



**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE AgCl , In_2O_3 , Ga_2O_3 , NaF , LiF e SrF_2
COMO CARREADORES ESPECTROGRÁFICOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA
DE DEZOITO ELEMENTOS MICROCONSTITUINTES EM URÂNIO**

Reginaldo Pereira Gomes, Antonio Roberto Lordello e
Alcídio Abrão

PUBL. IEA 467
CEQ - APE 002

FEVEREIRO/1977

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE AgCl, In₂O₃, Ga₂O₃, NaF, LiF e SrF₂
COMO CARREADORES ESPECTROGRÁFICOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA
DE DEZOITO ELEMENTOS MICROCONSTITUINTES EM URÂNIO**

**Reginaldo Pereira Gomes, Antonio Roberto Lordello e
Alcídio Abrão**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Projetos Especiais**

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

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1976

CONSELHO DELIBERATIVO

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz – Vice-Presidente
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini
Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

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.

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE AgCl , In_2O_3 , Ga_2O_3 , NaF , LiF e SrF_2 COMO CARREADORES ESPECTROGRÁFICOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE DEZOITO ELEMENTOS MICROCONSTITUINTES EM URÂNIO

Reginaldo Pereira Gomes*, Antonio Roberto Lordello** e
Alcídio Abrão***

RESUMO

Apresenta-se um estudo comparativo da eficiência de algumas substâncias (AgCl , In_2O_3 , Ga_2O_3 , NaF , LiF e SrF_2), utilizadas como carreadores espectroquímicos, na análise espectrográfica quantitativa de Ag, Al, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, V e Zn em urânio e seus compostos.

Verificou-se o comportamento de volatilização de cada um dos dezoito elementos, utilizando individualmente os carreadores relacionados. Visou-se, neste estudo, selecionar carreadores que permitissem a determinação das impurezas em níveis de traço. Obtiveram-se melhores resultados empregando-se os carreadores In_2O_3 , AgCl e NaF , nas concentrações de 4, 6 e 6%, respectivamente, em relação a uma matriz de U_3O_8 . A utilização de tais carreadores conduziu à sensibilidade da ordem de frações de micrograma do elemento por grama de U, para diversas das impurezas consideradas.

Fez-se um estudo da exatidão, precisão e aceitabilidade do método proposto, para cada um dos elementos estudados. Os valores de erro total variaram, aproximadamente, entre 16 e 45%.

I – INTRODUÇÃO

Há muito é grande o interesse na obtenção de urânio com elevado grau de pureza. A presença de certos elementos microconstituintes, principalmente os de alta seção nuclear de choque, contribuem para a diminuição do fluxo de nêutrons, absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia no combustível. Isso levou ao desenvolvimento de técnicas eficazes para a determinação de impurezas em concentrações de frações de micrograma do elemento por grama de urânio ($\mu\text{g El/g U}$). A análise espectrográfica de emissão destaca-se entre outras técnicas instrumentais, como absorção atômica, espectrofluorimetria, raios-X e polarografia, pois permite determinar conjuntamente um grupo de impurezas utilizando pequenas quantidades de amostra e tempo relativamente curto.

Embora os elementos, que mais absorvem nêutrons, como boro, cádmio, lítio, háfnio, prata e alguns lantanídeos (gadolínio, samário, európio e disprósio), sejam grandes interferentes, a existência de outras impurezas em concentrações mais elevadas também contribuem para prejudicar a eficiência do combustível nuclear. Portanto, deve-se controlar outros elementos, como alumínio, cálcio, sódio, cobalto, chumbo, cobre, estanho, fósforo, magnésio, manganês, molibdênio, potássio, silício, vanádio, zinco e zircônio, no urânio e seus compostos.

Estudou-se neste trabalho a determinação espectroquímica de dezoito elementos em urânio e seus compostos. Como ilustração, a tabela I apresenta a interferência causada por esses elementos contaminantes, na absorção de nêutrons.

* Mestre em Química Analítica, Instituto de Química da USP; Químico, Centro de Engenharia Química; Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

** Mestre em Química Analítica, Instituto de Química da USP; Químico, Centro de Engenharia Química; Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

*** Coordenador – Centro de Engenharia Química; Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

Tabela 1⁽⁷⁾

Absorção de Nêutrons Térmicos por Impurezas em Urânio.

Elemento	Secção nuclear de choque (barns)	Relação de absorção de nêutrons (a)
B	762	2150
Cd	2537	703
Ag	63	18
Mn	13,2	7,4
V	5	3,1
Ni	4,6	2,6
Cu	3,9	1,8
Cr	3,1	1,7
Fe	2,6	1,4
Mo	2,7	0,81
Zn	1,1	0,51
Al	0,23	0,26
P	0,2	0,19
Mg	0,16	0,17
Sn	0,63	0,16
Si	0,16	0,14
Pb	0,17	0,025
Bi	0,034	0,005

(a) : Relação entre nêutrons absorvidos pela impureza e nêutrons absorvidos por u'a massa equivalente de urânio.

Deve-se lembrar que a secção nuclear de choque do elemento é um fator importante no fenômeno de absorção de nêutrons, mas não é o único. A área (em cm^2), que um grama do elemento apresenta ao fluxo de nêutrons é também importante, sendo dada por:

$$S_i = \frac{s_i}{A_i / N}$$

onde,

s_i = secção nuclear de choque do elemento ($\text{cm}^2/\text{átomo}$).

A_i = valor do átomo-grama do elemento (g).

N = número de Avogadro.

Aplicando-se a equação acima para os elementos boro e cádmio, vê-se que o boro, mesmo possuindo secção nuclear de choque muito inferior à do cádmio, absorve mais nêutrons que este, pois apresenta maior área.

Outro fato importante é a influência que a impureza terá no processo de manufatura do elemento combustível. Devem-se manter certos elementos, como fósforo, crômio, níquel, cobalto, cobre, manganês e vanádio em baixas proporções, pois provocam o efeito de endurecimento do urânio.

1.1 – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo um estudo comparativo do comportamento de várias substâncias (Ga_2O_3 , NaF , In_2O_3 , LiF , SrF_2 e AgCl), utilizadas como carreadores na análise espectrográfica quantitativa de dezoito elementos (Ag , Al , B , Bi , Cd , Cr , Cu , Fe , Mg , Mn , Mo , Ni , P , Pb , Si , Sn , V e Zn) microconstituintes em urânio e seus compostos. Procura-se ainda atingir baixos limites de detecção, de frações de micrograma do elemento por grama de urânio.

Procurou-se neste trabalho, além da escolha de um carreador conveniente, desenvolver um método espectroográfico quantitativo de análise. Sua finalidade é proceder a um controle mais refinado da pureza do urânio e seus compostos, em especial o diuranato de amônio. Sabe-se que para tal controle utiliza-se, geralmente, a análise espectrográfica semiquantitativa.

Estabeleceu-se o método para a determinação de impurezas em urânio metálico, óxidos (UO_2 , UO_3 , U_3O_8), sais (UF_4 , UF_6 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) e demais compostos de urânio passíveis de conversão em U_3O_8 . Escolheu-se este composto como matriz espectrográfica por ser um óxido relativamente fácil de se obter e principalmente porque é refratário, satisfazendo uma condição importante para a aplicação da técnica usada.

1.2 – Métodos e Técnicas Espectrográficas

A espectrografia de emissão apresenta-se como um dos métodos analíticos mais empregados para a determinação simultânea de um grande número de impurezas em U_3O_8 .

A energia aplicada ao urânio, que possui uma configuração eletrônica múltipla, provoca um grande número de transições eletrônicas e produz um espectro excessivamente complexo. Conseqüentemente, a excitação direta do urânio (ou de seus compostos), pelas técnicas espectrográficas comuns, sem auxílio de carreador e empregando-se excitação com corrente contínua, apresenta um espectro tão repleto de linhas do próprio urânio, que dificulta a determinação das impurezas. Entretanto, RODDEN⁽²³⁾, utilizando um espectrógrafo de rede com dispersão de 2,5 Å/mm na 2ª ordem do espectro, determinou Ca por excitação direta do U_3O_8 , sem auxílio de carreador, com limite de detecção de 2 µg de Ca/g de U_3O_8 .

Em 1946, SCRIBNER e MULLIN⁽²⁴⁾ desenvolveram a técnica de destilação direta, denominada "destilação com carreador". Os carreadores são compostos que, adicionados a uma matriz refratária, facilitam a destilação das impurezas para o plasma, em parte devido às suas altas pressões de vapor e ao mesmo tempo estabilizam o arco, permitindo ainda a não excitação da matriz.

Como o método de destilação com carreador apresenta grande eficiência na determinação da maioria das impurezas, principalmente as não refratárias, os pesquisadores introduziram nele certas adaptações, no sentido de obter maior sensibilidade. Experimentaram-se então novos carreadores, diferentes dimensões de eletrodos, tempos de exposição, quantidades de amostra e concentrações de carreador.

Novos carreadores foram então surgindo, aplicados numa determinada porcentagem em relação ao U_3O_8 : 5% NaF ^(26,9,7,20); 5% AgCl ^(7,27,25), 10% AgCl ⁽¹²⁾ e 7% NaCl ⁽²⁵⁾. Alguns pesquisadores utilizaram misturas de carreadores como por exemplo: 4% da mistura de 4 partes de AgCl e 1 parte de NaF ⁽⁷⁾, assim representada: 4% ($4\text{AgCl} + 1\text{NaF}$)⁽⁷⁾ e outras, como 20% ($4\text{AgCl} + 1\text{AgF}$)⁽¹⁵⁾ e 4% ($1\text{SrF}_2 + 2\text{Ga}_2\text{O}_3$)⁽¹⁰⁾

Além dos novos carreadores surgidos, os pesquisadores perceberam que uma possibilidade mais imediata, para se conseguir maior sensibilidade, consistia no emprego de maior quantidade de amostra, o que implicava na utilização de eletrodos com maiores dimensões do que os

correntemente empregados. FRANKLIN e WILSON⁽¹³⁾, para determinar B em urânio, utilizaram eletrodos de 6 mm de diâmetro, com uma cratera de 5,2 mm de diâmetro por 9,1 mm de profundidade, permitindo a introdução de 250 mg da mistura U_3O_8 + carreador.

Durante a transformação de UF_4 em U_3O_8 , por meio da pirohidrólise, para posterior análise espectrográfica, ocorre perda considerável de B e Si. Devido a isso, ALDUAN et alii⁽³⁾ desenvolveram um método de determinação desses elementos, diretamente em UF_4 , utilizando 35% ZnO, como supressor da volatilização de urânio, nos seguintes intervalos de concentrações: B (0,1 – 2 μg El/g U) e Si (5-15 μg El/g U).

