}$	1,700
			$1 \times 10^{-5}$	2,100
Pb	-0,8	10	$2 \times 10^{-7}$	0,069
			$4 \times 10^{-7}$	0,178
			$6 \times 10^{-7}$	0,271
			$8 \times 10^{-7}$	0,333
			$1 \times 10^{-6}$	0,465
Pb	-0,8	20	$2 \times 10^{-8}$	0,015
			$4 \times 10^{-8}$	0,032
			$6 \times 10^{-8}$	0,048
			$8 \times 10^{-8}$	0,064
			$1 \times 10^{-7}$	0,079
Ti	-0,7	5	$2 \times 10^{-6}$	0,110
			$4 \times 10^{-6}$	0,220
			$6 \times 10^{-6}$	0,330
			$8 \times 10^{-6}$	0,440
			$1 \times 10^{-5}$	0,550
Ti	-0,7	10	$2 \times 10^{-7}$	0,030
			$4 \times 10^{-7}$	0,061
			$6 \times 10^{-7}$	0,089
			$8 \times 10^{-7}$	0,121
			$1 \times 10^{-6}$	0,151
Ti	-0,7	30	$2 \times 10^{-8}$	0,014
			$4 \times 10^{-8}$	0,029
			$6 \times 10^{-8}$	0,042
			$8 \times 10^{-8}$	0,055
			$1 \times 10^{-7}$	0,071
Bi	-0,5	5	$2 \times 10^{-6}$	0,390
			$4 \times 10^{-6}$	0,780
			$6 \times 10^{-6}$	1,180
			$8 \times 10^{-6}$	1,610
			$1 \times 10^{-5}$	2,010
Bi	-0,5	10	$2 \times 10^{-7}$	0,033
			$4 \times 10^{-7}$	0,072
			$6 \times 10^{-7}$	0,104
			$8 \times 10^{-7}$	0,152
			$1 \times 10^{-6}$	0,170
Cu	-0,5	4	$2 \times 10^{-6}$	1,400
			$4 \times 10^{-6}$	2,760
			$6 \times 10^{-6}$	4,000
			$8 \times 10^{-6}$	5,400
			$1 \times 10^{-5}$	6,760
Cu	-0,5	4	$2 \times 10^{-7}$	0,165
			$4 \times 10^{-7}$	0,340
			$6 \times 10^{-7}$	0,520
			$8 \times 10^{-7}$	0,680
			$1 \times 10^{-6}$	0,840
Cu	-0,5	10	$2 \times 10^{-8}$	0,039
			$4 \times 10^{-8}$	0,083
			$6 \times 10^{-8}$	0,124
			$8 \times 10^{-8}$	0,169
			$1 \times 10^{-7}$	0,208

Velocidade de varredura de potencial: 1 volt/minuto.  
 Eletrodo suporte:  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  em  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1M.  
 Concentração urânio = 4,118 g/l.

No caso de elementos que possuem potenciais de oxidação próximo uns dos outros, podem ocorrer os seguintes tipos de interferências durante a análise desses elementos diretamente em solução de tricarbonato de urânio:

### 3.1 – INTERFERÊNCIA DO CHUMBO NA DETERMINAÇÃO DO CÁDMIO

Em virtude de o pico do chumbo localizar-se logo após ao do cádmio, ele interfere na determinação deste elemento. Acima da relação, em concentração, 1/32 de cádmio/chumbo é impossível analisar quantitativamente o primeiro; isso é mostrado na figura 4, onde se pode observar que o pico de cádmio é completamente mascarado pelo do chumbo.

### 3.2 – INTERFERÊNCIA DO CÁDMIO NA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

Devido ao pico do cádmio localizar-se antes do correspondente ao chumbo, a interferência dele sobre a determinação do chumbo será mais acentuada (figura 5) do que a observada no item anterior. A máxima relação alcançada, em concentração, foi de  $Pb/Cd = 1/6$ .

### 3.3 – INTERFERÊNCIA DO CHUMBO NA DETERMINAÇÃO DO TÁLIO

Até a relação, em concentração, de  $Tl/Pb = 1/4$  foi possível a determinação de tálio sem interferência do chumbo. Além dessa relação foi impossível analisar tálio em presença de chumbo, como pode ser visto na figura 6.

### 3.4 – INTERFERÊNCIA DO TÁLIO NA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

O chumbo pode ser determinado na presença de tálio até a proporção, em concentração, de  $Pb/Tl = 1/10$  sem interferência do tálio. Acima desta relação sua determinação é impossível, como pode ser verificado pela figura 7.

### 3.5 – INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DO BISMUTO

Em virtude de trabalharmos com a velocidade de variação de potencial igual a 1 volt/minuto, não conseguimos separar os picos de cobre e bismuto. Localizando-se quase no mesmo potencial, suas correntes de oxidação anódica somam-se o que torna difícil distinguir um do outro. Isso pode ser visto na figura 8 onde apesar da concentração de bismuto ser grande, o cobre presente influencia na sua determinação, pois sua corrente de oxidação anódica soma-se a do bismuto.

Outra opção que tínhamos era trabalhar com a velocidade de variação de potencial de 0,166 volt/minuto. Desse modo, conseguir-se-ia separar os dois picos, mas a sensibilidade do método seria diminuída em muito, não compensando assim esta mudança.

### 3.6 – INTERFERÊNCIA DO BISMUTO NA DETERMINAÇÃO DO COBRE

Como no item anterior, também haverá interferência do bismuto na determinação do cobre, tornando-se impossível a análise deste, pois as correntes de dissolução anódica somam-se. Só não se observará interferência quando as concentrações de cobre e de bismuto forem aproximadamente iguais, mas de valores bem baixos (como por exemplo  $C_{Cu} = 0,0069$  mg/l e  $C_{Bi} = 0,0066$  mg/l). Isso é possível em virtude de, nestas concentrações, somente aparecer o pico do cobre (figura 9), pois este é bem mais sensível do que o bismuto.

