

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

_____ CNEN/SP _____

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS AO
NÍVEL DE TRAÇOS EM ALUMÍNIO METÁLICO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 57
IPEN - Pub - 57

ABRIL/1983

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS AO
NÍVEL DE TRAÇOS EM ALUMÍNIO METÁLICO**

María Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS
MEC**

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

ALUMINIUM
ELEMENTS
IMPURITIES
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
SPECTROSCOPY

Recebida em Agosto de 1982.

Aprovada para publicação em Dezembro de 1982.

Nota: A redação ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM ALUMÍNIO METÁLICO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação de vinte impurezas ao nível de traços em alumínio, aplicando a técnica de destilação fracionada com carreadores. As impurezas determinadas são as seguintes: B, Cd, Bi, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Zn, Sn, Ti, Ca, Na, Cr, Ga, Ni, Sb, V e Ag.

Estudaram-se os carreadores AgCl, In_2O_3 , NaF, Ga_2O_3 , GeO_2 e CuF_2 . Os melhores resultados foram obtidos com 2% de In_2O_3 e 6% de AgCl, isoladamente, em alumina.

Apresentam-se, também, os resultados da análise espectrográfica de vários óxidos de alumínio de mesma composição química, mas obtidos segundo um estudo de decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio.

Estudou-se, ainda, o uso de padrões preparados por duas técnicas: homogeneização de sólidos e decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C . Apresentam-se considerações sobre o efeito da matriz e como ela afeta a exatidão do método.

Calculou-se a precisão do método proposto. Os desvios padrões relativos situam-se na faixa de $\pm 5\%$ a $\pm 27\%$. Avaliou-se a exatidão dos resultados obtidos para alguns elementos com o auxílio da técnica de fluorescência de raios-X.

I – INTRODUÇÃO

O alumínio apresenta grande interesse no campo da energia nuclear, onde é empregado, na forma de metal ou em ligas com outros elementos, para o revestimento de elementos combustíveis. A pequena seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, o baixo custo, a fácil fabricação e sua boa resistência à corrosão fazem com que o alumínio seja um dos metais selecionados para tal finalidade.

O alumínio tem sido usado, também como material de revestimento de elementos combustíveis em reatores moderados e refrigerados com fluídos orgânicos, na forma "SAP" ("Sintered Aluminum Powder").

O pó de alumínio é, ainda, usado como redutor na preparação do cálcio metálico, empregado na metalurgia do urânio.

Em alguns campos tecnológicos emprega-se alumínio metálico de alta pureza, donde provém a importância do desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de seus micro-constituintes. A espectrografia de emissão além de ser uma técnica rápida, capaz de determinar impurezas ao nível de traços em pequenas quantidades de amostra, permite determinar um grande número de elementos simultaneamente.

A técnica espectrográfica mais usual para a determinação de impurezas em alumínio é a da excitação por meio de um arco de corrente contínua e emprego de um tampão espectrográfico. É o caso do trabalho desenvolvido por Roca⁽¹⁾, onde a matriz óxido de alumínio, misturada com grafita na proporção 1:1

(massa / massa), é excitada por um arco de corrente contínua. Para a preparação das amostras, dissolve-se o alumínio metálico com ácido sulfúrico, decompondo-se o sulfato de alumínio a 900°C durante quatro horas. Os padrões são preparados com óxido de alumínio de pureza espectrográfica.

Kileen⁽⁵⁾, ao analisar 39 impurezas em alumínio metálico, converte o alumínio a óxido por meio da dissolução com água régia com posterior eliminação do ácido clorídrico e decomposição térmica do nitrato de alumínio a 850°C . A série de padrões é obtida por diluições sucessivas, com óxido de alumínio, de um padrão preparado de maneira idêntica às amostras. As amostras, em mistura com grafita na proporção de 1:1, 75 (massa / massa), são quimadas em arco de corrente contínua.

Chandola e Machado⁽²⁾ dissolvem a amostra de alumínio com ácido clorídrico e precipitam o alumínio com hidróxido de amônio; evaporam o sobrenadante e calcinam o precipitado até peso constante. As amostras e padrões são misturados com grafita na proporção 1:1 (massa / massa) e queimados em arco de corrente contínua.

Manoliu e colaboradores⁽⁷⁾ usam como tampão uma mistura de grafita e carbonato de lítio 9:1 (massa / massa), na proporção de 50% em relação à matriz de óxido de alumínio.

Outra técnica de grande importância na espectrografia de emissão é a destilação fracionada com carreador. Roca⁽¹¹⁾ emprega essa técnica na determinação de Cd e B em alumínio, usando como carreador Ga_2O_3 a 2%. Faz a conversão da amostra mediante ataque com ácido nítrico, obtendo um óxido de alumínio com densidade semelhante à do óxido de alumínio da Johnson Matthey, empregado na preparação dos padrões.

Outras técnicas menos convencionais também têm sido utilizadas para a determinação espectrográfica de impurezas em alumínio: ponto a plano⁽¹¹⁾, descarga em cátodo vazio⁽⁸⁾ e arco de corrente alternada⁽¹⁾.