AVNI⁽⁴⁻⁶⁾ desenvolveu um método de análise diretamente na matriz, no qual, para a impressão da placa fotográfica, durante a excitação, utiliza apenas a região catódica, com aproximadamente 0,3 mm (abaixo do cátodo), ao invés da região total do arco (regiões anódica e catódica) com 3 ou 4 mm, normalmente usada. Nesta técnica, excitando o U_3O_8 por meio de corrente contínua (no ânodo), elimina-se quase totalmente o espectro complexo da matriz e obtém-se um grande número de linhas espectrais das impurezas. Avni notou que, na região catódica, a intensidade relativa das linhas de urânio diminuía de um fator de 2,5 e a das impurezas aumentava 18 vezes, quando comparada à anódica. Embora este método suprima o uso de carreador e permita atingir uma sensibilidade razoável, é menos eficiente comparado ao método de destilação com carreador.

As técnicas anteriormente apresentadas são para a determinação de impurezas diretamente em matriz refratária. Há outras que utilizam separação química, principalmente quando se pretende atingir sensibilidades não conseguidas pelas técnicas diretas, como quando se tratam de impurezas refratárias.

LORDELLO⁽¹⁷⁾ efetua a separação dos elementos lantanídicos em urânio, por meio de cromatografia em coluna de alumina, em meio fluorídrico⁽¹¹⁾. Este método foi aplicado à separação e concentração de microconstituintes de elementos lantanídicos e tório em compostos de urânio. O método permite a determinação espectrográfica de frações de micrograma daqueles elementos por grama de urânio.

II – ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE EMISSÃO

II.1 – Generalidades

A análise espectrográfica de emissão óptica consiste no registro em placa ou filme fotográficos, do espectro emitido após excitação adequada dos átomos, íons e moléculas dos elementos contidos numa amostra. Obtido o registro, as linhas espectrais, com comprimentos de onda característicos de cada elemento, são analisadas qualitativa, semiquantitativa ou quantitativamente.

A obtenção de um espectro satisfatório, para o procedimento da análise espectrográfica, não é muito simples. Depende fundamentalmente do tipo e das condições de excitação do eletrodo contendo o material a analisar. A excitação consiste no fornecimento de energia à matéria, levando as partículas que a compõe (moléculas, átomos e íons), a um estado energético anormal ou excitado. Com o retorno ao estado anterior de equilíbrio, a devolução de energia se faz sob a forma de emissão de radiação. A amostra vaporiza quando submetida à energia térmica, em temperatura suficientemente elevada. Certas partículas (moléculas e íons), contidas no vapor, adquirem energia suficiente para que alguns elétrons passem a um estado excitado, do qual resulta a emissão de radiação. Ao absorver energia o elétron eleva-se do mais baixo nível a um outro superior. O quantum de energia absorvido será a diferença de energia entre a do estado excitado e a do estado inicial. Com o retorno do elétron ao estado inicial tem-se a emissão de energia radiante, com o mesmo comprimento de onda de energia absorvida. Este é o caso mais simples de excitação. Consegue-se a elevação da temperatura que produz a excitação, por meio da chama, arco elétrico ou centelha.

A **espectrografia com chama** tornou-se um ramo independente, que utiliza "fotômetro de chama", onde analisa-se a amostra em solução e faz-se a leitura da intensidade das linhas por meio de detector foto-sensível. A **espectrografia de emissão** utiliza normalmente o **arco elétrico** e a **centelha**. No primeiro caso, obtém-se a excitação com um gerador de corrente contínua de 110 a 300 volts, sendo usada corrente de 1 a 30 A (aparelho tipo Jarrel-Ash) ajustada por um reostato intercalado no circuito. Obtém-se a centelha pela descarga de um condensador alimentado por um transformador de alta tensão.

O princípio no qual se baseia a análise **qualitativa** é a propriedade que cada elemento químico possui de emitir radiações em comprimentos de onda característicos, quando excitado convenientemente, por meio de arco elétrico ou centelha. Nem o tipo de combinação em que se acha o elemento, nem a diversidade de reações e temperatura do arco, nem a presença de substâncias estranhas exercem qualquer influência na posição das linhas correspondentes de cada elemento. Em princípio, por análise espectrográfica, pode-se identificar e determinar todos os elementos; entretanto, na prática, isso ocorre apenas com os metais e os semi-metais. Os elementos tipicamente não metálicos como os halogênios, oxigênio e outros, exigem técnicas especiais de espectroscopia no vácuo. Registram-se os espectros dos elementos em uma placa fotográfica (ou filme), onde podem ser detectados pelas medidas de seus comprimentos de onda, mas geralmente utiliza-se a comparação com os espectros de padrões de referência. Emprega-se também o ferro, que possui numerosas linhas ao longo de todo seu espectro, como referência na identificação dos comprimentos de onda dos elementos na amostra.

Na espectrografia de emissão usa-se muito frequentemente a **análise semiquantitativa**. Um tipo muito usado é o que estabelece uma comparação visual do enegrecimento da linha do elemento, como impureza na amostra, com as linhas do mesmo elemento, obtidas de padrões espectrográficos conhecidos. Assim pode-se, de uma maneira rápida, estimar a ordem de grandeza da concentração de um determinado elemento em uma amostra, com mais ou menos 50% do valor real. Embora o erro seja alto, deve-se considerar que como a análise espectrográfica de emissão é, normalmente, utilizada para a determinação de microconstituintes ($\mu\text{g EI/g}$ da matriz) este processo é ainda razoavelmente aceito.

A **análise quantitativa** fundamenta-se no fato de que a intensidade da radiação de um elemento é diretamente proporcional a sua concentração na amostra. Sendo o enegrecimento (resposta fotográfica) produzido na chapa ou filme fotográficos também proporcional à intensidade de radiação, conclui-se que ela é função da concentração. O processo indicado para a construção da curva analítica limita-se a concentrações, cujos valores de intensidades estão contidos na parte retilínea da curva característica da emulsão utilizada. Denomina-se **curva de calibração da emulsão fotográfica** a esta curva. Ela relaciona a quantidade de energia radiante incidente na emulsão fotográfica com o enegrecimento nela produzido.

A relação empírica entre a concentração (C) de um elemento numa amostra e a intensidade (I) de uma linha espectral pode ser expressa pela equação de Scheibe Lomakin⁽⁸⁾:

$$I = K \cdot C^m$$

Levam-se em consideração os desvios desta proporcionalidade, principalmente os causados pela auto-absorção, por meio do expoente m .

Utiliza-se a expressão (1), normalmente na forma logarítmica:

$$\log I = m \cdot \log C + \log K$$

Utilizando a equação (2) pode-se traçar curvas que relacionam $\log I$ com $\log C$, desde que os fatores m e $\log K$ permaneçam constantes. À curva assim obtida dá-se o nome de **curva analítica**.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Curvas de Volatilização

Para a escolha do melhor carreador entre as substâncias estudadas, fez-se uma observação do comportamento de cada carreador, em relação às impurezas, sob o ponto de vista da sensibilidade das linhas espectrais dos elementos. Para saber qual dos carreadores apresenta melhor sensibilidade, a maneira mais simples seria a observação da volatilização de cada um dos elementos com o carreador escolhido. Para esta observação utilizou-se a técnica espectrográfica de "placa móvel". Esta técnica utiliza um eletrodo contendo u'a mistura (120 mg) padrão de U_3O_8 , as impurezas consideradas e o carreador. Posteriormente, excita-se o eletrodo e registra-se o espectro numa placa fotográfica. No presente trabalho realizou-se a excitação num tempo de 60 segundos, sendo que de 5 em 5 segundos, movimentava-se a placa fotográfica automaticamente, daí surgindo a denominação placa móvel. Após os 60 segundos de exposição, tinham-se 12 espectros do padrão onde aparecem as linhas espectrais dos elementos estudados. Após as leituras densitométricas dessas linhas construíram-se as curvas de volatilização de cada um dos elementos, para cada carreador, nas três concentrações estudadas (2, 4 e 6%). Construíram-se as curvas de volatilização usando-se o logaritmo da intensidade relativa do elemento versus o tempo em segundos. A análise dessas curvas indicou o melhor intervalo de tempo, no qual ocorreu maior volatilização do elemento.

Para determinar a eficiência de um carreador com relação a outros, pela técnica da placa móvel, deve-se comparar as curvas de volatilização de um mesmo elemento, com todos os carreadores, em todas as concentrações. A curva de maior área representará a ocorrência de maior volatilização do elemento e, conseqüentemente, maior eficiência do carreador, para tal impureza. Construíram-se as curvas de volatilização, num total de 270, em papel monologarítmico, para que fosse possível concluir qual o melhor carreador e o melhor intervalo de volatilização dos elementos. Em outras palavras, quais os melhores tempos de exposição e de pré-exposição a serem usados. Para escolha do melhor carreador, seria muito difícil uma análise rigorosa, por meio de comparação visual das áreas, devido ao grande número de curvas obtidas. Por isso resolveu-se calcular todas as áreas por integração da intensidade em função do tempo (de 5 a 40 segundos), por computador, com um programa realizado pela Coordenadoria de Processamento de Dados, do I.E.A., utilizando-se as fórmulas de Newton⁽¹⁴⁾.

Os resultados dos cálculos dessas áreas estão nas tabelas II, III e IV, para cinco carreadores estudados. O carreador SrF_2 não consta das tabelas, pois verificou-se que as chapas fotográficas expostas para amostras contendo este carreador apresentavam, para todas as concentrações estudadas, fundo espectral extremamente intenso durante os 20 segundos iniciais de excitação. Isso impediria a análise da maioria dos elementos, pois o fundo espectral cobriria, por completo, o enegrecimento produzido pelo elemento, como impureza. Devido a este fato, excluiu-se este carreador.

III.2 – Curvas de Calibração da Emulsão Fotográfica

Construíram-se as curvas de calibração, para este trabalho, usando o espectro do elemento ferro e um acessório do espectrógrafo denominado setor rotatório. Aos valores de transmitância (T), obtidos das linhas espectrais, aplicou-se a transformada de Seidel ($S = 1 - \frac{100}{T}$)⁽¹⁸⁾, que torna mais extensa a parte retilínea da curva. Utilizaram-se as seguintes linhas espectrais de ferro, em três regiões do espectro compreendido entre 2000 e 3500 Å, tiradas de tabelas do National Bureau of Standard⁽¹¹⁾, ilustradas na tabela V.

III.3 – Preparação dos Padrões Espectrográficos

O New Brunswick Laboratory of New Jersey (USA) produz padrões espectrográficos para uso em análises de U_3O_8 , numerados de 95-1 a 95-7, preparados pela adição de impurezas na forma de solução ao padrão menos impuro (95-7). Outros laboratórios produzem U_3O_8 de elevada pureza; poder-se-iam adicionar a este óxido os elementos de interesse para a preparação de padrões.

Tabela II

Valores das Áreas Integradas de Cada Elemento, em
Função dos Carreadores Estudados, Aplicados na
Hazão de 2% sobre U_3O_8 .