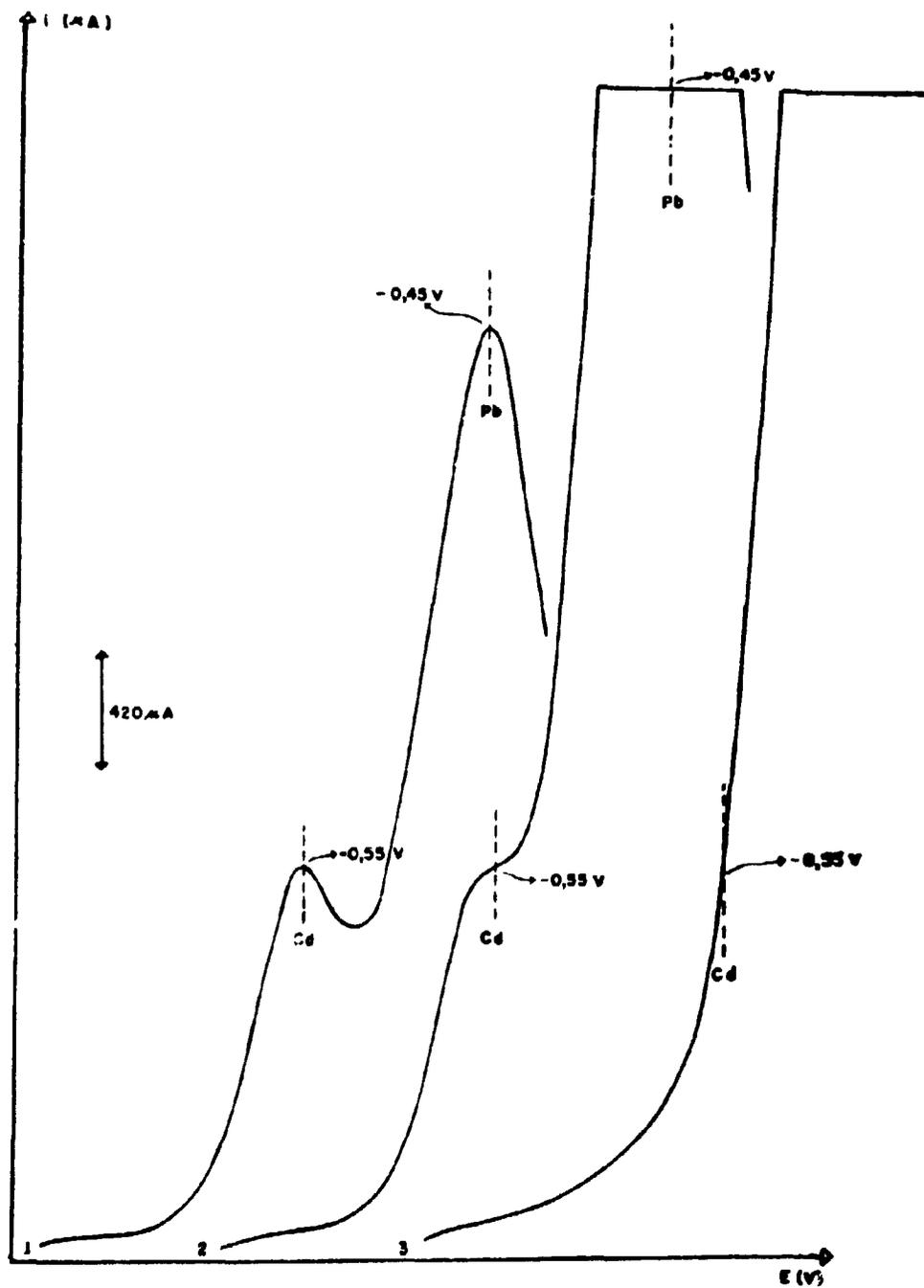


Figura 4 - Interferência do chumbo na determinação do cádmio em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 4,8 \text{ g/l}$ ;  $S = 2 \times 10^{-6} \text{ A/mm}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ;

Potencial de pré-eletrólise:  $-0,8 \text{ V}$

1.  $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 3,5 \text{ mg/l}$ ;  $Cd/Pb = 1/3,5$
2.  $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 19 \text{ mg/l}$ ;  $Cd/Pb = 1/19$
3.  $C_{Cd} = 1 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 36,5 \text{ mg/l}$ ;  $Cd/Pb = 1/36,5$