Alguns autores descrevem ainda métodos que empregam uma separação química prévia das impurezas^(6,9).

A variação de algumas propriedades físicas do material a ser analisado, como por exemplo a superfície específica, a granulometria, a densidade, o estado cristalino, etc., podem afetar a exatidão do método analítico. Em alguns trabalhos descritos na literatura, os autores se preocupam com as propriedades físicas do material a ser analisado. Kileen⁽⁵⁾, por exemplo, menciona que os limites de detecção das impurezas nos materiais calcinados a 800 e 1050°C são mais baixos que nos materiais tratados a 350°C ; verifica, por difração de raios-X, que os compostos obtidos a 350°C e 800°C são amorfos, enquanto que nos obtidos a 1050°C existe uma mistura de material amorfo e cristalino. Degtyareva e colaboradores⁽³⁾ descrevem algumas dificuldades encontradas na preparação dos padrões em matriz de óxido de alumínio. Segundo esses autores, dependendo da técnica de preparação, obtém-se óxidos de diferentes densidades. Desta forma, para a obtenção de amostras com densidade semelhante à dos padrões, preparados pela técnica de homogeneização de sólidos, sugerem a dissolução das amostras com ácido sulfúrico, evaporação e calcinação a 850°C durante uma hora e meia.

Visto que, dentre os trabalhos descritos na literatura para a determinação espectrográfica de impurezas em alumínio, poucos são os que aplicam a técnica de destilação fracionada com carreador, descreve-se no presente trabalho o estudo e o estabelecimento de um método espectrográfico para a determinação de vinte elementos ao nível de traços em alumínio metálico, com aplicação dessa técnica. Os elementos determinados são: B, Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sn, Zn, Ti, Ca, Na, Ga, Ni, Sb, V e Ag. Estudou-se o comportamento de alguns carreadores espectroquímicos com vistas à obtenção de baixos limites de detecção das impurezas determinadas.

Uma das técnicas mais correntes de preparação de padrões para uma análise espectrográfica é a homogeneização de sólidos. Essa técnica considera apenas a composição química do padrão, independentemente da variação das propriedades físicas das amostras a serem analisadas. A rigor, portanto,

dever-se comparar diferentes tipos de padrões e amostras, considerando-se basicamente a forma química do composto que dará origem ao material a ser analisado espectrograficamente. Assim, apresenta-se um estudo sobre a decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio, com vistas à normalização do procedimento químico a ser usado para amostras e padrões e, concomitantemente, ao aumento das intensidades dos espectros correspondentes às impurezas.

II – PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Materiais

Espectrógrafo de emissão: Montagem Ebert, da Jarrel-Ash, com 3,40 m de comprimento, retículo plano de 590 linhas/mm com dispersão linear recíproca de 0,247 nm/mm.

Fonte de excitação: Modelo "Standard Varisource" da Jarrel-Ash.

Microfotômetro: Microfotômetro comparador da Jarrel-Ash.

Fotoprocessador: Modelo da Jarrel-Ash.

Misturador/triturador mecânico: Wig L Bug da "Crescent Dental MFG Co" e SPEX misturador/triturador da "SPEX Industries".

Chapa fotográfica: "Kodak Spectrum Analysis" nº 1 (SA-1).

Eletrodos de Grafita:

Anodo:	AGKSP	9066
Catodo:	SPK-L	4236
Suporte:	AGKSP	9068
Procedência: "Union Carbide Co".		

Dimensões do Anodo: 6,15 mm de diâmetro externo, com cratera de 3,94 mm de diâmetro e 7,14 mm de profundidade.

Reagentes

Ácido sulfúrico: de pureza analítica, de procedência MERCK S. A.

Ácido nítrico: de pureza analítica, de procedência MERCK S. A.

Ácido clorídrico: de pureza analítica, de procedência J. T. BAKER CHEMICAL.

Ácido acético glacial: de pureza analítica, de procedência CAAL LTDA.

Compostos de pureza espectrográfica, de procedência JOHNSON MATTHEY CO., empregados na preparação dos padrões: Al_2O_3 , Al° , H_3BO_3 , Bi_2O_3 , CdO , Cr° , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , PbCO_3 , PbO , SiO_2 , SnO_2 , Sn° , ZnO , TiO_2 , Ti° , CaCO_3 , NaF , NaBr , Ga_2O_3 , NiO , AgCl , Sb_2O_4 , V_2O_5 , CuF_2 , In_2O_3 e GeO_2 .

Óxido de alumínio: de pureza analítica, de procedência J. T. BAKER CHEMICAL.

Gelatina: de pureza analítica, de procedência MERCK S. A.

Amostras de alumínio: 1S (99,5%), de procedência ALCAN LTDA.

Carreadores Espectroquímicos

Selecionaram-se, para este estudo, os compostos Ga_2O_3 , CuF_2 , In_2O_3 , GeO_2 , NaF e $AgCl$ para serem ensaiados como carreadores, nas concentrações 2,4 e 6% sobre o padrão de óxido de alumínio contendo $20 \mu g/g$ de cada impureza, preparado pela técnica de homogeneização de sólidos.