Elemento	Carreador (2%)				
	LiF	NaF	In_2O_3	Ga_2O_3	$AgCl$
Ag	34,2	25,12	24,62	19,0	—
Al	21,16	28,86	—	—	8,08
B	10,45	12,67	24,75	16,29	20,13
Bi	29,01	28,5	23,59	26,0	23,34
Cd	2,37	2,53	8,1	4,8	6,18
Cr	4,67	—	8,92	11,27	—
Cu	39,37	46,42	39,1	40,33	39,82
Fe	18,57	22,79	25,92	21,36	19,04
Mg	16,4	—	10,29	11,74	3,23
Mn	16,4	25,56	32,57	30,09	23,53
Mo	—	6,31	12,33	6,11	6,91
Ni	7,82	8,71	16,1	11,09	19,65
P	—	6,85	14,05	7,72	11,19
Pb	35,85	29,62	17,07	23,91	14,73
Si	36,49	41,36	42,03	31,12	21,73
Sn	26,73	33,61	27,48	28,01	22,19
V	21,07	25,07	1,09	—	—
Zn	10,29	10,65	18,18	14,07	16,22

— : não ocorreu volatilização do elemento ou o n° de pontos (≤ 2)
é insuficiente para o cálculo da área.

Tabela III

Valores das Áreas Integradas de Cada Elemento, em
Função dos Carreadores Estudados, Aplicados na
Razão de 4% sobre U_3O_8 .

Elemento	Carreador (4%)				
	LiF	NaF	In_2O_3	Ga_2O_3	AgCl
Ag	31,75	39,77	32,77	11,94	—
Al	20,75	38,8	—	—	—
B	10,0	10,8	21,38	16,55	20,37
Bi	27,17	39,82	37,26	20,28	25,32
Cd	2,89	6,34	11,32	2,73	4,93
Cr	9,42	9,48	13,06	7,01	7,59
Cu	33,43	39,59	54,32	31,12	47,03
Fe	18,3	25,62	34,34	16,76	31,84
Mg	6,4	13,47	19,15	6,88	5,85
Mn	13,12	17,13	43,87	23,18	34,71
Mo	—	—	15,95	—	11,77
Ni	0,83	1,38	21,1	—	30,9
P	—	—	13,5	6,01	9,77
Pb	36,25	42,54	32,14	20,24	16,13
Si	38,14	31,05	62,15	23,02	17,12
Sn	41,98	43,91	40,3	24,51	28,05
V	26,76	32,09	1,47	—	12,52
Zn	2,0	13,45	24,87	—	15,13

— : não ocorreu volatilização do elemento ou o nº de pontos (<2) é insuficiente para o cálculo da área.

Tabela IV

Valores das Áreas Integradas de Cada Elemento, em
Função dos Carreadores Estudados, Aplicados na
Razão de 6% sobre U_3O_8 .

Elemento	Carreador (6%)				
	LiF	NaF	In_2O_3	Ga_2O_3	AgCl
Ag	10,89	35,36	31,01	—	—
Al	—	0,44	—	—	—
B	21,18	10,79	18,9	14,78	22,72
Bi	10,77	22,69	40,29	18,77	27,10
Cd	3,99	5,04	9,09	—	5,55
Cr	—	13,96	10,46	—	14,89
Cu	29,15	33,29	24,64	27,02	—
Fe	5,49	29,82	25,41	12,05	41,68
Mg	—	11,5	11,52	—	12,7
Mn	9,95	28,06	32,38	18,44	43,0
Mo	—	3,03	16,54	—	19,1
Ni	—	13,6	9,43	—	46,37
P	14,13	—	13,61	4,6	4,99
Pb	12,38	32,3	33,53	18,39	17,4
Si	26,82	44,98	38,57	17,72	9,39
Sn	13,56	42,62	38,14	25,99	31,03
V	—	29,0	1,29	—	26,93
Zn	7,76	8,8	22,94	—	23,12

— : não ocorreu volatilização do elemento ou o nº de pontos (<2) é insuficiente para o cálculo da área.

Tabela V

Linhas Espectrais de Ferro Utilizadas para a
Calibração da Emulsão Fotográfica.

Região (Å)	Linha de Fe (Å)	Elementos estudados	Padrão interno
2800	2621,66	Al, B, Cd, Mg, Mn, P e Si	Ag
3000	3018,98	Bi, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn e V	Co
3300	3306,35	Ag, Cu e Zn	—
— : não se utilizou linha de padrão interno nesta região			

Para conseguir padrões contendo quantidades de certos elementos, por exemplo: Fe, Al, Si, Cr e V, com valores abaixo do padrão menos impuro do New Brunswick Laboratory, pensou-se em utilizar U_3O_8 proveniente do Laboratório da Johnson Matthey & Co. Limited, U.S.A., ao qual adicionar-se-iam as impurezas. Entretanto, ao efetuar-se uma análise espectrográfica qualitativa de ambos os U_3O_8 , o menos impuro do New Brunswick (95-7) e o da Johnson Matthey, chegou-se à conclusão de que o primeiro é ainda mais puro que este último. Devido a este fato, e, por não se dispor de outros U_3O_8 , fez-se uso, neste trabalho, dos padrões do New Brunswick Laboratory.

Desconhecendo-se os métodos químicos usados na obtenção do U_3O_8 utilizado como padrão e de eventuais amostras a serem analisadas, resolveu-se padronizar o procedimento. Fez-se então um tratamento dos padrões e das amostras com HNO_3 . Após secagem sob radiação infra-vermelha e depois, calcinação em mufla, obteve-se novamente U_3O_8 . Este tratamento consiste em:

1º) Tratamento de 5,9 g de U_3O_8 (\cong 5 g de U) com 20 ml de HNO_3 (1 : 1), obtendo-se solução de nitrato de urânio.

2º) Evaporação da solução sob radiação infra-vermelha. Calcinação do sal cristalizado a aproximadamente $900^\circ C$, durante uma hora, obtendo-se U_3O_8 .

Sabe-se⁽²²⁾ que a matriz espectrográfica deve ter as mesmas composições químicas e características físicas e metalúrgicas semelhantes à amostra a ser analisada. Pretendeu-se com esse tratamento obter padrões e amostras com características semelhantes.

É importante ressaltar que, para a determinação do elemento boro, não se pode efetuar o tratamento da matriz de U_3O_8 com HNO_3 . Isto porque ocorre considerável perda de boro durante a evaporação de suas soluções ácidas (HNO_3 , H_2SO_4 e $HClO_4$), devido a formação de ácido bórico⁽¹²⁾.

III.4 – Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos

Após o tratamento dos padrões com ácido nítrico e obtenção de U_3O_8 , conforme descrito em III.3, ao óxido adicionam-se os carreadores $AgCl$, ($NaF + 1\% Co$, como Co_3O_4) e In_2O_3 em porcentagens de 6, 8 e 4%, respectivamente, calculada sobre a matriz de octóxido de triurânio.

Colocam-se as misturas em pequenos frascos de poliestireno e agitam-se em vibrador Wig L Bug, para homogeneização, durante 10 minutos.

Pesam-se 120 mg de cada mistura homogeneizada e colocam-se em eletrodos de grafita para excitação no espectrógrafo. O eletrodo constitui o ânodo no arco elétrico; o cátodo é uma pequena barra também de grafita.

III.5 – Preparação das Amostras

A preparação da amostra para análise consiste primeiramente em converter o urânio e seus compostos, diferentes de U_3O_8 , neste óxido, para posterior tratamento com ácido nítrico, conforme descrito em III.3.

É relativamente fácil transformar o próprio urânio e seus compostos em U_3O_8 . A maioria dos compostos de urânio (diuranatos, carbonatos e outros óxidos), como o próprio urânio, por simples aquecimento sob raios infravermelho, depois em bico de Bunsen e posterior calcinação a aproximadamente $800^\circ C$, por uma hora, são transformados em U_3O_8 . Outros compostos requerem um tratamento mais delicado, como, por exemplo, a conversão de UF_4 em U_3O_8 , conforme descrição no item a seguir

III.6 – Transformação de UF_4 em U_3O_8

O tetrafluoreto de urânio (UF_4), um sal de cor verde, é um produto intermediário de muita importância na indústria nuclear. Daí o grande interesse no desenvolvimento de métodos para sua análise.

Descreve-se a seguir o procedimento usado no Laboratório de espectrografia, do I.E.A., para a transformação do sal verde em U_3O_8 .

Numa cápsula de platina de 750 ml colocam-se 10 g de UF_4 previamente pulverizado e adicionam-se 50 ml de ácido nítrico e cerca de 100 ml de água destilada.

Coloca-se a cápsula sobre banho de areia e aquece-se a descoberto para evaporar os gases nitrosos; deixa-se esfriar e adicionam-se mais 100 ml de água destilada e 25 ml de água oxigenada a 110 volumes. Aquece-se até dissolução completa do sal. A coloração da solução deve ser amarela, caso contrário, evapora-se até secura, sem calcinar, e repete-se o tratamento com ácido nítrico e água oxigenada.

Evapora-se a solução até secura, sem calcinar, de maneira a obter um resíduo alaranjado claro. Coloca-se esse resíduo na mufla a $800^\circ C$, por uma hora, obtendo-se assim o U_3O_8 .

Analisa-se os elementos B e Si, diretamente em UF_4 , segundo Alduan et alii⁽³⁾, devido à ocorrência de perda desses elementos durante a conversão.

III.7 – Linhas Espectrais Utilizadas

É de suma importância para o bom desenvolvimento de um trabalho de espectrografia de emissão a escolha da linha espectral do elemento a ser determinado. Deve-se levar em consideração a sensibilidade e a posição da linha no espectro.

A linha espectral escolhida deve apresentar boa sensibilidade, isto é, provocar enegrecimento na chapa ou filme fotográficos, mesmo estando em baixas concentrações (μg EI/g da matriz, ou menos).

A linha escolhida deve estar numa região que não apresente fundo espectral e nem possua linhas de outros elementos, que dificulte a sua leitura densitométrica.

Efetuuou-se a verificação e seleção das melhores linhas espectrais dos elementos estudados por meio das tabelas de comprimentos de onda, no National Bureau of Standards⁽¹¹⁾. Chegou-se à conclusão que as melhores linhas estavam compreendidas entre 2000 e 3500 Å. As linhas escolhidas para os elementos estudados neste trabalho estão relacionados na tabela VI.

Tabela VI

Linhas Espectrais Escolhidas para os Elementos Analisados em U_3O_8

Elemento	Compr. de onda (Å)	Elemento	Compr. de onda (Å)
Ag (*)	3280,68	Mn (*)	2794,82
Al (*)	2567,99	Mo (*)	3132,59
B (*)	2497,73	Ni (*)	3050,82
Bi (*)	3067,72	P (*)	2553,28
Cd (*)	2288,02	Pb (*)	2833,06
Cr (**)	2843,25	Si (*)	2514,32
Cu (*)	3273,96	Sn (*)	2839,99
Fe (*)	3047,60	V (*)	3183,98
Mg (**)	2795,53	Zn (*)	3345,02

(*) = Linha espectral produzida pelo elemento no estado neutro.
(**) = Linha espectral produzida pelo elemento no estado ionizado.

