

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DIRETA DE MICROCONSTITUINTES
EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

L. C. de Paula Reino e A. R. Lordello

**PUBLICAÇÃO IPEN 53
IPEN - Pub - 53**

NOVEMBRO/1982

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Prof. Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Prof. Dr. Waldyr Muniz Olive
Prof. Dr. José Augusto Martins

REPRESENTANTES

Dr. Akio Tanaka
Dr. Samuel Angerita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amurim

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DIRETA DE MICROCONSTITUINTES
EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

L. C. de Paula Reino e A. R. Lordello

ÁREA DE PROCESSOS ESPECIAIS

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

B16

EMISSION SPECTROSCOPY

IMPURITIES

URANIUM TETRAFLUORIDE

APE

Recebida em Dezembro de 1980.

Aprovada para publicação em Agosto de 1982.

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

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DIRETA DE MICROCONSTITUINTES EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO

L. C. de Paula Reino e A. R. Lordello

RESUMO

Desenvolveu-se um método espectrográfico para a determinação direta de impurezas em tetrafluoreto de urânio (UF_4), em especial Fe, Ni e Cr que são os principais contaminantes na fabricação do UF_4 , assim como outras impurezas provenientes de etapas anteriores.

Realizaram-se estudos com carreadores espectroquímicos no sentido de suprimir ao máximo a destilação do urânio que, na forma de fluoreto, é muito mais volátil que a matriz refratária U_3O_8 . Obtiveram-se os melhores resultados empregando-se a mistura de carreadores MgO e NaCl nas proporções de 20 e 10%, respectivamente, em relação à matriz UF_4 . A utilização de tais carreadores conduz, também, a sensibilidades da ordem de frações de micrograma do elemento por grama de tetrafluoreto de urânio para algumas das impurezas consideradas.

Introduziu-se uma técnica original, sob o ponto de vista de análise espectrográfica, com a finalidade de evitar a projeção de partículas da amostra para fora da cratera do eletrodo durante a excitação. Essa nova técnica se baseia na adição de uma pequena quantidade de uma solução de gelatina a 0,5% sobre a pastilha de UF_4 .

Fêz-se um estudo de precisão do método proposto para cada um dos elementos estudados. Os desvios padrão relativos estão dentro de uma faixa de 10 a 20%.

I. INTRODUÇÃO

O tetrafluoreto de urânio desempenha um papel relevante na tecnologia do combustível nuclear. É um produto intermediário para fabricação do urânio metálico e do hexafluoreto de urânio. Em princípio, podem-se utilizar outros compostos para a produção do urânio metálico e do hexafluoreto. O uso do UF_4 , contudo, é recomendado por considerações tecnológicas e econômicas.

O uso direto de óxidos de urânio para obtenção do UF_4 , utilizado no enriquecimento isotópico do urânio, acarreta um grande consumo de fluor elementar, o que é evitado se o UF_4 for usado como intermediário. Também, é mais fácil obter urânio metálico a partir do UF_4 do que por meio dos óxidos. Isto se deve à maior reatividade de uma mistura do UF_4 com o agente redutor e ao seu grande efeito térmico, que facilitam a produção de um lingote monolítico do metal.

De acordo com o processo a que ele é submetido, o UF_4 deve apresentar certas especificações com respeito à pureza, ao teor de óxidos de urânio e de fluoreto de urânio. Há uma maior exigência para o UF_4 destinado à preparação do urânio metálico que, neste caso, deve conter não menos que 96% de UF_4 e deve ser isento de impurezas. Se o teor de óxidos for elevado, há grandes perdas do metal na escória.

Durante a fundição, o metal é ligeiramente contaminado por impurezas do agente redutor e do equipamento. Por esta razão, o UF_4 deve ser suficientemente puro para permitir um certo grau de contaminação durante o desenvolvimento dessa fase de fabricação. Deste modo, o controle analítico de impurezas em UF_4 é de grande importância na tecnologia de fabricação do combustível nuclear.

A presença de certos elementos microconstituintes, principalmente os que possuem alta seção de choque de absorção, contribui para a diminuição do fluxo de neutrons, absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia. Além dos elementos boro, cádmio e prata que são absorvedores de neutrons, outras impurezas em concentrações mais elevadas também prejudicam o desempenho do combustível nuclear.

Outro fator importante é o efeito de determinadas impurezas nas propriedades metalúrgicas do elemento combustível; fósforo, cromo, níquel, cobalto, manganês e vanádio devem ser mantidos em baixas concentrações.

A análise espectrográfica de emissão destaca-se entre outras técnicas instrumentais como absorção atômica, espectrofluorimetria, fluorescência de raios-X, pois permite determinar conjuntamente e com boa sensibilidade um grupo considerável de impurezas, utilizando uma pequena quantidade de amostra e em um tempo relativamente curto. Permite determinar, para alguns elementos, concentrações da ordem de frações de micrograma do elemento por grama de UF_4 .