De acordo com os tempos de exposição e pré-exposição estabelecidos por meio de um ensaio preliminar, excitaram-se, para cada carreador, três eletrodos sob as condições experimentais descritas. Selecionou-se uma linha espectral correspondente a cada impureza. Os valores médios das intensidades relativas das referidas linhas, com correção do fundo espectral e correspondentes aos diversos carreadores, estão relacionados na Tabela I.

Condições Experimentais

Rede de difração: 690 linhas/mm, com máscara de 3 cm de abertura disposta sobre a rede de difração.

Posição da rede de difração: 10:00, abrangendo comprimentos de onda de 220 a 350 nm na segunda ordem do espectro.

Fenda do Espectrógrafo: 10μ de largura.

Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo: 50 cm.

Distância entre o catodo e anodo ("GAP"): 4 mm.

Carga do material no anodo: 60 mg. O material contido no eletrodo é compactado e perfurado com um estilete de aço inoxidável; sobre a pastilha resultante deposita-se uma gota de uma solução de gelatina 0,5%.

Tempo de pré-exposição: carreador: 2% de In_2O_3 = 5s
carreador: 6% de $AgCl$ = 5s

Tempo de exposição: carreador: 2% de In_2O_3 = 35s
carreador: 6% de $AgCl$ = 30s

Corrente: 10 A, arco de corrente contínua estabilizado em 230 V.

Placas fotográficas: 2 SA-1 (Kodak).

Revelação: revelador D-19 (Kodak) — 3 minutos a $18^\circ C$.

Largura da fenda do microfotômetro: 5μ .

Altura da fenda do microfotômetro: 0,7 mm.

Preparação de Padrões Pela Técnica de Homogeneização de Sólidos

Prepara-se, inicialmente, um padrão concentrado contendo 1% de cada impureza em matriz de óxido de alumínio. Após a adição de cada impureza, o padrão é homogeneizado em almofariz de ágata durante quinze minutos.

Os padrões de concentrações baixas são preparados por diluições sucessivas com óxido de alumínio de pureza espectrográfica, obtendo-se uma série de doze padrões com 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2 e 0,1 micrograma de impureza por grama de padrão (óxido de alumínio + impurezas). O tempo de homogeneização, para cada padrão, é de trinta minutos num misturador/triturador mecânico. As faixas úteis de determinação obtidas por meio desses padrões estão na Tabela II.

Tabela I

Estudo Comparativo das Intensidades Espectrais Relativas, Obtidos com Diferentes Carreadores

ELEMENTO	CARREADOR * COMPRI- MENTO DE ON- DA (nm)	Ga ₂ O ₃			CuF ₂			In ₂ O ₃			GeO ₂			NaF			AgCl		
		2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%
		B	249,68	32,7	22,6	19,7	35,3	26,8	18,1	26,7	21,9	16,1	32,3	30,4	27,3	26,9	16,9	13,2	20,1
Bi	289,80	3,0	2,5	2,4	2,6	3,0	2,7	3,4	3,1	2,7	2,2	2,6	2,8	3,0	2,1	1,6	2,3	2,3	2,2
Cd	228,80	2,1	2,1	2,2	2,8	2,8	2,6	2,2	1,9	2,2	3,2	1,9	3,1	2,4	1,8	1,6	2,9	3,3	3,3
Cr	267,72	6,1	2,4	1,2	4,4	3,1	3,2	7,4	3,9	2,0	6,4	4,6	2,7	3,0	1,3	—	6,3	4,4	3,0
Fe	259,84	30,4	16,3	11,4	23,0	14,8	12,5	28,4	21,9	14,4	16,6	14,4	10,8	17,9	11,0	6,6	24,9	23,3	18,6
Mg	277,98	3,6	1,8	1,5	1,8	1,8	2,0	4,5	3,3	2,0	4,3	4,1	3,2	2,4	2,0	1,6	3,4	4,0	6,8
Mn	322,81	3,0	2,1	1,7	2,5	2,3	2,2	3,3	3,2	2,8	2,2	1,9	1,6	2,4	1,8	1,2	3,3	3,7	3,6
Pb	280,20	8,9	9,0	8,2	10,5	10,1	8,6	10,8	11,5	9,4	9,0	9,7	8,5	9,4	8,4	7,6	9,1	8,2	7,4
Si	251,92	25,0	12,8	10,5	27,3	19,6	22,4	28,0	22,0	16,2	28,6	22,1	18,8	19,9	10,0	6,6	23,4	14,3	11,0
Zn	334,50	2,2	2,0	2,1	3,3	2,5	1,8	1,8	2,2	2,1	3,3	2,8	3,0	2,2	1,7	1,7	2,2	2,0	2,0
Ti	323,45	—	—	—	—	2,2	2,4	—	—	—	—	—	—	1,7	2,4	2,1	—	—	1,2
Ca	317,93	—	—	—	3,8	4,9	4,5	—	—	—	—	—	—	5,3	5,4	4,3	4,5	6,3	8,7
Ga	271,97	—	—	—	12,2	11,3	7,7	13,7	16,1	13,6	11,0	9,7	7,9	18,1	17,1	16,8	10,5	10,0	8,7
Ni	305,08	7,7	6,6	4,7	5,8	4,5	3,6	6,5	6,2	5,3	5,6	5,1	4,1	5,5	4,0	2,8	8,2	10,7	13,6
Sb	259,81	7,9	6,2	4,5	3,3	2,3	2,2	7,0	6,1	4,4	7,3	7,5	6,2	6,8	4,8	3,9	6,2	5,7	4,7
V	318,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3
Sn	242,95	8,3	7,0	5,1	3,8	3,2	2,5	7,6	8,0	5,8	5,4	4,8	4,6	9,4	7,7	6,7	7,7	6,9	6,4