III.8 – Escolha do Padrão Interno

A técnica do padrão interno, introduzida por Gerlach⁽²⁾, em 1925, constitui um processo eficaz para melhorar a precisão das análises espectrográficas quantitativas. O padrão interno é um elemento presente nas mesmas concentrações na amostra e nos padrões utilizados para construção das curvas analíticas. Para estas curvas, ao invés de usar os valores das intensidades das raias do elemento que se quer determinar, usam-se as relações entre esses valores e os das intensidades de uma raia escolhida como padrão interno.

Escolheu-se aqui o elemento Co como padrão interno, por apresentar um espectro simples e possuir um tempo de volatilização semelhante ao da maioria dos elementos analisados. Verificou-se este fato excitando-se um padrão de U_3O_8 contendo cobalto e construindo-se a curva de volatilização deste elemento.

Durante a agitação, em vibrador Wig L Bug, da mistura de carreador AgCl mais 1% Co (como Co_3O_4) verifica-se a formação de grânulos compactos grandes, não ocorrendo perfeita homogeneização da mistura.

Resolveu-se, então, não utilizar o elemento cobalto, como padrão interno. Ocorre que nos padrões de U_3O_8 já existiam quantidades de prata variando de 0,1 a 1,1 Ag/g U. Com isso, não teríamos a mesma concentração de Ag em todos os padrões. Mas, com a adição de 6% AgCl a esses padrões, tem-se um aumento de aproximadamente 60000 μ g de Ag/g U, em cada padrão. Assim, a variação de concentração inicial de prata pode ser desprezada.

As linhas espectrais escolhidas para os padrões internos foram:

Co : 3086,78 Å (I)

Ag "1" : 2331,37 Å (II)

Ag "2" : 2721,47 Å (I)

Deve-se ressaltar que na formação do par analítico (elemento e padrão interno) é conveniente utilizar linhas espectrais produzidas pelos elementos no mesmo estado (neutro ou ionizado). Devido a este fato, escolheram-se duas linhas de prata: "1" : estado neutro, e "2" : estado ionizado.

III.9 – Equipamentos e Acessórios

a) Espectrógrafo de emissão

Utilizou-se um espectrógrafo de montagem tipo "Ebert", da Jarrell-Ash Co., de 3,4 m, equipado com retículo de difração de 15000 linhas por polegada, produzindo uma dispersão linear em torno de 2,47 Å/mm, no espectro de segunda ordem.

b) Fonte de excitação

Modelo Jarrell-Ash Standard Variource.

c) Microfotômetro

Microfotômetro comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

d) Fotoprocessador

Modelo da Jarrell-Ash, com controle termostático. Tem a função de revelar, fixar e secar as placas fotográficas, após exposição à radiação, no espectrógrafo.

e) Setor logarítmico

Utilizado para calibração da emulsão fotográfica. Modelo da Jarrell-Ash, construído para uma relação de intensidades (I_0 / I) = 2, com sete degraus e velocidade máxima de 260 rotações por minuto.

f) Chapas fotográficas

Utilizaram-se chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1), de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento, de uso recomendado para análise, ao nível de traço, na região espectral em torno de 2200 a 4400 Å.

g) Eletrodos

Utilizaram-se eletrodos de grafita, grau AGKSP, de elevada cristalinidade e condutividade térmica, procedentes da National Carbon Company. Os modelos usados foram:

Ânodo : AGKSP - 9066

Cátodo : SPKL - 4236

Suporte : AGKSP-L - 3919

III.10 – Condições Experimentais

Descrevem-se, resumidamente, as condições experimentais escolhidas para o uso do espectrógrafo, microfotômetro e fotoprocessador:

a) Rede de difração

Com 15000 linhas por polegada, com máscara de 3 cm de abertura, colocada na frente da rede de difração.

b) Ângulo da rede de difração

Ângulo 1000 para todos os elementos estudados.

c) Tempo de pré-exposição

Cinco segundos.

d) Tempo de exposição

Trinta e cinco segundos.

e) Corrente elétrica

Dez ampères, arco de corrente contínua, estabilizada para 230 Volts.

f) Carga do ânodo

Cento e vinte miligramas (120 mg) da mistura (U_3O_8 + carreador).

g) Fenda do espectrógrafo

Dez micra de largura e três milímetros de altura.

h) Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo

Quarenta e sete centímetros (47 cm), com lente condensadora.

i) Distância entre o cátodo e o ânodo

Quatro milímetros (4 mm).

j) Placas fotográficas

Usaram-se duas placas SA-1, da Kodak.

k) Tempo de revelação

Três minutos, 18°C, revelador D-19, da Eastman Kodak Co.

l) Banho paralizador

Com "Stop Bath", da Kodak, por alguns segundos.

m) Fixação

Com "Fixer" da Kodak, durante cinco minutos.

n) Lavagem

Com água desionizada, durante quinze minutos.

o) Secagem

Trinta e cinco minutos em temperatura ambiente e mais cinco minutos com ar quente, no fotoprocessador.

p) Largura da fenda do microfotômetro

Cinco micra.

q) Altura da fenda do microfotômetro

Sete décimos de mm (0,7 mm).

III.11 – Curvas Analíticas

Aos valores de transmitância obtidos das linhas espectrais, nas exposições dos padrões espectrográficos, aplicou-se a transformada de Seidel. Por meio destes valores obtém-se, na curva de calibração, a razão de intensidades do par analítico (elemento e padrão interno), ou simplesmente, o valor de intensidade do elemento, quando este não utiliza padrão interno. Constroem-se as curvas analíticas dos elementos colorando-se em gráfico os logaritmos dos valores de intensidades ou relações destas (elemento e padrão interno) contra os logaritmos das concentrações correspondentes. Estas curvas estão ilustradas nas figuras 1, 2, 3, 4 e 5.

Corrigiu-se o fundo espectral, surgido eventualmente, por meio da diferença entre a intensidade da raia do elemento e a intensidade do fundo espectral, medida nas proximidades da linha, à direita

Construíram-se as curvas analíticas de cada elemento por intermédio dos padrões do New Brunswick Laboratory. Queimou-se cada padrão em duplicata, produzindo quatro valores de intensidades para cada valor de concentração do elemento.

Observando as curvas analíticas notou-se que, para os elementos Cd, Mg, Cu e Mo, os dois padrões de menor teor em impurezas apresentavam quase o mesmo enegrecimento na placa fotográfica. Atribui-se este fato à presença dos citados elementos como impureza residual nos padrões utilizados. Corrigiram-se então as curvas analíticas daqueles elementos, utilizando o método gráfico descrito por Duffendack et alii⁽²¹⁾, de aproximações sucessivas.

III.12 – Descrição Geral do Método para Análise Quantitativa de Impurezas em Urânio e seus Compostos

A fase inicial do método aqui descrito consiste em converter a amostra em U_3O_8 e, posteriormente, efetuar o tratamento com ácido nítrico, como descrito em III.3 e III.5. Com o U_3O_8 obtido preparam-se as amostras com a adição dos carreadores (NaF + 1% Co, como Co_3O_4), AgCl e In_2O_3 , nas concentrações de 6, 6 e 4%, respectivamente, sobre U_3O_8 . Com o In_2O_3 não se utilizou padrão interno, pois as curvas analíticas dos elementos determinados com ele apresentavam melhor linearidade sem o padrão interno.

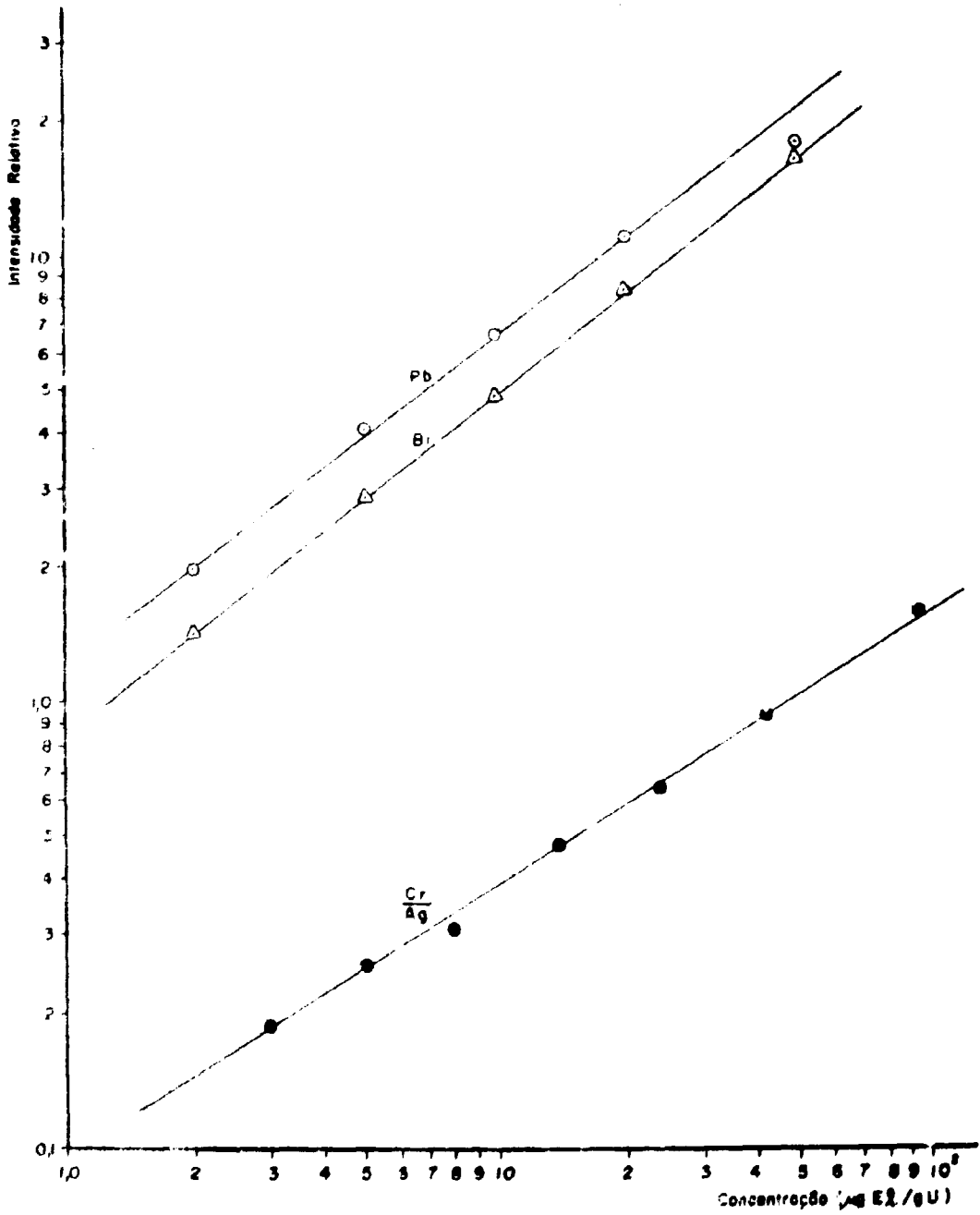


Figura 1 - Curvas analíticas dos elementos:
 Pb(2833,06 Å), Bi(3067,72 Å), Cr(2843,25 Å) / Ag(2331,37 Å)