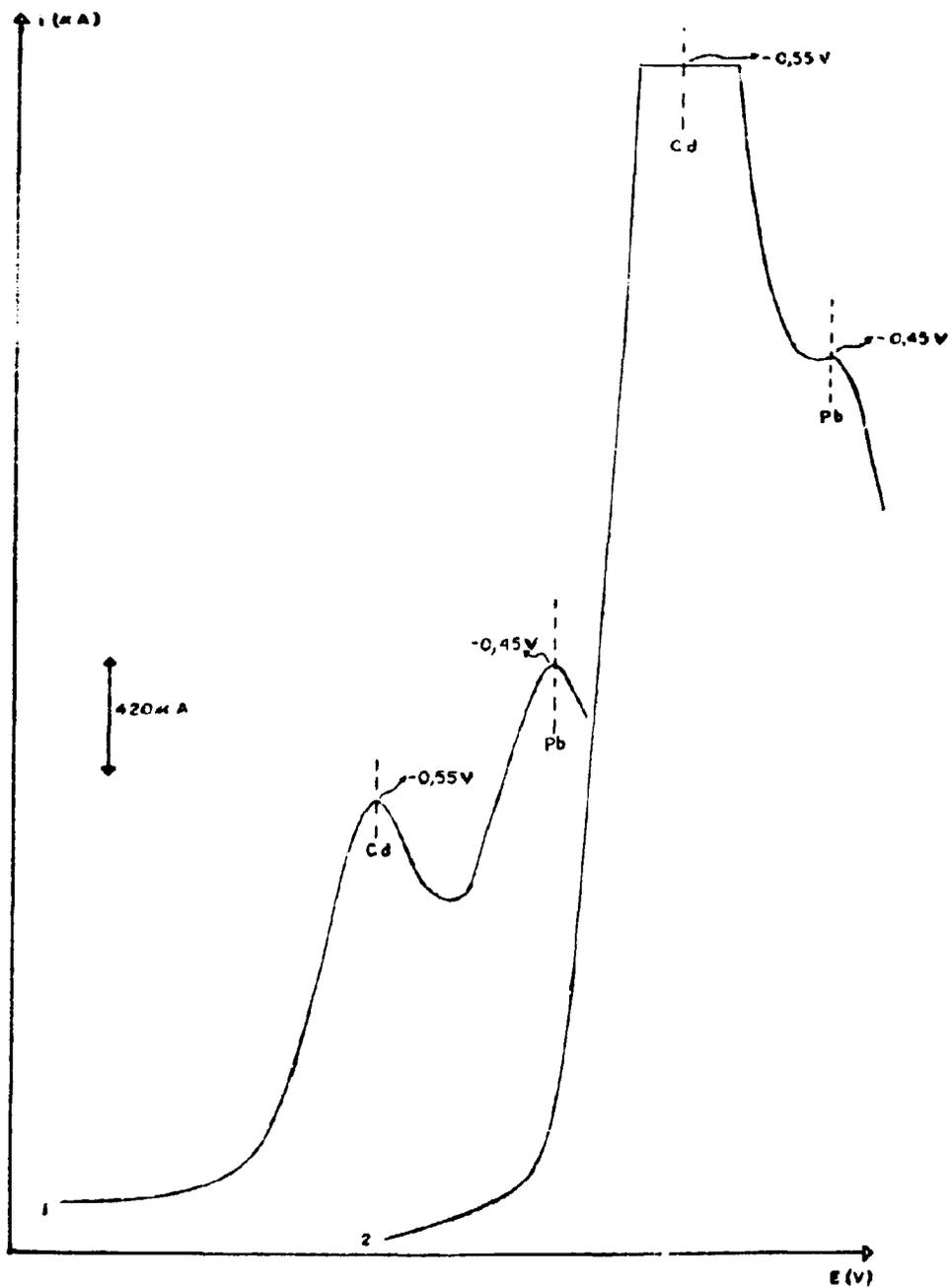


Figura 5 -- Interferência do cádmio na determinação do chumbo em solução de tricarbonato de urânio

$C_U = 4,8 \text{ g/l}$ ;  $S = 2 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ;

Potencial de pré-eletrólise:  $-0,8 \text{ V}$

1  $C_{Cd} = 1,00 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 1,9 \text{ mg/l}$ ;  $Pb/Cd = 1,9/1$

2  $C_{Cd} = 5,40 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 2,0 \text{ mg/l}$ ;  $Pb/Cd = 1/2,7$

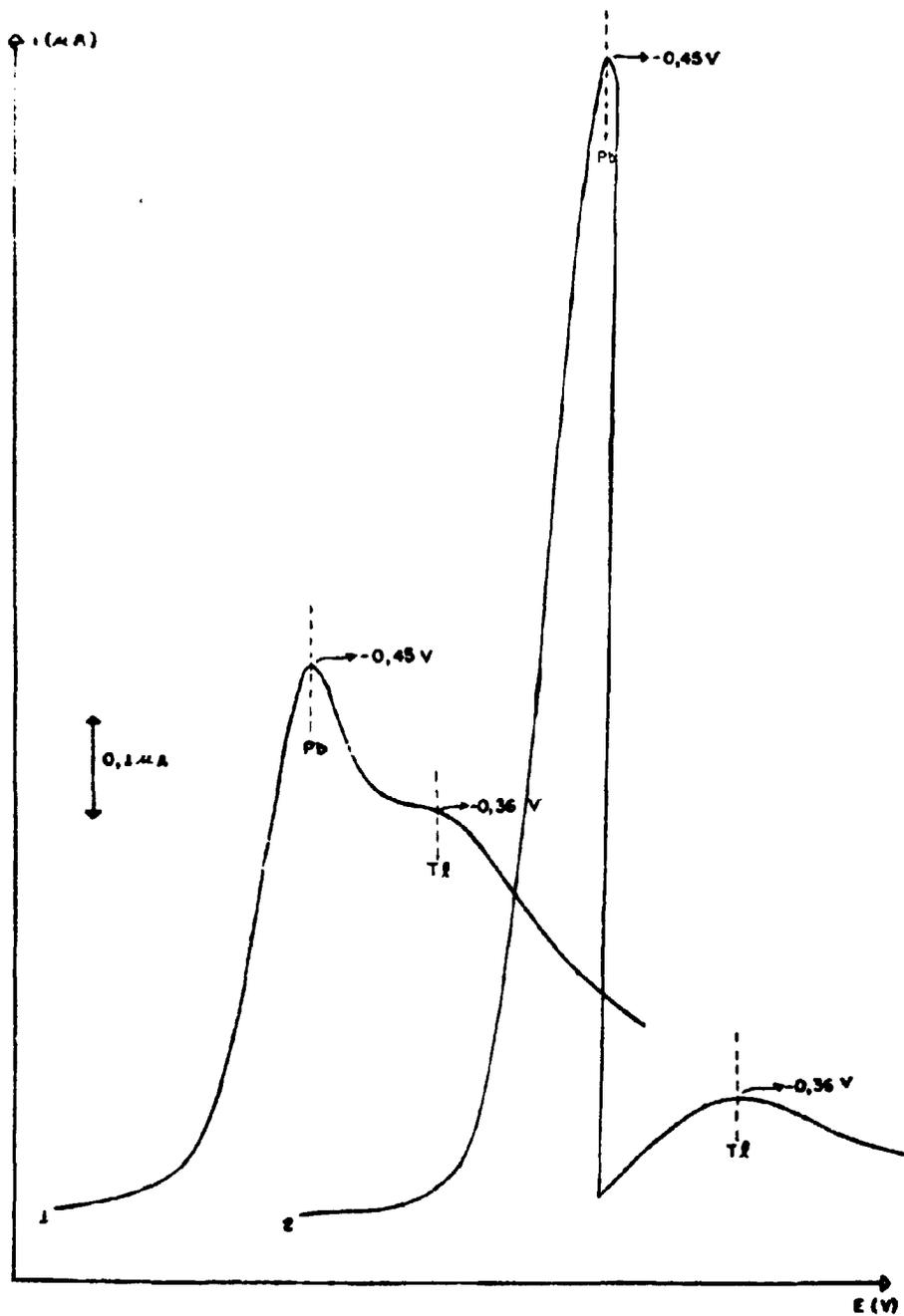


Figura 6 — Interferência do chumbo na determinação do talio em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5\text{ g/l}$ ;  $S = 2 \times 10^{-3}\text{ A/mm}$ ;  $t = 5\text{ min}$ ;