(*) Porcentagem do carreador indicada para um padrão contendo 20µg de cada impureza por grama de óxido de alumínio.

Tabela II

Faixas Úteis de Determinação Obtidas Por Meio de Padrões
Preparados Pela Técnica de Homogeneização de Sólidos

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$) EM BASE DE Al_2O_3		
		CARREADOR		TEOR RESIDUAL
		In_2O_3 (2%)	AgCl (6%)	
B	249,68	0,9 - 200		0,8
Bi	289,80	5 - 500		
	306,77	0,2 - 200		
Cd	228,80	0,5 - 100*		
	346,62	20 - 500		
Cr	284,33	1,2 - 500		0,7
Cu	327,40	2 - 50		
Fe	259,84	5 - 500		
Mg	277,98		4 - 500	2
Mn	279,83	0,2 - 100		
	322,81	2 - 500		
Pb	283,31	0,8 - 500		0,8
Si	251,92	20 - 500		15
Zn	334,50		10 - 500	
Ti	323,45		10 - 500*	
Ca	317,93		5 - 200	3
Na	330,30		15 - 500	5
Ga	271,97	10 - 500		
	284,36	0,4 - 100		0,2
Ni	305,08	2 - 500		2
Sb	259,81	2 - 500		1
V	318,40		10 - 500*	
Sn	284,00	1 - 500		
Ag	338,29	1 - 20*		

* Determinação semi-quantitativa.

Técnica de Homogeneização de Líquidos

Decomposição Térmica de Compostos de Alumínio

Paralelamente à técnica de homogeneização de sólidos, desenvolveu-se, também, um método espectrográfico para determinação de microconstituintes em alumínio metálico usando-se a técnica de homogeneização de líquidos, seguida de decomposição térmica do composto de alumínio. Com esse estudo pretendeu-se verificar quais as melhores condições para a preparação de uma amostra de óxido de alumínio a ser submetida a uma análise espectrográfica, com a finalidade de obter maior sensibilidade na detecção das impurezas.

Realizou-se, para tal, um estudo para comparar as intensidades das linhas dos espectros correspondentes a vários elementos, presentes nas mesmas concentrações, em amostras de óxido de alumínio obtidas por decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio. Utilizou-se, nesse estudo, uma amostra de alumínio metálico 1 S (99,5%).

A amostra de alumínio foi dissolvida segundo dois métodos e o sal formado foi decomposto termicamente, em mufla, a diferentes temperaturas a fim de se obter o óxido de alumínio como composto final.

O sulfato de alumínio, obtido por dissolução do alumínio metálico com H_2SO_4 , foi secado e calcinado durante duas horas após ter sido atingida a temperatura programada. As temperaturas programadas foram: 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C. O sulfato de alumínio se decompõe a 770°C.

O nitrato de alumínio foi obtido por dissolução do metal com água régia e, depois da eliminação do ácido clorídrico, foi secado e calcinado conforme descrito. As temperaturas de calcinação programadas foram: 500, 800, 900, 1000, 1100, e 1200°C. O nitrato de alumínio se decompõe a 170°C.

Os diferentes óxidos de alumínio obtidos foram analisados espectrograficamente segundo as condições experimentais descritas. Os resultados encontram-se na Tabela III.

Preparação dos Padrões

Prepararam-se soluções de cada impureza pela dissolução de seus compostos correspondentes com ácido clorídrico, exceto para os elementos chumbo e titânio que foram dissolvidos com ácido acético e sulfúrico, respectivamente. A solução de alumínio foi preparada pela dissolução deste metal com água régia.

Examinou-se o comportamento de dezesseis elementos como impurezas. O elemento antimônio e silício não foram estudados por meio dessa técnica por problemas de dissolução. O elemento boro foi excluído devido a perdas que ocorrem em meio ácido e a prata não foi estudada porque precipita em meio clorídrico.

A série de padrões, ainda na forma de solução, foi obtida por diluições sucessivas de um padrão concentrado contendo 1% de cada impureza, com a solução de alumínio. A série foi composta de doze padrões contendo: 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2 e 0,1 microgramas de impurezas por grama de padrão (alumínio metálico + impurezas).