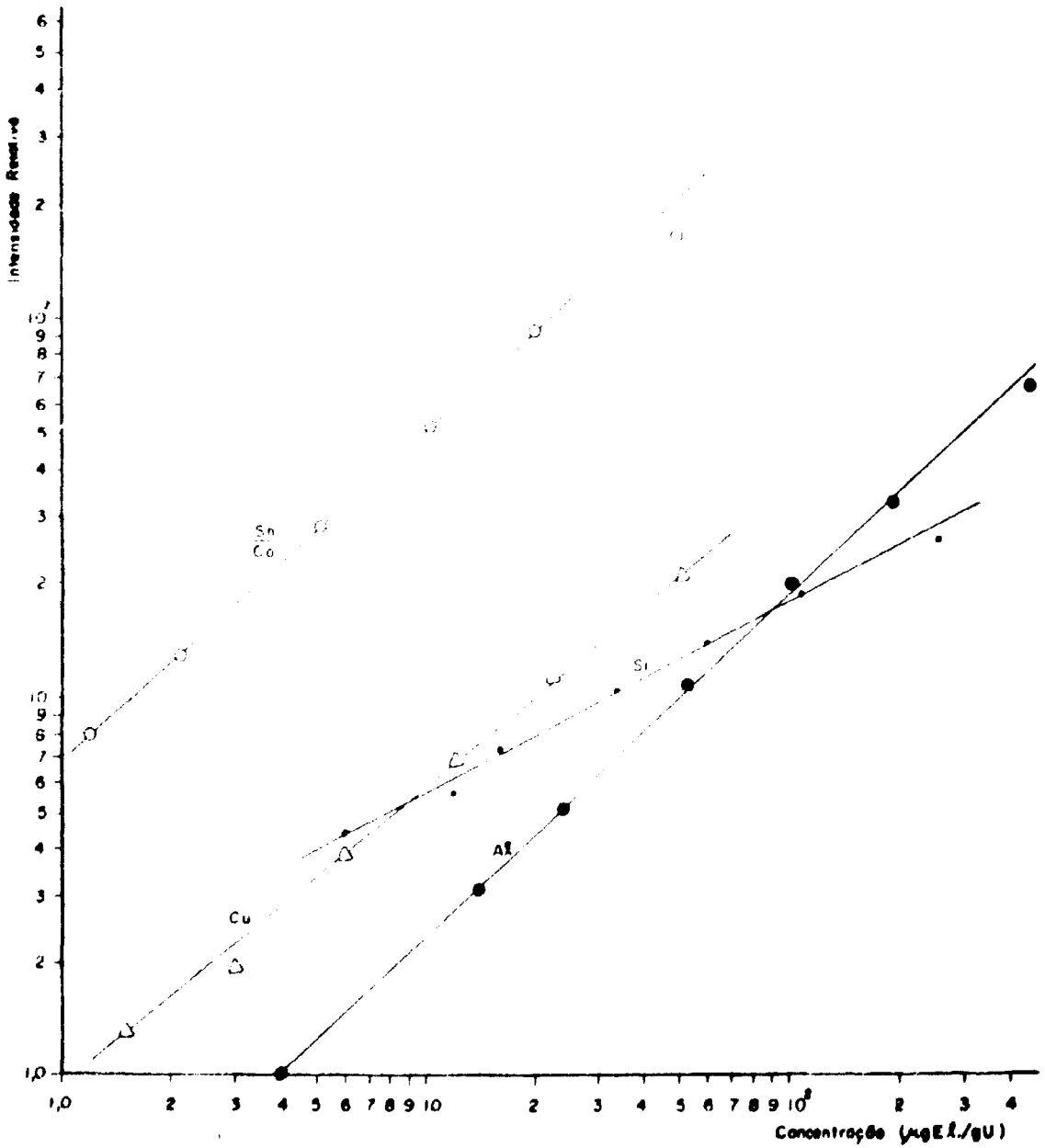


Figura 2 — Curvas analíticas dos elementos:
 Sn(2839,99 Å) / Co(3086,78 Å), Cu(3273,96 Å),
 Si(2514,32 Å), Al(2567,99 Å)

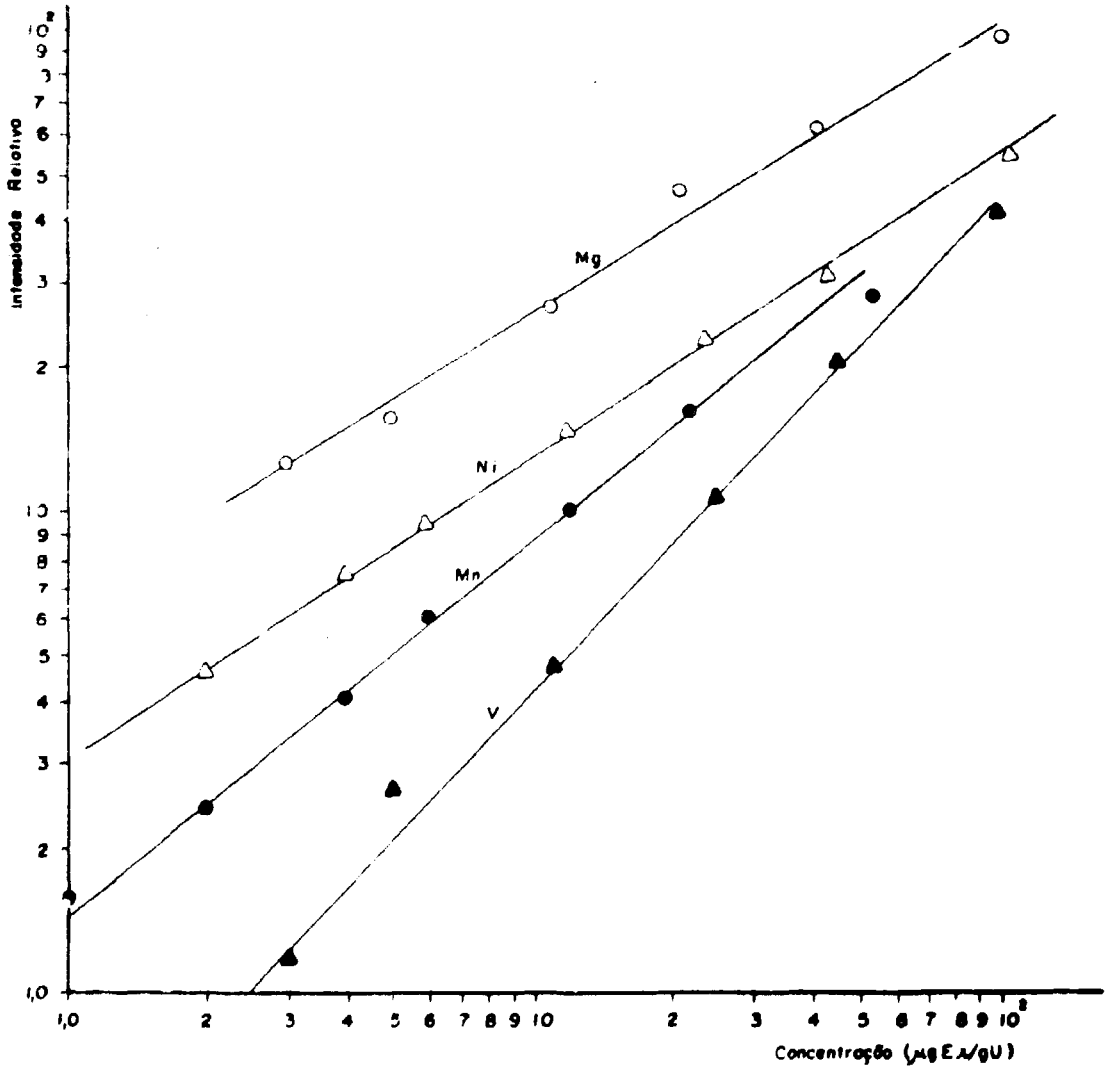


Figura 3 - Curvas analíticas dos elementos:
 Mg(2795,63 Å), Ni(3050,28 Å),
 Mn(2794,82 Å), V(3183,98 Å)

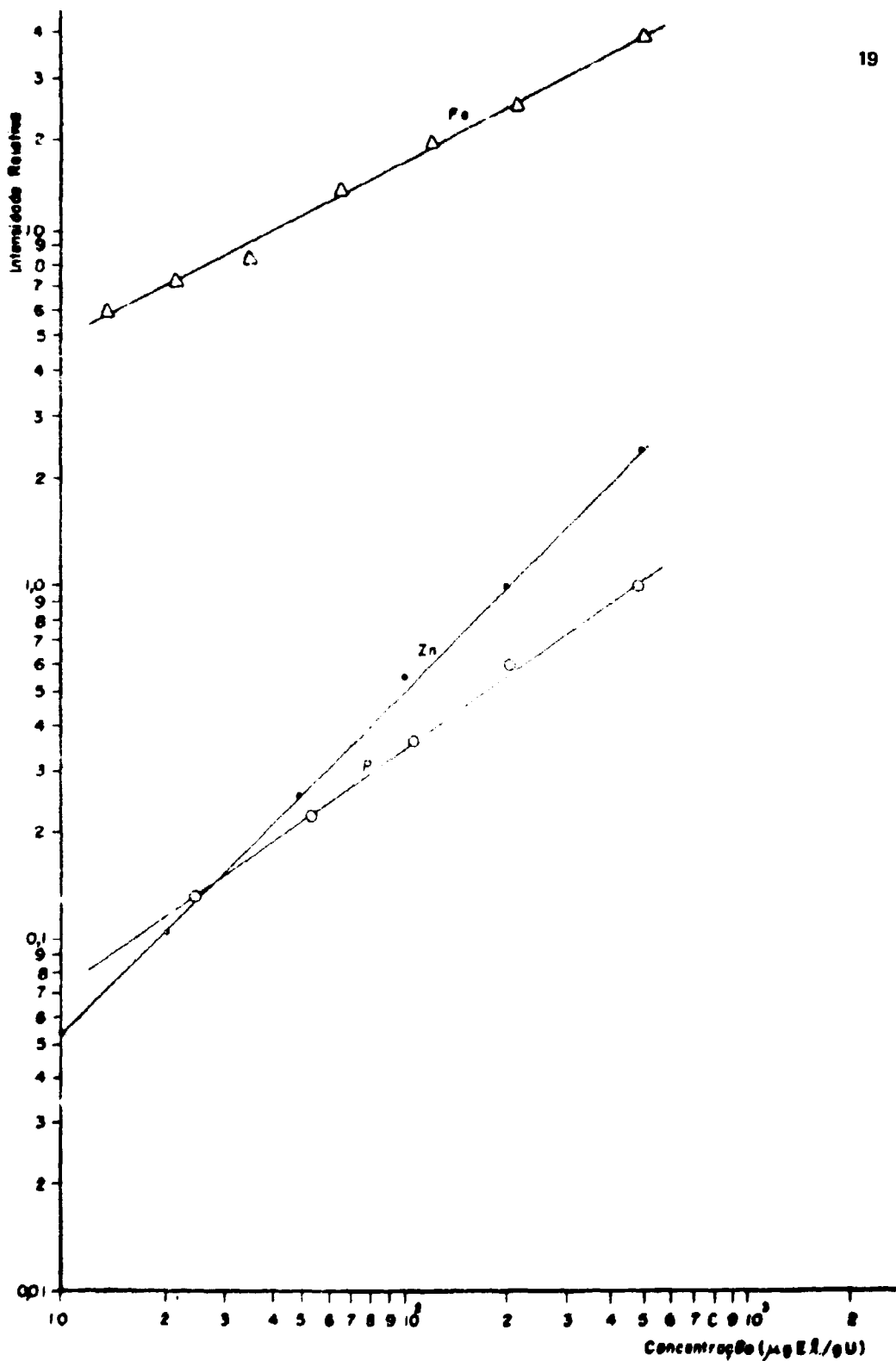


Figura 4 - Curvas analíticas dos elementos:
 Fe(3047,60 Å), Zn(3345,02 Å), P(2553,28 Å)