Potencial de pré eletrolise:  $-0.8\text{ V}$

1  $C_{Pb} = 1.9\text{ mg/l}$ ;  $C_{Tl} = 1.9\text{ mg/l}$ ;  $Tl/Pb = 1/1$

2  $C_{Pb} = 4.8\text{ mg/l}$ ;  $C_{Tl} = 1.6\text{ mg/l}$ ;  $Tl/Pb = 1/3$

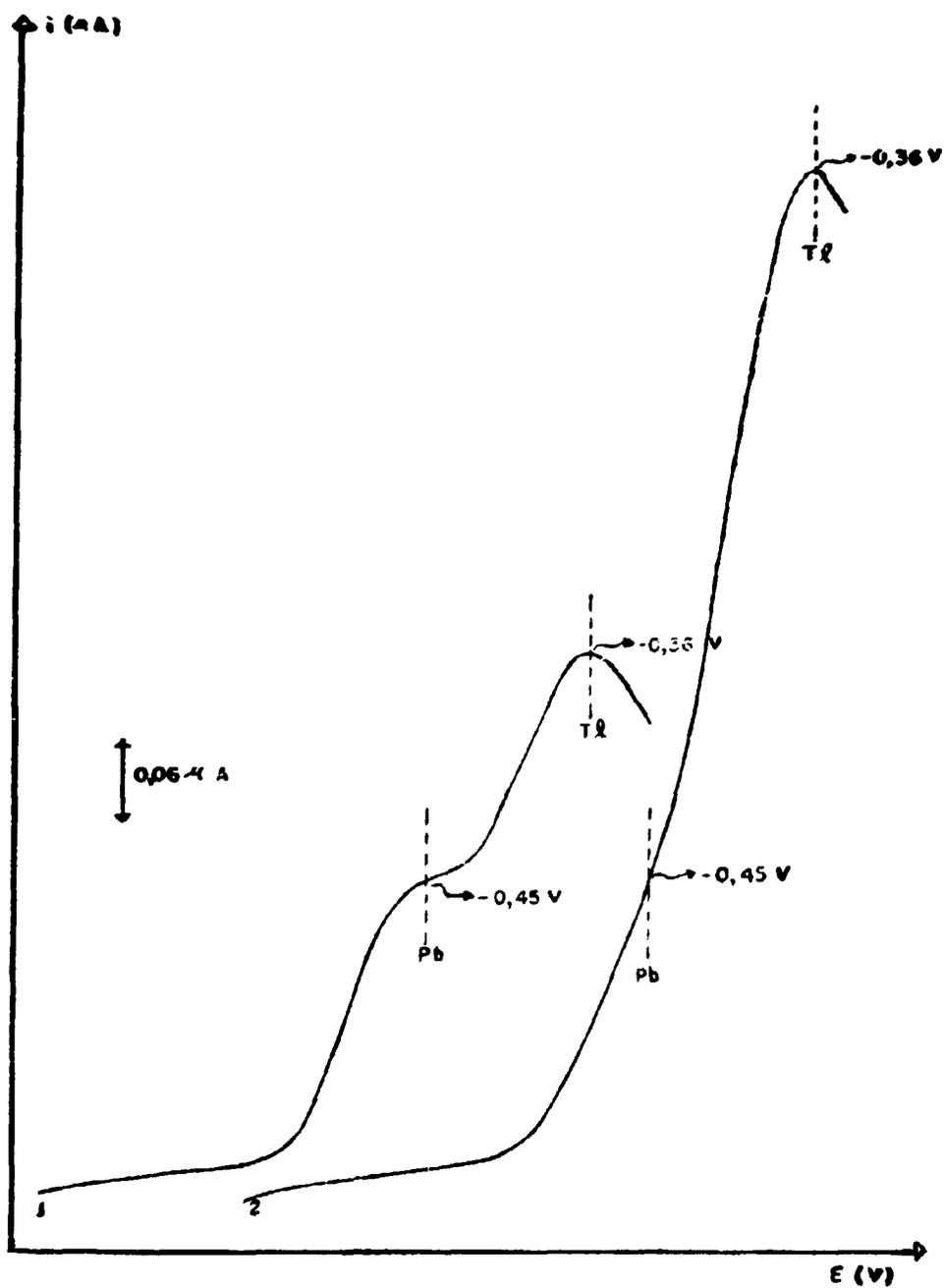


Figura 7 - Interferência do tálio na determinação do chumbo em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$ ;  $S = 5 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ;

Potencial de pré-eletrólise:  $-0,8\text{V}$

1.  $C_{Pb} = 0,2 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Tl} = 0,8 \text{ mg/l}$ ;  $Pb/Tl = 1/4$

2.  $C_{Pb} = 0,18 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Tl} = 3,8 \text{ mg/l}$ ;  $Pb/Tl = 1/20$