Estabeleceu-se o seguinte procedimento de decomposição para as soluções dos padrões: evapora-se a solução até secar e, em seguida, dissolve-se o resíduo com ácido nítrico, repetindo-se essa operação quatro vezes para eliminar completamente o ácido clorídrico. Transfere-se o sal formado para uma cápsula de platina, evapora-se até secar em banho-maria, transfere-se para uma mufla e calcina-se durante duas horas, após ter atingido a temperatura de 800°C. Faz-se o mesmo tratamento para o branco. As faixas úteis de determinação obtidas por meio desses padrões estão na Tabela IV.

Tabela III

8

Intensidades dos Espectros Correspondentes às Impurezas presentes nas Aluminas Obtidas por Decomposição Térmica do Nitrato de Alumínio e do Sulfato de Alumínio a Diversas Temperaturas. Amostra Original: Alumínio Metálico 1S da Alcan.

IMPUREZA E COMPRIMENTO DE ONDA (nm)		TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)										
		NITRATO DE ALUMÍNIO					SULFATO DE ALUMÍNIO					
		500	800	900	1000	1100	1200	800	900	1000	1100	1200
B	(249,68)	6,8	11,2	10,6	14,8	31,0	23,2	2,4	1,1	14,1	19,9	33,6
Si	(251,92)	18,3	68,8	59,9	59,7	77,7	71,7	8,5	30,8	33,8	43,0	51,8
Fe	(259,84)	11,0	24,9	20,9	25,3	23,9	28,3	6,8	19,1	19,1	24,1	20,0
Cr	(267,72)	2,0	8,8	7,5	5,0	5,5	5,5	1,5	3,5	3,0	4,8	5,3
Ga	(271,97)	1,6	2,4	2,3	3,2	3,2	2,9	1,3	1,6	1,6	3,3	2,5
Mg	(271,08)	1,3	3,9	3,0	4,6	4,0	3,8	1,4	1,1	2,0	2,0	2,6
Mn	(279,83)	10,2	45,8	42,1	35,9	57,1	53,8	6,8	17,1	24,0	49,0	40,7
Pb	(283,31)	2,0	7,8	8,0	5,0	7,2	8,4	2,2	3,3	3,1	6,3	7,2
Ni	(305,00)	2,3	2,5	2,5	2,7	2,7	2,8	1,7	3,4	2,6	2,7	2,8
Zn	(334,50)	0,4	6,6	1,6	1,6	2,2	2,1	—	—	0,9	1,6	2,1

Tabela IV

Faixas Úteis de Determinação Obtidas Por Meio de Padrões Preparados
Pela Técnica de Homogeneização de Líquidos

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO		
		In_2O_3 (2%)	AgCl (6%)	TEOR RESIDUAL
Bi	289,80	10 - 500		
	306,77	1 - 100		
Cd	228,80	1 - 500*		
	346,62	20 - 500		
Cu	327,40	10 - 100		5
Fe	259,84	10 - 500*		
Mg	277,98	30 - 500		10
Mn	279,83	12 - 500		10
Pb	283,31	0,7 - 500		0,5
Zn	334,50		7 - 500	2
Ti	323,45		20 - 200	
Cr	284,33	10 - 500*		
Ca	317,93		15 - 200	10
Na	330,30		40 - 500	35
Ga	271,97	50 - 500		
	294,38	0,9 - 50		0,7
Ni	305,08	3 - 500		2
V	318,40		20 - 500	
Sn	284,00	0,7 - 500		0,6

* Determinação semi-quantitativa.

Efeito da Matriz

Estudou-se esse efeito com a finalidade de mostrar que a intensidade das linhas do espectro, ou mesmo a resposta fotográfica correspondente a um certo elemento em uma concentração fixa, pode variar em decorrência de alterações em certas propriedades do material a ser analisado (densidade, tamanho das partículas, superfície específica, estado cristalino, etc.). Tais alterações não foram medidas, mas observaram-se, por exemplo, variações na densidade da matriz. Consequentemente, essas variações nas propriedades físicas da matriz afetam a exatidão do método.

Para a realização desse estudo, fez-se a análise espectrográfica de uma mesma amostra de alumínio utilizando diferentes técnicas de preparação da amostra e dos padrões. Os resultados encontram-se na Tabela V.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de um único carreador dificilmente provoca uma alta sensibilidade para um grande número de elementos. Assim, estabeleceu-se o emprego de mais de um carreador no método proposto.

Levando em consideração a sensibilidade, os resultados na Tabela I permitem optar pelo emprego do In_2O_3 a 2% juntamente com o AgCl a 6%. O uso do carreador In_2O_3 a 2% provoca uma boa intensidade espectral para um número maior de elementos. O AgCl a 6% complementa o uso daquele carreador, principalmente em relação aos elementos titânio, cálcio e vanádio.