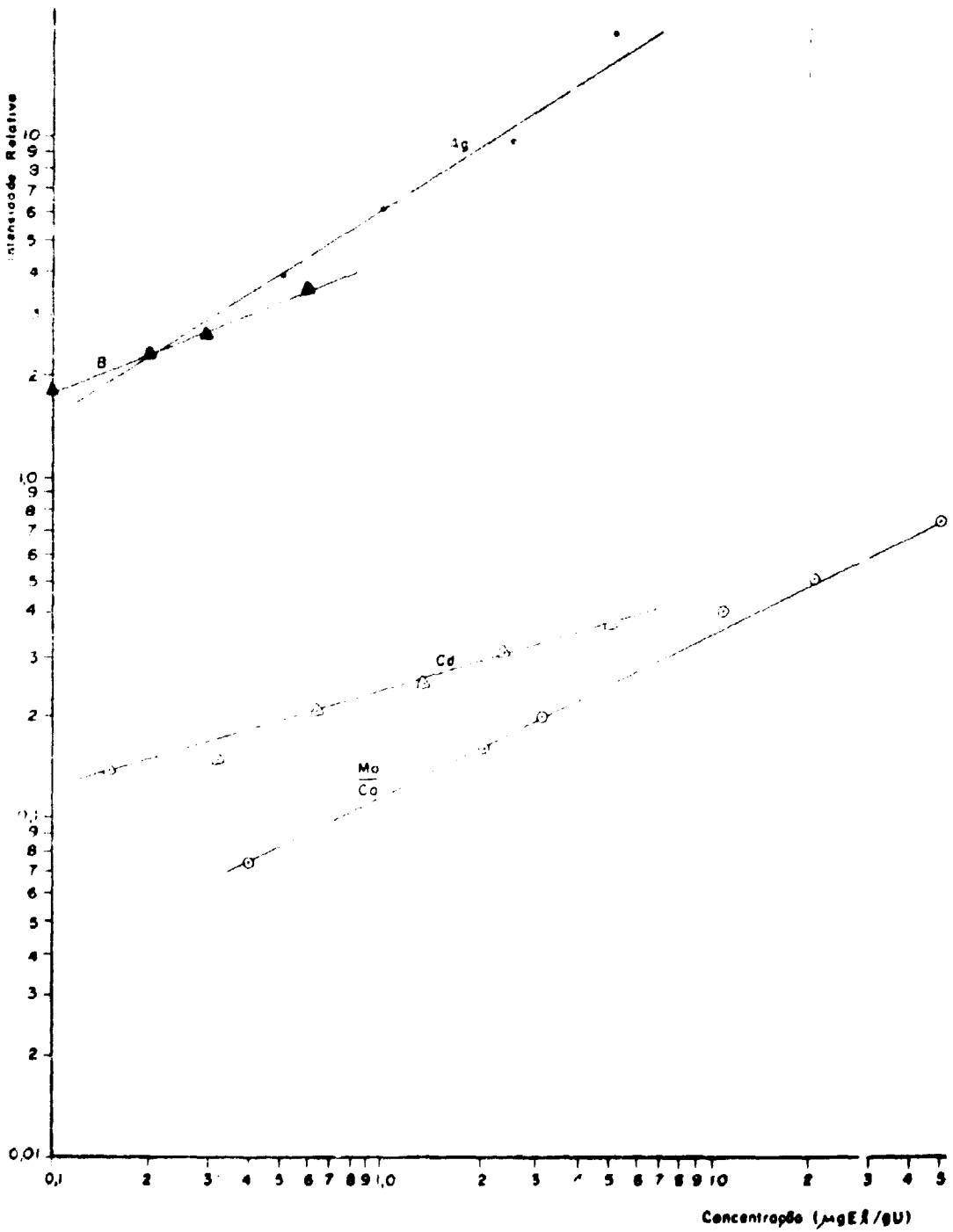


Figura 5 - Curvas analíticas dos elementos:
 Ag(3280,68 Å), Cd(2288,02 Å), B(2497,73 Å),
 Mo(3132,69 Å) / Co(3088,78 Å)

As misturas são homogeneizadas, uma a uma, em agitador mecânico, durante dez minutos. Em seguida, preparam-se os eletrodos. Pesam-se três porções de 120 mg de cada mistura e coloca-se cada uma em eletrodos do tipo AGKSP-9066. Por meio de um estilete de aço inoxidável (figura 6) comprime-se a mistura no eletrodo, abrindo-se um canal desde a superfície até a base da amostra. Este orifício tem a finalidade de facilitar o escape dos gases formados durante a excitação e localizados no interior da mistura. A preparação da pastilha com o citado orifício é um fator muito importante para o processo de excitação da amostra. Se, ao comprimirmos a amostra, não tivermos uma superfície totalmente plana e lisa, isto é, sem rachaduras e sem grãos soltos de amostra, ao iniciar-se a excitação ocorre a projeção de urânio no arco. Isso provoca um intenso fundo espectral, que sempre deve ser evitado, para melhor procedimento da análise.

Efetua-se em paralelo, na mesma placa fotográfica, a excitação de alguns padrões, nas condições já pré-estabelecidas, para comparação e correção eventual da curva analítica.

Calculam-se as concentrações dos elementos na amostra analisada interpolando-se, nas curvas analíticas, os valores das intensidades relativas das linhas espectrais.

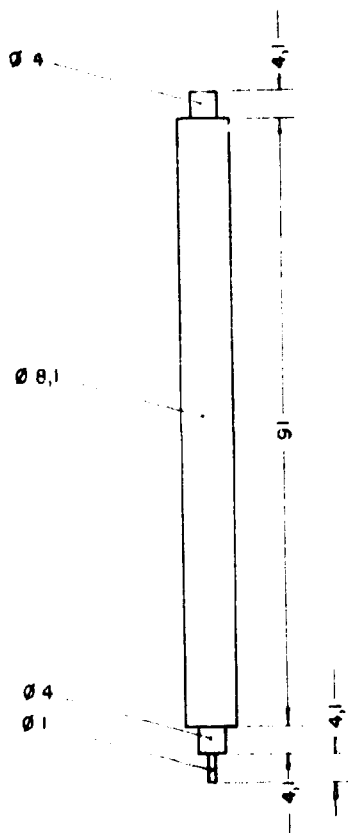


Figura 6 – Geometria e dimensões (em mm) do estilete de aço inoxidável utilizado na preparação da pastilha no eletrodo.

IV – RESULTADOS E CONCLUSÕES

IV.1 – Escolha dos Carreadores mais Adequados

A escolha dos carreadores para a determinação dos elementos estudados baseou-se na análise comparativa das áreas integradas apresentadas nas tabelas II, III e IV. Procedeu-se tal comparação analisando a área de cada elemento com todos os carreadores, em todas as concentrações estudadas. Foram selecionados três carreadores que apresentavam maior área (curva de volatilização das impurezas). Distribuíram-se, então, tais impurezas entre os carreadores: 4% In_2O_3 (Cd, Si, Mn, Mg, Zn, Cu e P), 6% NaF (Al, Ag, Pb, Sn, V e Bi) e 6% AgCl (Fe, Ni, Mo, B e Cr).

Excitaram-se as misturas dos sete padrões de U_3O_8 utilizados, com cada um dos carreadores selecionados e posteriormente construíram-se as curvas analíticas. Notou-se que, utilizando o carreador 4% NaF, embora os elementos apresentassem linhas livres de fundo espectral, deixava muito a desejar, quanto à sensibilidade. Excluiu-se, então, tal carreador e, voltando à análise das áreas integradas (tabelas II, III e IV), nova escolha recaiu sobre 6% NaF.

Além do estudo comparativo das áreas integradas, construíram-se, com os carreadores escolhidos, as curvas analíticas dos dezoito elementos estudados em matriz de U_3O_8 . Finalmente, comparando tais curvas, fez-se uma nova distribuição dos elementos entre os três carreadores selecionados, conforme tabela VII.

Tabela VII

Distribuição dos Dezoito Elementos e os Correspondentes Carreadores Recomendados para a Análise Espectrográfica Quantitativa de Impurezas em Urânio.

Grupo	Carreador	Elementos determinados
I	6% AgCl	Mo, Ni, Cr, Zn, Cd, Mg e Fe
II	6% NaF	Pb, Bi, Sn, Al, V, Cu e Ag
III	4% In_2O_3	P, Mn, B e Si

Após esta distribuição construíram-se novamente, para cada grupo, as curvas analíticas, utilizando os padrões internos: cobalto para os carreadores NaF e In_2O_3 , e a própria prata para o AgCl. Ocorre que, para a maioria dos elementos, o padrão interno não efetuava as correções da maneira esperada e os resultados não eram satisfatórios. Após um estudo comparativo das curvas analíticas obtidas com e sem padrão interno, chegou-se à conclusão de que a grande maioria dos elementos seria melhor determinada sem o emprego de padrão interno. Ilustra-se, na tabela VIII, o resultado final deste estudo e nas figuras 7, 8 e 9, as curvas de volatilização finalmente selecionadas, para cada uma das impurezas.



Figura 7 — Curvas de volatilização dos elementos:
Si, B, P e Mn utilizando 4% In_2O_3 como carreador.