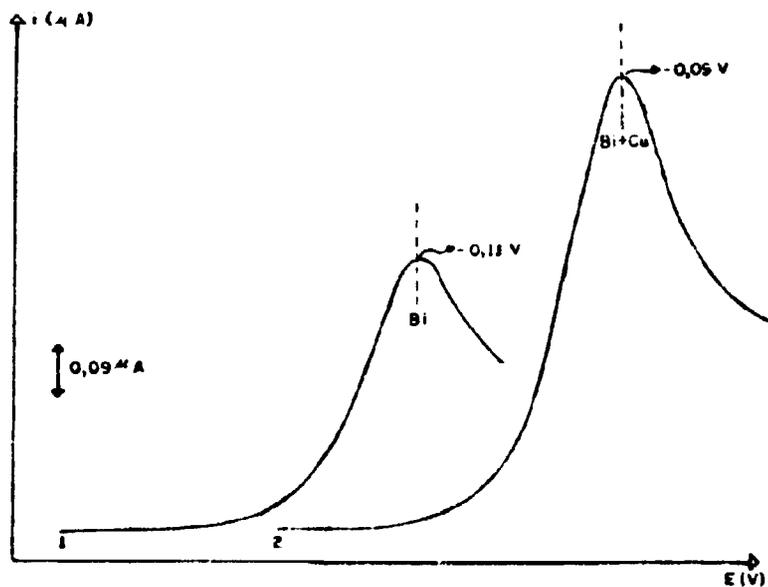


Figura 8 — Interferência do cobre na determinação do bismuto em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$ ;  $S = 1 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$ ;  $t = 4 \text{ min}$ ;

Potencial de pré-eletrólise:  $-0,5\text{V}$

1.  $C_{Bi} = 1,045 \text{ mg/l}$

2.  $C_{Bi} = 1,045 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Cu} = 0,0135 \text{ mg/l}$

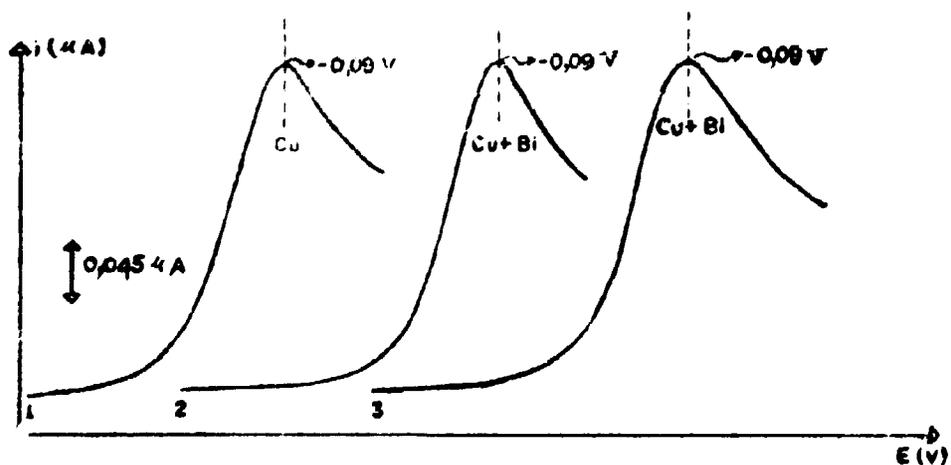


Figura 9 — Interferência do bismuto na determinação do cobre em solução de tricarbonato de urânio.

$C_U = 5 \text{ g/l}$ ;  $S = 5 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$ ;  $t = 6 \text{ min}$ ;

Potencial de pré eletrólise:  $-0,5\text{V}$

1.  $C_{Cu} = 0,0089 \text{ mg/l}$

2.  $C_{Cu} = 0,0089 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Bi} = 0,0066 \text{ mg/l}$

3.  $C_{Cu} = 0,0089 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Bi} = 0,0092 \text{ mg/l}$

## APLICAÇÃO DO MÉTODO

Como ilustração deste método complexou-se com carbonato de potássio o urânio puro e adicionaram-se Cd, Pb, Tl e Bi, obtendo-se as curvas da figura 10.

Como aplicação prática, analisou-se um DUA nuclearmente puro obtido pela Usina Piloto de Purificação de urânio da CEQ do IEA.

Este DUA foi dissolvido em HCl concentrado e levado a um volume final com água de tal maneira que a concentração em HCl fosse aproximadamente 0,5 M. Neutralizou-se esta solução com  $K_2CO_3$  0,1 M e adicionou-se  $K_2CO_3$  0,1 M na proporção de 4 íons carbonato para 1 íon urânio, obtendo-se desta forma o complexo tricarbonato de urânio; a concentração final em urânio foi de 3,21g/l.

Os íons metálicos (Cd, Pb, Tl, Bi e Cu) existentes, ao nível de traços, na solução assim obtida foram analisados segundo a técnica de polarografia de dissolução anódica aqui descrita. A concentração desses elementos foi sempre inferior ao limite de detecção estabelecido neste trabalho (tabela I).

O método está sendo empregado para a determinação rotineira das impurezas citadas nas várias partidas de DUA produzidas pela CEQ do IEA.

## CONCLUSÕES

Existem muitos trabalhos publicados sobre determinação de impurezas no urânio e seus compostos, mas na sua maioria referem-se à análise após uma separação prévia. Os artigos referentes à determinação direta são em número reduzido, em virtude de a matriz urânio interferir nas determinações dos elementos ao nível de traços nela contidos.

O principal objetivo deste trabalho foi determinar diretamente no urânio, sem prévia separação e pela técnica de polarografia de dissolução anódica, os elementos Cd, Pb, Tl, Bi e Cu.

Em virtude de o íon  $UO_2^{2+}$  ser reduzido num eletrodo de gota pendente, na ausência de um eletrólito suporte, a  $-0,1$  V (vs ECS)<sup>(21)</sup>, torna-se impossível a determinação de elementos que se reduzem a potenciais mais positivos. Este problema pode ser contornado se trabalharmos com agentes complexantes que alteram o potencial de redução do urânio para valores mais negativos.

Dentre os vários agentes complexantes, os que possibilitam melhores aplicações são os carbonatos e bicarbonatos pois formam com o urânio, complexos que se reduzem a potenciais em torno de  $-1,0$ V.