Por meio de um estudo realizado pela técnica da placa móvel, verificou-se que, num tempo de 40 segundos, sendo 5 segundos de pré-exposição e 35 de exposição, a volatilização dos elementos é quase completa usando In_2O_3 a 2% como carreador. Para o AgCl a 6% o tempo total de exposição foi de 35 segundos, sendo 5 de pré-exposição e 30 segundos de exposição.

Técnica de Homogeneização de Sólidos

As curvas analíticas foram construídas a partir dos resultados obtidos pela excitação de quatro séries de padrões sob as condições experimentais mencionadas. Para cada impureza fixaram-se uma ou duas raiais espectrais, dependendo da faixa de concentração considerada e construiu-se a curva da variação da intensidade da raia com a concentração da impureza correspondente.

Pelos resultados apresentados na Tabela I, observa-se que é possível obter maior sensibilidade para os elementos Cd, Mg, Zn, Ti, Ca, Ni, V e Mn quando se usa o carreador AgCl a 6%, ao passo que para os demais elementos atinge-se maior sensibilidade com o emprego do In_2O_3 a 2%. Porém, para a obtenção das curvas analíticas, inverteu-se o uso desses carreadores para os elementos Ni, Cd e Mn devido, principalmente, à melhor reprodutibilidade e maior coeficiente angular das curvas analíticas, quando foi feito uso do In_2O_3 a 2%.

A Tabela II apresenta as faixas úteis de determinação, resultantes da aplicação das condições experimentais estabelecidas e do uso dos padrões preparados segundo a técnica de homogeneização de sólidos.

Alguns elementos tiveram seus limites de determinação prejudicados pela concentração residual. Na queima de um branco foram constatadas as seguintes impurezas residuais: Ni, Pb, Si, B, Ga, Cr, Mg, Na, Ca e Sb.

Corrigiu-se o teor residual pelo método das aproximações sucessivas, proposto por Duffendack⁽⁴⁾, que consiste em adicionar ao valor nominal um certo valor admitido para o branco, a fim de tornar linear a curva de calibração na sua extremidade inferior.

Tabela V

Determinação de Impurezas em Alumina Utilizando Diferentes Técnicas Para a Sua Preparação e a dos Padrões

		CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO			
		DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO NITRATO DE ALUMÍNIO (800°C)		DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO SULFATO DE ALUMÍNIO (900°C)	
IMPUREZAS	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	PADRÕES OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS	PADRÕES OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS	PADRÕES OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS	PADRÕES OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS
Pb	283,31	11	13	6,4	6,7
Ga	294,36	36	75	37	80
Ni	305,08	17	20	38	61
Mn	279,83	12	26	21	60
Zn	334,50	416	937	32	60
Ca	317,93	72	116	28	33

Pelos resultados da Tabela II, observa-se que os elementos Ag, V, Ti e Cd (228,80 nm) são determinados apenas semi-quantitativamente devido, em grande parte, à pequena precisão dos resultados.

Técnica de Homogeneização de Líquidos

Pelos resultados apresentados na Tabela III verifica-se que, de um modo geral, os óxidos obtidos por decomposição térmica do nitrato de alumínio levam a intensidades espectrais um pouco maiores que as obtidas com o sulfato de alumínio. Além disso, o óxido obtido por decomposição do sulfato de alumínio é pouco denso, dificultando a formação da pastilha e causando perdas de material, principalmente no caso dos compostos obtidos por calcinações a 800, 900 e 1000°C.

Fazendo uma comparação das intensidades espectrais obtidas com óxidos preparados por diferentes calcinações do sulfato de alumínio, observa-se que, para a decomposição a 800°C, os espectros são, em geral, menos intensos do que aqueles obtidos por calcinações em temperaturas mais altas. Isso pode ser explicado, em parte, pelo fato de nem todo o sulfato de alumínio ter passado a óxido nessas temperaturas. Um comportamento semelhante pode ser observado nos compostos calcinados a partir do nitrato de alumínio, onde somente a calcinação a 500°C provoca intensidades espectrais um pouco menores que as demais. Desta forma, para estabelecer o método analítico, optou-se pela decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C.

Para evitar perdas por projeção durante o período da queima depositou-se, sobre a amostra contida no eletrodo, uma gota de uma solução de gelatina a 0,5% conforme tem sido feito em nossos laboratórios, para a determinação de impurezas em tetrafluoreto de urânio⁽¹⁰⁾.

Para estabelecer as faixas úteis de determinação, usaram-se quatro séries de padrões tanto para o carreador In_2O_3 a 2% como para o AgCl a 6%. As condições experimentais foram as mesmas já mencionadas.

Na queima de um branco, constatou-se a existência de algumas impurezas residuais, cujos teores foram calculados pelo método proposto por Duffendack⁽⁴⁾ e encontram-se na Tabela IV, juntamente com as faixas úteis de determinação.

O elemento titânio foi determinado na faixa de concentração de 20 a 200 $\mu\text{g/g}$, porém é possível alcançar o limite de 10 $\mu\text{g/g}$ em uma análise semi-quantitativa.