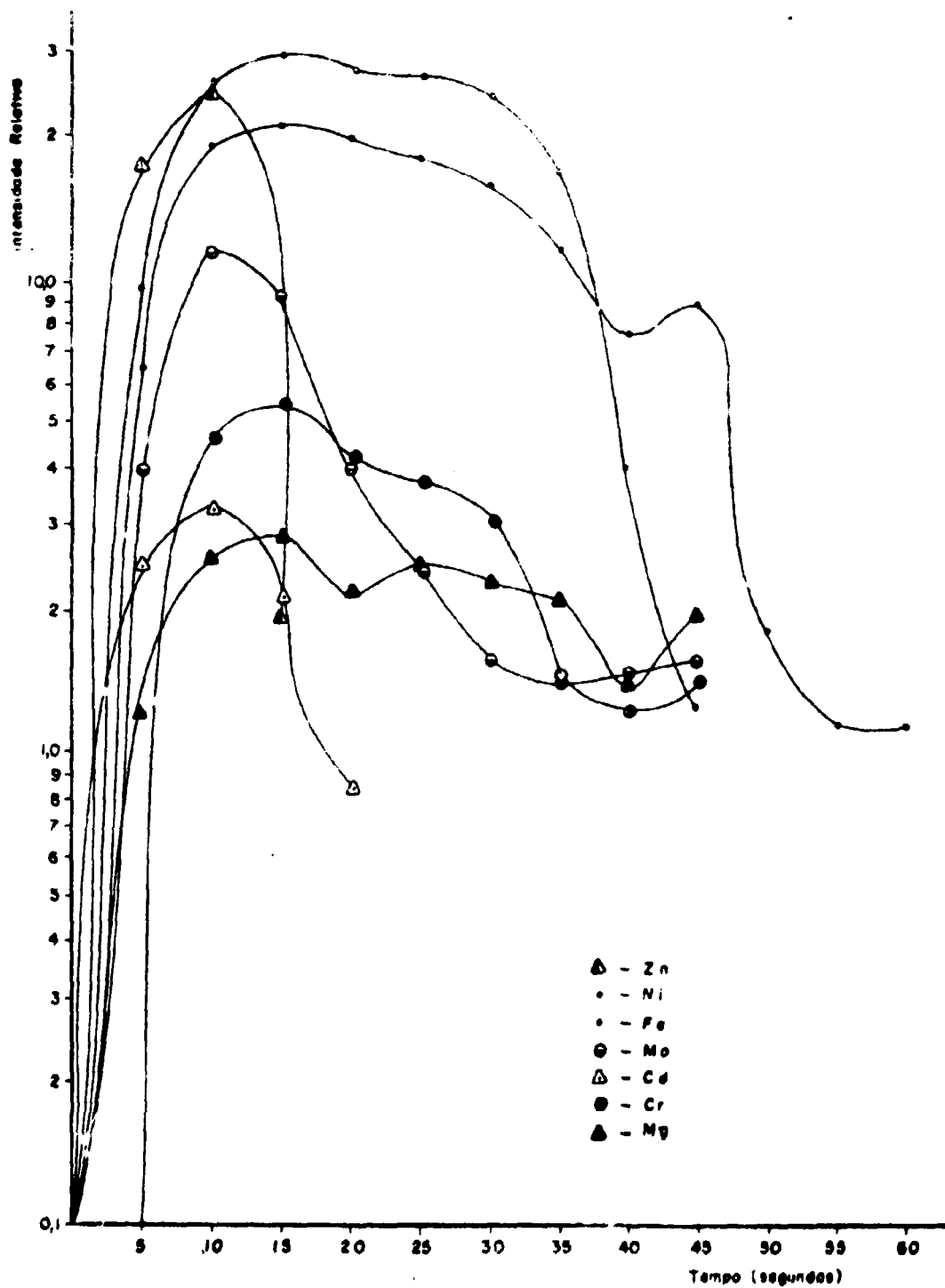


Figura 8 - Curvas de volatilização dos elementos: Zn, Ni, Fe, Mo, Cd, Cr e Mg utilizando 6% AgCl como carreador.

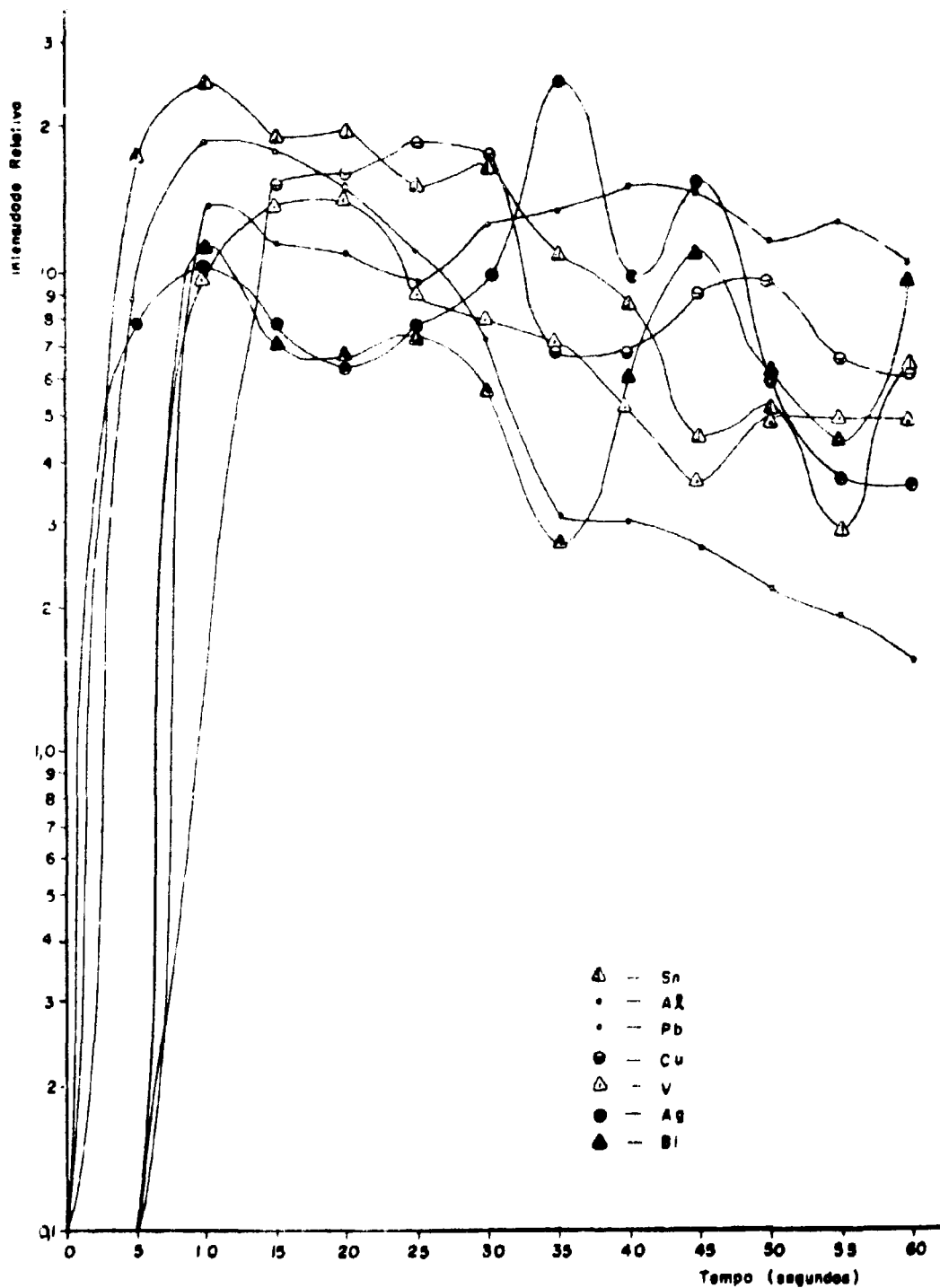


Figura 9 - Curvas de volatilização dos elementos: Sn, Al, Pb, Cu, V, Ag, e Bi utilizando 6% NaF como carreador.

Tabela VIII

Distribuição Final dos Dezoito Elementos, os Carreadores e os Padrões Internos Correspondentes, Recomendados para a Análise Quantitativa de Impurezas em Urânio.

Grupo	Carreador (%)	Elemento	Padrão Interno (P.I.)
I	6% AgCl	Cd	Sem P.I.
		Cr	Com P.I. (Ag)
		Fe	Sem P.I.
		Mg	Sem P.I.
		Mo	Com P.I. (Ag)
		Ni	Sem P.I.
		Zn	Sem P.I.
II	6% NaF	Ag	Sem P.I.
		Al	Sem P.I.
		Bi	Sem P.I.
		Cu	Sem P.I.
		Pb	Sem P.I.
		Sn	Com P.I. (Co)
		V	Sem P.I.
III	4% In ₂ O ₃	B	Sem P.I.
		Mn	Sem P.I.
		P	Sem P.I.
		Si	Sem P.I.

IV.2 – Escolha dos Melhores Tempos de Pré-Exposição e Excitação

Escolheram-se os melhores tempos de pré-exposição e excitação utilizando-se das curvas analíticas construídas em papel log-log. Analisando-as e verificando o comportamento da amostra, durante a excitação, observou-se que a maior volatilidade ocorria durante os quarenta segundos iniciais e que somente após os primeiros cinco segundos é que se notava estabilidade na excitação.

Fixou-se então em cinco segundos o tempo de pré-exposição, necessário para estabilização do arco elétrico, no início da excitação, e em trinta e cinco segundos o tempo de exposição total, suficiente para a volatilização dos elementos.

IV.3 – Limites de Detecção

Procurou-se no estudo de carreadores ensaiados neste trabalho selecionar o menor número deles e utilizá-los na análise quantitativa de impurezas, atingindo limites de detecção exigidos para urânio e seus compostos de elevada pureza química.

A distribuição dos dezoito elementos como impurezas em urânio, em três grupos, possibilita o cálculo quantitativo em baixas concentrações, satisfazendo plenamente o objetivo procurado neste trabalho.

A tabela IX apresenta os limites de detecção e as escalas úteis de concentração dos elementos analisados

Tabel. IX

Limites de Detecção Quantitativa dos Dezoito Elementos Estudados neste Trabalho. Aplicação à Análise de Urânio de Elevada Pureza.

Grupo	Carreador	Elemento	Limite de detecção ($\mu\text{g EI/g U}$)	Intervalo útil de concentração ($\mu\text{g EI/g U}$)
I	0,5 AgCl	Cd	0,15	0,15 – 5
		Cr	3	3 – 95
		Fe	14	14 – 520
		Mg	3	3 – 101
		Mo	0,4	0,4 – 51
		Ni	2	2 – 110
		Zn	10	10 – 500
II	6% NaF	Ag	0,2	0,2 – 5,1
		Al	4	4 – 500
		Bi	2	2 – 50
		Cu	1,5	1,5 – 52
		Pb	2	2 – 50
		Sn	1,2	1,2 – 50,2
		V	3	3 – 100
III	4% In ₂ O ₃	B	0,1	0,1 – 0,6
		Mn	1	1 – 54
		P	25	25 – 500
		Si	6	6 – 260

IV.4 – Aplicação do Método aqui Descrito na Análise Quantitativa de Impurezas em Urânio Nuclearmente Puro

Realizaram-se várias aplicações do método aqui descrito em análises quantitativas de impurezas em amostras de urânio (urânio metálico, diuranato de amônio, tetrafluoreto de urânio e dióxido de urânio) natural e enriquecido.