O agente complexante utilizado neste trabalho foi o carbonato de potássio que, na proporção de 3  $CO_3^{2-}$  para 1  $UO_2^{2+}$  forma o complexo tricarbonato,  $[UO_2(CO_3)_3]^{6-}$ , que se reduz ao potencial de  $-1,0$ V. O eletrólito suporte neste caso é o próprio complexo bem como o excesso de  $K_2CO_3$  0,1 M adicionado à solução, tendo-se assim certeza da formação do tricarbonato de urânio.

A concentração em urânio utilizada variou de 2 a 5 g/l. Pode trabalhar-se com concentração maior, possibilitando assim um aumento do limite de detecção dos elementos em estudo, entretanto, isso altera o potencial de redução do complexo para potenciais mais positivos, diminuindo desse modo o número de elementos que podem ser analisados. Outro fator negativo que se apresenta ao se trabalhar com concentrações maiores é o de aumentar a concentração dos elementos (impurezas) já existentes no complexante, pois maior quantidade de carbonato teria de ser utilizada.

Cádmio foi determinado em soluções de tricarbonato de urânio até 0,14 ppm ( $\mu$ g Cd/gU). Não se conseguiu maior limite de detecção em virtude de o elemento interferente, no caso o chumbo, já existir no agente complexante. A máxima relação, em concentração, de Cd/Pb na determinação de Cd, sem interferência do Pb foi de 1/32.

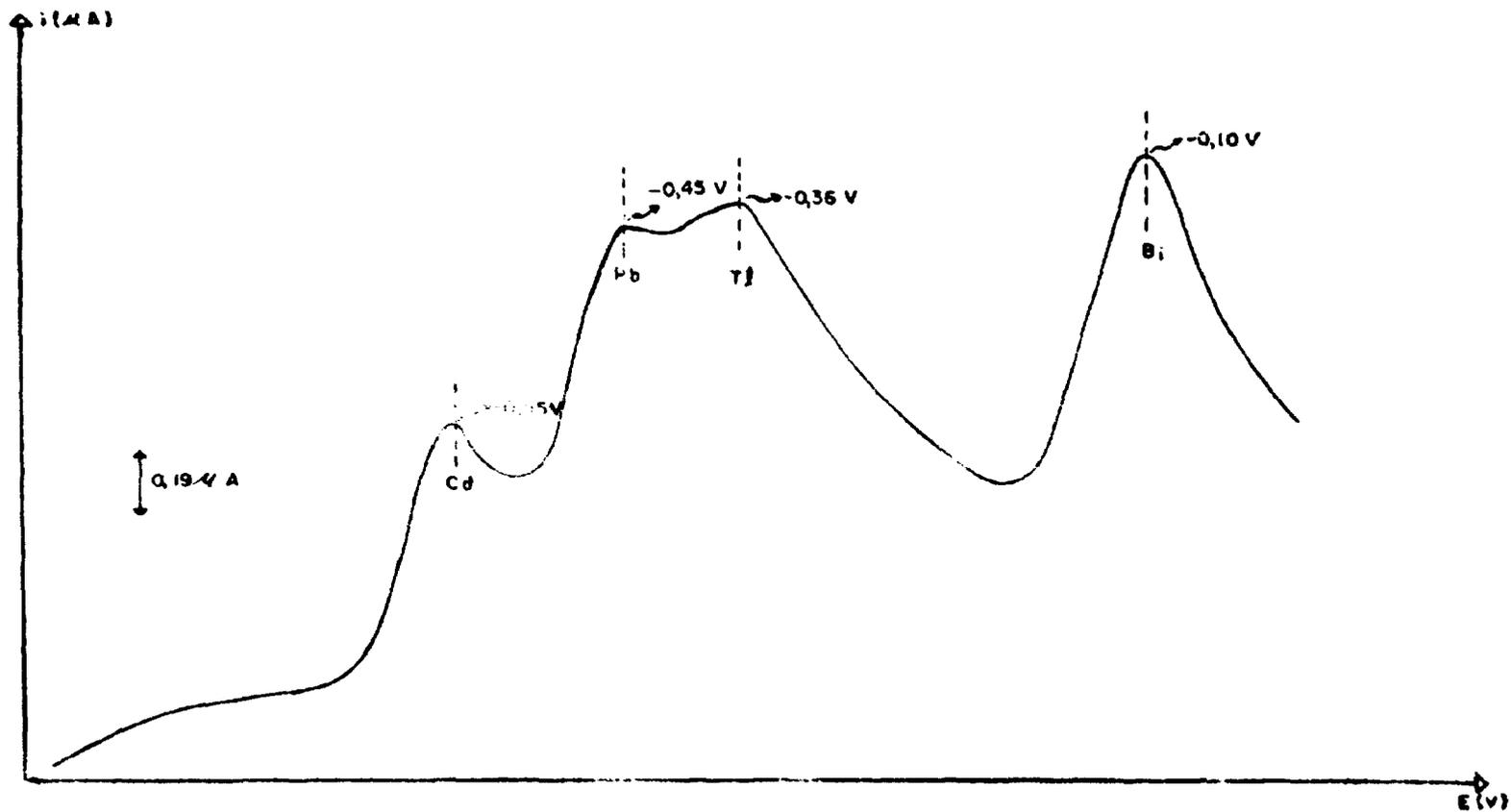


Figura 10 – Curva obtida com a adição de padrões de Cd, Pb, Tl e Bi a uma solução pura de tricarbonato de urânio

$C_U = 2,86 \text{ g/l}$ ;  $S = 5 \times 10^{-9} \text{ A/mm}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ; Potencial de pré-eletrólise:  $-0,8V$ ; eletrólito suporte:  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + K_2CO_3$   $0,1M$   
 $C_{Cd} = 0,122 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Pb} = 0,223 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Tl} = 0,432 \text{ mg/l}$ ;  $C_{Bi} = 0,219 \text{ mg/l}$

Para o chumbo, o limite de detecção alcançado foi de 0,10 ppm ( $\mu\text{g Pb/gU}$ ). O próprio chumbo presente nos reagentes (bem como a presença de Cd e Tl como interferentes) não permitiu que se alcançasse maior limite de detecção. Na presença desses elementos (Cd e Tl) a máxima relação possível, em concentração, para a determinação do Pb, foi de  $\text{Pb/Cd} = 1/6$  e  $\text{Pb/Tl} = 1/10$ .