Os elementos ferro e cromo apresentam curvas analíticas com coeficiente angular menor que o obtido para outros elementos devido, provavelmente, a problemas de volatilização. Por esse motivo, o ferro e o cromo foram determinados semi-quantitativamente.

Efeito da Matriz

O emprego de padrões espectrográficos, preparados pela homogeneização de sólidos, é uma técnica largamente difundida no campo da análise espectroquímica. Todavia, em certos casos, esse procedimento modifica a exatidão do método. A Tabela V mostra algumas discrepâncias nos resultados de uma análise de alumínio, utilizando diferentes técnicas de preparação da amostra e dos padrões. Embora não se dispusesse de padrões de alta confiabilidade para avaliar os resultados, consideraram-se como mais próximos dos reais os resultados obtidos para a análise do óxido proveniente da decomposição do nitrato de alumínio. Esse fato foi comprovado pelos resultados apresentados na Tabela VI, onde para a maior parte dos elementos considerados houve uma boa concordância entre os resultados obtidos por fluorescência de raios-X e por espectrografia de emissão (padrões preparados por decomposição do nitrato de alumínio).

Precisão e Exatidão do Método

Calculou-se a precisão do método em termos de desvio padrão relativo. No cálculo usaram-se os resultados da queima de 20 eletrodos de um mesmo padrão de concentração conhecida. Os resultados encontram-se na Tabela VII.

Tabela VI

Avaliação da Exatidão do Método Espectroquímico, por Comparação dos Resultados Obtidos por Espectrografia de Emissão e Fluorescência de Raios-X. Amostra Analisada: Alumínio Alcan 1S.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	
	ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
Pb	3,6	3,4
Cr	66	78
Ga	81,3	80
Ni	29	29,9
Mn	120	64,3
Zn	92	64
Fe	1783	2020
Si	624	600
Ca	28,7	26

De um modo geral, a precisão dos resultados é boa, considerando-se a utilização de um arco de corrente contínua como fonte de excitação. Excetuando-se o cádmio, cálcio e o silício, os demais elementos apresentaram um desvio padrão relativo inferior a 20%.

Fez-se a avaliação da exatidão do método proposto pela comparação dos resultados das análises de uma amostra de alumínio metálico (Alcan-1S), obtidos por espectrografia de emissão e por fluorescência de raios-X, admitindo que estes sejam exatos.

Os padrões e a amostra, empregados em fluorescência de raios-X, foram os mesmos utilizados em espectrografia de emissão, tendo sido preparados a partir da decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C. Os resultados estão apresentados na Tabela VI.

Os elementos magnésio e boro não foram estudados devido a limitações inerentes à técnica de fluorescência de raios-X.

Observa-se, pela Tabela VI, que os resultados foram satisfatórios para a maior parte dos elementos estudados. A diferença observada, no caso do ferro, se deve, principalmente, ao valor obtido por extrapolação na curva analítica (análise espectrográfica). Para o manganês, entretanto, os resultados são discrepantes e não foi possível concluir qual a causa da diferença observada.

Tabela VII

Precisão do Método Espectroquímico

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	DESVIO PADRÃO RELATIVO (°) (%)
B	249,68	5,4
Bi	306,77	7,4
Cd	346,62	27,4
Cr	284,33	19,5
Cu	327,40	18,6
Fe	259,84	15,1
Mg	277,98	14,8
Mn	279,83	7,1
Pb	283,31	12,9
Si	251,92	22,7
Zn	334,50	16,5
Ca	317,93	22,6
Na	330,30	14,4
Ga	294,36	10,2
Ni	305,08	9,4
Sb	259,81	13,7
Sn	284,00	8,1
Ti	323,45	14,3
V	318,40	18,2

* Calculado a partir de vinte determinações para cada elemento.

CONCLUSÕES

Os limites de determinação conseguidos pelo método proposto são compatíveis com o nível de impurezas presentes em alumínio de alta pureza (99,99%). Por outro lado, as faixas úteis de concentração foram estabelecidas com uma boa flexibilidade, permitindo a análise de outros tipos de alumínio como o 2S (1100), utilizado no revestimento de elementos combustíveis. Alguns limites de determinação foram prejudicados devido ao teor residual desses elementos, principalmente nos reagentes utilizados para a dissolução do alumínio metálico.

Na Tabela VIII, estão relacionados os limites de determinação do método proposto e os relacionados nos principais trabalhos encontrados na literatura^(1,2,5). Observa-se que, de um modo geral, o método proposto apresenta limites de determinação comparáveis ou mesmo melhores que os dos trabalhos mencionados.

É importante salientar que os autores mencionados na Tabela VIII obtiveram a série de padrões diluindo um padrão concentrado com óxido de alumínio de pureza espectral (técnica de homogeneização de sólidos).

Um outro aspecto que deve ser considerado é o efeito da matriz causado por variações nas suas propriedades físicas. No presente trabalho, desenvolveu-se um método espectrográfico de modo a diminuir esse efeito, preparando padrões e amostras por meio de um mesmo procedimento químico. Porém, as causas desse efeito ainda são discutíveis. Não existem na literatura informações precisas sobre os mecanismos que possam explicar a ocorrência das variações nas propriedades físicas da matriz e avaliar a extensão dos efeitos por elas provocado. Contudo, o fenômeno existe, pode afetar a exatidão do método espectroquímico e, em geral, não é levado em consideração.