Fez-se uma das aplicações do método numa análise de UO₂ enriquecido (3,4%), proveniente da Mitsubishi Nuclear Fuel Company, Ltd. (Japan). Ilustram-se, na tabela X, para efeito de comparação, os resultados obtidos e os do certificado de pureza, que acompanhava tal amostra.

IV.5 – Precisão, Exatidão e Aceitabilidade do Método Proposto

Na análise da precisão do método proposto calculou-se o desvio padrão (σ) e desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) (ν)

Avaliou-se a exatidão por meio de padrões conhecidos e caracterizaram-se os resultados pela diferença entre a média e o valor nominal, segundo McFarren⁽¹⁹⁾. Calcularam-se os valores dos erros médio e relativo.

Com os valores de precisão e exatidão calculados, aplicou-se o teste de aceitabilidade do método⁽¹⁶⁾.

Conseguiram-se os valores dos parâmetros acima definidos e ilustrados na tabela XI, por meio de dezenove determinações de um padrão conhecido, para cada um dos elementos analisados. Ocorre que, aplicado o teste de aceitabilidade aos resultados obtidos, notou-se que, para quase todos os elementos impurezas, muitos dos valores foram desprezados por serem considerados aberrantes. Devido a esse fato, nota-se, na tabela XI, que o número de determinações (n) varia de quinze a dezenove.

Analisando-se, novamente, a tabela XI, nota-se que os valores de erro total de todos os elementos estudados são inferiores a 50%, o que assegura a aceitabilidade do método proposto.

Tabela X

Comparação de Resultados de Análises de Elementos Traços em UO₂ Enriquecido (3,4% ²³⁵U)

Elemento	Certificado de pureza do fornecedor ($\mu\text{g EI/g U}$)	Método proposto neste trabalho ($\mu\text{EI/g U}$)
Ag	—	0,2
Al	10	16
B	0,4	0,1
Bi	1	1
Cd	0,4	0,2
Cr	10	12
Cu	1	2,5
Fe	80	70
Mg	5	7,5
Mn	6	1,5
Mo	3	5
Ni	10	12,5
P	—	25
Pb	6	5,5
Si	40	42
Sn	1	1
V	1	3
Zn	10	10

OBS.: Para os elementos Ag e P não foi especificada a concentração pelo fornecedor

Tabela XI

Valores Obtidos para os Parâmetros Precisão, Exatidão e Aceitabilidade, pelo Método Proposto neste Trabalho para cada um dos Dezoito Elementos Estudados em Urânio.

Elemento	Nº de determinações (n)	Média dos resultados (\bar{x}) $\mu\text{g EI/g U}$	Valor nominal (μ) $\mu\text{g EI/g U}$	PRECISÃO		EXATIDÃO		ERRO TOTAL (E_r) %
				Desvio padrão $\mu\text{g EI/g U}$ (ρ)	Desvio padrão relativo (ρ) %	Erro médio (d) $\mu\text{g EI/g U}$	Erro relativo (e) %	
Ag	15	0,194	0,2	0,039	20,1	0,006	3	43,2
Al	18	22,14	24	1,28	5,8	1,86	7,8	19,4
B	17	0,45	0,6	0,03	6,7	0,15	25	38,4
Bi	15	6,1	5	0,67	11	1,1	22	44
Cd	19	0,31	0,3	0,03	11,1	0,01	3,3	25,5
Cr	15	7,85	8	1,42	18	0,1	1,3	37,5
Cu	15	3,18	3	0,63	19,8	0,18	6	45,6
Fe	16	31,85	36	3,69	11,58	4,15	11,52	34,7
Mg	16	5,3	5	0,78	14,7	0,3	6	35,4
Mn	15	6,83	6	0,76	11,12	0,83	13,8	36
Mo	15	3,17	3,1	0,5	15,77	0,07	2,25	33,8
Ni	19	6,2	6	0,95	15,3	0,2	3,3	33,9
P	17	50,2	55	1,89	3,76	4,8	8,72	16,2
Pb	18	5,17	5	0,73	3,4	0,17	3,4	31,6
Si	15	32,73	34	3,1	9,47	1,27	3,73	22,67
Sn	16	4,47	5	0,64	14,3	0,53	10,6	39,2
V	17	4,37	5	0,29	6,63	0,63	12,6	25,9
Zn	16	20,63	20	2,7	13,1	0,63	3,15	29,35

IV.6 – Considerações Finais

No trabalho aqui apresentado procurou-se quantitativamente dezoito elementos, como impurezas em urânio e seus compostos, em limites de detecção os mais baixos possíveis. Realmente, para certos elementos, como Ag, B, Cd, (grandes absorvedores de nêutrons) e Mo, conseguiram-se limites da ordem de frações de micrograma do elemento por grama de urânio. Outros elementos, como Zn, P e Ni, poderiam ter seus limites de detecção melhorados, se estudados isoladamente, com outros carreadores e outras condições experimentais.

Deve-se observar também, que poder-se-iam determinar V, Al e Si, em concentrações inferiores às indicadas neste trabalho (tabela XI), nas mesmas condições experimentais, com os mesmos carreadores. O requisito para isso seria o último padrão de U_3O_8 (95-7) da série utilizada conter os citados elementos em concentrações inferiores às indicadas (Al = 4 $\mu\text{g/g}$, V = 3 $\mu\text{g/g}$ e Si = 6 $\mu\text{g/g}$).

No estudo de carreadores chegou-se a uma outra importante conclusão: o carreador Ga_2O_3 , inicialmente utilizado por Scribner e Mullin⁽²⁴⁾, em 1946, e ainda hoje utilizado em vários laboratórios, não apresenta eficiência tão marcante, para a maioria dos elementos aqui estudados, quanto os carreadores selecionados neste trabalho. Embora Ga_2O_3 seja tão eficiente na determinação de Mn, Cu e B, quanto aos carreadores escolhidos por nós, deixa a desejar em relação à maioria dos elementos.

Observando os resultados obtidos na determinação dos dezoito elementos, chegou-se à conclusão que para todos, principalmente para aqueles de maior absorção neutrônica, como B, Cd, Ag, Mn, V e Ni, os limites de detecção conseguidos satisfazem perfeitamente o objetivo desejado, ou seja, a análise quantitativa de urânio nuclearmente puro.

ABSTRACT

A comparative study of the efficiency of some spectrochemical carriers (AgCl, In_2O_3 , Ga_2O_3 , NaF, LiF and SiF_2) is presented for the quantitative spectrographic analysis of Ag, Al, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, V and Zn in uranium and its compounds.

The volatility behaviour of the eighteen elements was verified by means of the moving plate technique for each of the mentioned carriers. The final aim of this study was the selection of the carriers for the determination of trace amounts of the impurities. The best results were obtained with 4% In_2O_3 , 6% AgCl and 6% NaF in a U_3O_8 matrix. The sensitivities for some elements were extended to fractions of p.p.m.

The precision, accuracy and acceptability of the method were calculated for all elements. The total error values are approximately in the range of 16-45%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid: preparation of carrier-free radio-thorium and contribution to the fission rare earths*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jun. 1970. (IEA-217).
2. AHRENS, L. H. *Spectrochemical analysis*. Cambridge, Mass., Addison-Wesley, 1954.
3. ALDUÁN, F. A. et alii. *Determinación espectrográfica de boro y silicio en tetrafluoruro de uranio: estudio de las reacciones químicas que tienen lugar en el cráter del electrodo al utilizar ZnO como supresor de la excitación del uranio*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1973. (JEN-269).
4. AVNI, R. Direct method for spectrochemical determination (d.c. arc) of 39 impurities in uranium matrix. *Spectrochim. Acta*, Oxford, **23B**:619-34, 1968.

5. _____. Direct spectrochemical method (d.c. arc cathode region) for determination of 35 impurities in thoria and zirconia matrices. *Spectrochim. Acta*, Oxford, **24B**:133-46, 1969.
6. _____. Proc. XIII coll. Spectr. Int., Ottawa, 164, 1967 apud AZIZ, A. & SOLGAARD, P. *Spectrochemical determination of trace impurities in uranium oxide by carrier distillation method using the DC arc cathode-central Region*. Riso, Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment, Aug. 1974. (RISO-M-1735). p.15.
7. AZIZ, A. & SOLGAARD, P. *Spectrochemical determination of trace impurities in uranium oxide by carrier distillation method using the DC arc cathode-central region*. Riso, Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment, Aug. 1974. (RISO-M-1735).
8. BOUMANS, P. W. J. M. *Theory of spectrochemical excitation*. London, Hilger & Watts, 1966.
9. COTTERIL, J. C. *The spectrographic analysis of uranium and uranium compounds by the carrier distillation technique*. Harwell, Berks., Atomic Energy Research Establishment, Chemistry Div., Feb. 1963. (AERE-AM-94).
10. DAY, G. T. et alii. A new mixed carrier for the spectrographic determination of impurities in high purity uranium oxides. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **40**:805-7, 1968.
11. ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF COMMERCE. National Bureau of Standards, Washington, D. C. *Tables of spectral-line intensities, parts 1-2*. Washington, D. C. 1961. (NBS monograph, 32).
12. FELDMAN, C. *A survey of sensitivity limits for the spectrographic determination of trace impurities in U₃O₈*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Aug. 1966. (ORNL-TM-1590).
13. FRANKLIN, R. & WILSON, A. L. *The spectrographic determination of boron in cast uranium metal by the carrier-distillation technique*. Risley, Lancs., UKAEA, Industrial Group Headquarters, Mar. 1953, decl. 1959. (S.C.S.-R-149).
14. HILDEBRAND, F. B. *Introduction to numerical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1956. p.75.
15. KING, H. G. & NEFF, C. M. A new carrier for uranium oxide. *Appl. Spectrosc*, New York, **17**:51-3, 1963.
16. LACROIX, Y. *Analyse chimique: interprétation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 196.
17. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
18. LOURENÇO, O. B. *Análise espectroquímica de emissão*. São Paulo, USP, Instituto de Química, 1973. (Apostila de curso, QFL-707).
19. McFARREN, E. F. et alii. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **42**:358-65, 1970.
20. MURTY, P. S. et alii *Direct spectrographic determination of boron in UF₄*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1973. (BARC-703).
21. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1960.

22. NEULLY, M. Fabrication d'échantillons-témoins d'uranium pour analyse spectrographique. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on ...*, Vienna, 29 November-3 December, 1971. Vienna, 1972. p.115-35.
23. RODDEN, C. J. *Current procedures for the analysis of UO_3 , UF_4 , UF_6* . New Brunswick, N. J. New Brunswick Lab., Feb. 1956. (TID-7003).
24. SCRIBNER, B. F. & MULLIN, H. R. Carrier distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium base materials. *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, Washington, 37:379-89, 1946.
25. UKAEA INDUSTRIAL GROUP, Springfields, Lancs. *The spectrographic determination of aluminium in uranium metal*. Springfields, Lancs., 1958. (IGO-AM/S-125).
26. _____. *The spectrographic determination of cadmium in uranium*. Springfields Lancs., 1958. (IGO-AM/S-45).