Com o tálio, o limite de detecção alcançado foi de 0,98 ppm ( $\mu\text{g Tl/gU}$ ); não se conseguiu maior limite devido a presença do Pb. Tálio foi determinado na presença de Pb, sem interferência deste, até a relação, em concentração, de  $\text{Tl/Pb} = 1/5$ .

O limite de detecção para o bismuto foi de 1,27 ppm ( $\mu\text{g Bi/gU}$ ); não se conseguiu maior limite em virtude da presença de cobre na solução, pois sendo estes dois elementos oxidados em potenciais quase iguais, suas correntes de oxidação anódica somam-se e torna-se quase impossível distinguir um pico do outro. O mesmo fato ocorre para o cobre, onde se conseguiu um limite de detecção de 0,98 ppm ( $\mu\text{g Cu/gU}$ ). Um modo de separarmos os picos desses elementos seria trabalharmos com velocidade de varredura de potencial menor, ou seja, 0,166 V/min; neste caso, a sensibilidade do método seria tão diminuída que não compensaria esta alteração.

A grande vantagem deste método consiste em determinar elementos traços diretamente no urânio, sem prévia separação, evitando deste modo uma possível perda dos elementos a serem analisados, bem como a introdução de outras impurezas pelos reagentes e estádios necessários à separação.

Os limites de detecção alcançados neste trabalho, apesar de bons e corresponderem às necessidades presentes, podem ser eventualmente melhorados desde que se consiga obter reagentes mais puros ou melhores métodos para sua purificação.

Uma análise para um elemento, pelo método aqui proposto, tem uma duração aproximada de duas horas, desde a preparação do complexo de tricarbonato de urânio até a obtenção das curvas de dissolução anódica.

## ABSTRACT

In this work an electrochemical method of analysis, consisting of pre-concentration and determination of the elements Cd, Pb, Tl, Bi and Cu, present as impurities in uranium salts has been developed.

The anodic stripping polarography has been employed using a dropping mercury electrode.

The interference of uranium itself in the determination of these elements was eliminated by changing its reduction potential to  $-1.0\text{V}$  (with respect to the  $\text{Ag/AgCl}$  electrode) thus making possible the analysis of the elements that are reduced at more positive potentials.

This was achieved by the addition of sufficient amount of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  to the uranyl chloride solution (in the 4:1 carbonate to uranyl ratio) so as to form the uranyl tricarbonate ( $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ) complex anion.

The supporting electrolyte was the uranyl complex in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0.1 M.

The final concentration of uranium ranged from 2 to 5 g/l. The detection limits for the studied elements varied from 0,08 to 1,27 ppm ( $\mu\text{g}$  of the element/gU).

This technique has proved to be very convenient since provides sensitivity and precision. The method makes possible the determination of mentioned elements directly in uranium solutions, avoiding any previous chemical separations.

## RÉSUMÉ

On a effectué le développement d'une méthode électroanalytique de préconcentration et analyse des éléments Cd, Pb, Tl, Bi et Cu, présents sur la forme d'impuretés dans les sels d'uranium.

La technique utilisée a été la polarographie de dissolution anodique avec un électrode de mercure du type "goutte pendante".

On a éliminé l'interférence de l'uranium dans les déterminations pour l'altération de son potentiel de réduction vers  $-1,0 \times$  électrode de Ag/AgCl. Cela a permis l'analyse des éléments qui s'y réduisent à potentielles plus positives.

Cela a été possible pour l'addition suffisant de  $K_2CO_3$  à la solution de chlorure d'uranyle (4 ions carbonate pour chaque ion d'uranyle) de façon à former l'anion complexe uranyl tricarbonaté ( $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ).

L'électrolyte support a été le propre complexe en  $K_2CO_3$  0,1 M.

La concentration finale en uranium a varié au tour de 2 à 5 g/l. Les limites de détection pour les éléments étudiés ont présenté une variation de 0,08 à 1,27 ppm (  $\mu\text{g}$  élément/gU).

On a constaté que la technique ci-dessus est très convenable à cause de sa sensibilité élevée lequel permet la détermination des éléments directement dans la solution d'uranium sans demander aucune séparation chimique antérieure.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Determinação de cádmio em urânio: bismutol como agente precipitante*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Maio 1962. (IEA-48).
2. \_\_\_\_\_. *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).
3. ABRÃO, A. & ATALLA, L. T. *Determinação de urânio, tório, nióbio e tântalo em alguns minérios uraníferos de Araxá*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Ago. 1962. (IEA-53).
4. BALL, R. G. & MANNING, D. L. Polarographic determination of mercury and copper in solutions of uranyl sulfate. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Analytical Chemistry Division, Oak Ridge. *Annual progress report for period ending December 31, 1958*. Oak Ridge, Mar. 1959. p.20-1. (ORNL-2662).
5. BAUMGARTEN, S. et alii. Half-wave potentials of metal ions in organic hydroxyacid supporting electrolytes. II. *Analytica chim. Acta*, New York, 20:397-404, 1959.
6. BOIRIE, C. et alii. SEA-SCAA: Development in wet chemical analysis. Simultaneous trace analysis of lead, cadmium, zinc and copper in uranium. In: COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, Centre d'Études Nucleaires. Fontenay-aux-Roses, Fr. *Semi-annual report of the Department of Chemistry, June-November 1968*. Translated from French, CEA-N-1148. Argonne, Ill., Argonne National Laboratory, Feb. 1970, p.42-3 (ANL-Trans-796).
7. BREDÁ, E. J. et alii. Half-wave potentials of metal ions in organic hydroxyacid supporting electrolytes. I. *Analytica chim. Acta*, New York, 14:390-9, 1956.
8. BUFFEREAU, M. & ROBICHET, J. *Application de la spectrophotométrie d'absorption atomique à l'analyse rapide de quelques éléments dans l'uranium*. Saclay, Fr., CEA, Service Central de Documentation, Dec. 1969. (CEA-3870).
9. BULLWINKEL, E. P. USAEC Report RMO-2614, 1954 apud McCLAIN, L. A. et alii. The carbonate chemistry of uranium: theory and application. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the International Conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v.8. Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.26-37.
10. DeMARS, R. D. & SHAIN, I. Anodic stripping voltammetry using the hanging mercury drop electrode. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29(12): 1825-7, 1957.