Tabela VIII

Limites de Determinação do Método Proposto e Aqueles Apresentados por Outros Autores

ELEMENTO	LIMITE DE DETERMINAÇÃO ($\mu\text{g/g}$) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO			
	MÉTODO PROPOSTO	ROCA ⁽¹⁾	CHANDOLA ⁽²⁾	KILEEN ⁽⁵⁾
B	1,7	3,8*	19	1
Bi	1	—	9	10
Cd	1	5,7*	38	100
Cr	2,3	7,6	9	7
Cu	10	15	9	100
Fe	9,5	57	24	10
Mg	30	11	19	10
Mn	12	38	9	1
Pb	0,7	3,8	9	10
Si	38	57	132	100
Sn	0,7	7,6	19	10
Zn	7	76	190	100
Ti	10	—	19	1
Ca	15	—	—	70
Na	40	—	—	—
Ga	0,9	—	15	1
Ni	3	—	19	7
Ag	1,9	—	9	1
Sb	3,8	—	19	100
V	20	—	19	1

* Pela técnica de destilação fracionada com carreador (2% Ga₂O₃) o limite é de 0,8 $\mu\text{g/g}$.

ABSTRACT

A spectrographic method for the determination of twenty trace elements in aluminum metal by the carrier distillation technique has been developed. The following elements were considered: B, Cd, Bi, Cu, Fe, Mg, Cr, Mn, Pb, Si, Zn, Sn, Ti, Ca, Na, Ga, Ni, Sb, V and Ag.

AgCl, In_2O_3 , NaF, Ga_2O_3 , GeO_2 and CuF_2 were tested as carriers. The best results were obtained by using 2% In_2O_3 and 6% AgCl on an alumina base.

Several aluminum oxide samples with the same chemical composition but prepared by thermal decomposition of aluminum sulfate and nitrate, according to a temperature program, were submitted to spectrochemical analysis.

The standards were prepared by means of two different ways: dry mixing technique and thermal decomposition of aluminum nitrate at 800°C . Some considerations on matrix effect and on the extent to which it affects the accuracy of the method are presented.

The precision of the method, as relative standard deviation, varies from $\pm 5\%$ to $\pm 27\%$. The accuracy was examined with the aid of the X-ray fluorescence technique.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. CHANDOLA, L. C.; BRITO, J.; GOMES, R. P.; LORDELLO, A. R. *Spectrographic analysis of aluminum for minor alloying and impurity elements employing an ac arc excitation*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, janeiro, 1978. (IEA-PUB 499).
2. CHANDOLA, L. C. & MACHADO, I. J. Spectrographic determination of trace impurities in reactor grade aluminum. *Indian J. Technol.*, 13:471-3, 1975.
3. DEGTYAREVA, O. F.; SINITSYNA, L. G.; PROSKURYAKOVA, A. E. Spectrographic analysis of high purity aluminum. *J. Analyt. Chem. USSR*, 18:440-3, 1963.
4. DUFFENDACK, O. S. & WOLFE, R. A. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 161 (1938) apud NACHTRIEB, N. Y. *Principles and practices of spectrochemical Analysis*. New York, N. Y. MacGraw-Hill, 1950.
5. KILEEN, O. P. *Spectrographic detection of trace elements in aluminum metal*. Oak Ridge. Tn. Union Carbide Corp., Y-12 Plant, 1966.
6. KOTSIS, T. & KORACS, B. The spectrographic of high purity aluminum. *Kohasz Lapok (Budapest)*, 98(4):157-9, 1965 apud *Chem. Abstr.*, 63:763b, 1965.
7. MANOLIU, C.; PASCULESCU, M.; TOMI, B. Spectrochemical determination of some impurities in alumina used as catalyst suport. *Rev. Chem.*, 19(7) 416-18, 1968 apud *Chem. Abstr.*, 70:63934y, 1969.
8. PEVTSOV, G. A.; KRASIL'SHCHIK, V. Z.; YAKOVLEVA, A. F. Spectral determination of impurities in aluminum oxide with hollow cathode. *Ind. Lab.*, 35:1630-33, 1969.
9. POHL, F. A. Spectrochemical determination of traces of impurities in very pure aluminum. *Z. Anal. Chem. (Austria)* 142:19-27, 1954 apud *Chem. Abstr.*, 48:9260f, 1954.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

10. REINO, L. C. P. *Determinação espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio*. São Paulo, 1980. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
11. ROCA, M. *Análisis espectroquímico de aluminio y sus aleaciones y de SAP*. Madrid, Junta de Energía Nuclear, División de Química, 1966. (JEN 165-DQ/I-58).

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Caixa Postal, 11049 - Pinheiros

CEP 05508

01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211 6011

Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR

Telex - (011) 23592 - IPEN - BR