11. DIZDAR, Z. The use of ion exchangers for the separation, concentration and determination of traces of cadmium in uranium. *Recl Trav. Inst. Rech. Struct. Matière, Belgr.*, 2:85-8, 1953.
12. FLATO, J. B. The renaissance in polarographic and voltammetric analysis. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 44(11):75A-87A, 1972.
13. ISHII, D. & TAKEUCHI, T. Simultaneous determination of traces of copper, lead, cadmium, zinc, cobalt, iron and manganese by extraction with tributyl phosphate, followed by alternating-current polarography. *Japan Analyst*, Tokyo, 11(3):272-7, 1962.
14. ISSA, I. M. Effect of ionizable surface active substances on the electro reduction of two elements in presence of each other. *J. Chem. U.A.R.*, Cairo, 8:117-128, 1965.
15. JARMAN, L. & MATIC, M. A scheme for the rapid analysis of uranium ore acid leach solutions: determination of aluminum, arsenic, calcium, cadmium, cobalt, copper, magnesium, nickel and zinc in presence of excess of iron and manganese. *Talanta*, London, 9(3):219-25, 1962.
16. JESUS, G. A. *Separação, concentração e determinação de metais em urânio por cromatografia de extração. Estudo do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tri-n octilamina-HCl-UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*. São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado).
17. KALVODA, R. Oszipolpolarographische mikroanalyse. *Analytica chim. Acta*, New York, 18:132-9, 1958.
18. KEMULA, W. Voltammetry with the hanging mercury drop electrode. In: *ONGMUIR, I. S., ed. Advances in polarography: Proceedings of the Second International Congress, held at Cambridge, 1959* Oxford, Pergamon, 1960 v.1, p 105-43.
19. KEMULA, W. & KUBLIK, Z. Application de la goutte pendante de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions. *Analytica chim. Acta*, New York, 18:104-11, 1958.
20. \_\_\_\_\_, Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry. *Adv. analyt. Chem. Instrum.*, New York, 2:123-77, 1963.
21. KEMULA, W. et alii. Analytical application of the hanging mercury drop electrode. *J. electroanal. Chem.*, Amsterdam, 1:205-17, 1959/60.
22. \_\_\_\_\_, Analytical application of the hanging mercury drop electrode: determination of impurities in high purity zinc. *J. Electroanal. Chem.*, Amsterdam, 1:91-100, 1959/60.
23. McCLAIN, L. A. et alii. The carbonate chemistry of uranium: theory and application. In: *UNITED NATIONS, New York. Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 August - 20 August 1955*, v.8. Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956 p 26-37.
24. MAMANTOV, G. et alii. Anodic stripping voltammetry with mercury electrodes: potential-step and current-step methods. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., 79:4034-40, 1957.
25. MARCHART, H. & HECHT, F. Determination of copper, manganese and cobalt in uranium solutions by neutron activation. *Mh. Chem., Wien*, 95:742-9, 1964.
26. MARTIN, E. et alii. Étude des facteurs intervenant dans le dosage de traces de cadmium par polarographie avec redissolution anodique (ou, polarographie inverse; anodic stripping). *Analytica chim. Acta*, New York, 34:64-70, 1966.

27. MEITES, L. Related techniques V. Stripping analysis. In: *Polarographic techniques* 2.ed. New York, Interscience 1965 p 5:8-46
28. MORAES, S *Separação e concentração de microconstituintes em urânio por extração com aminas de alto peso molecular em meio HCl KI Determinação por espectrofotometria de absorção atômica na fase orgânica*: São Paulo, 1972 (Dissertação de mestrado)
29. MORRISON, G H, ed. *Trace analysis: physical methods* New York, Interscience, 1965. p.385.
30. NAKASHIMA, F Determination of cadmium in uranium by ion exchange and square-wave polarography. *Analytica chim Acta*, New York, 28(1):54-60, 1963.
31. NEEB, R. Z. anal Chem., 171:321, 1959 apud KEMULA, W & KUBLIK Z Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry *Adv analyt Chem Instrum.*, New York, 2:123-77, 1963.
32. NIKELY, J G & COOKE, W D Anodic stripping polarography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29(6):933-9, 1957.
33. REINMUTH, W H. Theory of stripping voltammetry with spherical electrodes. *Analyt Chem.*, Easton, Pa., 33(2):185-7, 1961.
34. RIHA, J The hanging mercury drop in polarography In: ZUMAN P. & KOLTHOFF, I M. *Progress in polarography* New York, Interscience, 1962, v 2, p 363-96
35. RODDEN, C. J. *Analytical chemistry of the Manhattan Project* New York, McGraw-Hill, 1950.
36. SHAIN, I. Stripping analysis In: KOLTHOFF, I M & ELVING, P. J. *Treatise on analytical chemistry*. New York, Interscience, 1963 Pt 1, v.4 cap 50, p 2533-68
37. SHAIN, I. & LEWINSON, J Stripping analysis with spherical mercury electrodes. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33(2):187-9, 1961
38. STUPAR, J et alii. Determination of cadmium in uranium compounds by atomic-absorption spectrophotometry *Croat chem Acta*, Zagreb, 37(3):141-8, 1965
39. UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY. Industrial Group, Springfield. *Spectrographic determination of cadmium in uranium* Springfield, 1958. (IGO-AM/S45). (Microficha)
40. UPOR, E & NAGY, G Separation of traces of elements by precipitation. IV Separation through the carbonate: use in determining trace contaminants in uranium compounds. *Acta chim hung.*, Budapest, 52(3):234-41, 1967.