Como na determinação espectrográfica direta de impurezas em UF_4 não é necessário qualquer tratamento químico, diminui-se a possibilidade de se introduzir outros contaminantes na amostra.

A maior parte dos métodos espectrográficos de determinação de impurezas em UF_4 se baseia na conversão do tetrafluoreto em U_3O_8 mediante pirohidrólise⁽⁸⁾. Entretanto, com este procedimento a análise é demorada devido à transformação do UF_4 em U_3O_8 , além da possibilidade de perdas de vários elementos, principalmente, boro e silício, por volatilização de seus fluoretos. Por essas razões, é conveniente o desenvolvimento de um método direto de análise, apesar de ser um procedimento pouco utilizado, devido às interferências produzidas pelo espectro do urânio.

Os trabalhos apresentados na literatura referentes à determinação espectrográfica direta de impurezas gerais em UF_4 , usando a técnica da destilação fracionada, não descrevem estudos sobre os carreadores espectroquímicos. Cada autor apresenta o carreador utilizado e os resultados obtidos em função do mesmo.

Perez e colaboradores⁽⁹⁾ apresentam um método para determinação dos elementos Ag, Al, As, B, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, e Si em UF_4 . Para a determinação destes elementos os autores utilizam uma mistura constituída de 25% de Y_2O_3 , 25% de NaCl e 50% de UF_4 com a finalidade de impedir a volatilização do urânio. Na determinação de As, B, Cd, Fe e Si, o NaCl foi substituído pelo carreador Ga_2O_3 , na proporção de 10% em relação à matriz de UF_4 . O sucesso alcançado por tais autores, principalmente em termos de sensibilidade, deve-se, em grande parte, ao tipo de eletrodo utilizado que permite acomodar uma massa de 300 mg. Tais eletrodos possuem cratera de 9,5 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade.

Alduan e colaboradores⁽³⁾ desenvolveram um método para a determinação de B e Si, diretamente em UF_4 , utilizando 35% de ZnO em relação ao UF_4 como supressor da volatilização de urânio, nos seguintes intervalos de concentração: B(0,1 - 2 μ g E l/gU) e Si(5 - 100 μ g E l/gU). Utilizaram eletrodos com cratera de 3,96 mm de diâmetro e 7,14 mm de profundidade, do tipo usado convencionalmente na técnica da destilação fracionada. A amostra (100 mg em massa) ocupa aproximadamente 1/4 da profundidade da cratera.

Dale⁽⁴⁾ usou para as determinações de Ag, Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sn, Ti e V uma mistura de Y_2O_3 e $PbCl_2$ na proporção de 20 e 6,6%, respectivamente, em relação a matriz de UF_4 para suprimir a volatilização de urânio. Dale utilizou eletrodos com cratera de 4,76 mm de diâmetro e profundidade de 14,29 mm que permite acomodar 150 mg de amostra.

Podbnik e Spenko⁽¹⁰⁾ descreveram um método para a determinação de impurezas em UF_4 onde a amostra não é misturada com o supressor; após a transferência de 50 mg de UF_4 para o eletrodo, recobre-se com uma camada de alumina (25 mg de Al_2O_3). Neste método foram utilizados eletrodos da Johnson Matthey com cratera de 4,8 mm de diâmetro e 6 mm de profundidade.

Atwell e Heller⁽²⁾ utilizaram, para a determinação de Mo e V em tetrafluoreto de urânio, meta-silicato de lítio (Li_2SiO_3) como supressor da volatilização do urânio. O UF_4 reage com o meta-silicato na temperatura do arco, produzindo SiF_4 , de alta volatilidade que elimina o fluor presente no UF_4 , dificultando a volatilização do urânio.

Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o estudo e o estabelecimento de um método para a determinação espectrográfica direta de microconstituintes (Fe, Cr, Ni, Si, Zn, Al, Mn, Mo, V, Sn, Pb, B, Cd, Ag) em matriz de UF_4 por meio da aplicação da técnica da destilação fracionada com carreadores.

A fim de se atingir o objetivo proposto, fez-se uma avaliação da eficiência de várias substâncias carreadoras (BaCO_3 ; CaO ; MgO ; CaO ; Li_2CO_3 ; La_2O_3 e NaCl) sob o ponto de vista da supressão da volatilização do urânio.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Acessórios

Espectrógrafo de Emissão: Montagem Ebert, de 3,4 m, da Jarrel-Ash Co.

Fonte de Excitação: Modelo Standard Vari source, da Jarrell-Ash Co.

Microfotômetro: Digital comparador, da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador: Com controle termostático de temperatura, da Jarrell-Ash Co.

Chapas Fotográficas: Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1) de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento.

Eletrodos: Grafita, grau AGKSP, de procedência da National Carbon Company:

Anodo: AGKSP – 9066

Catodo: SPKL – 4236

Suporte: AGKSP – 9068

Vibrador-misturador: Tipo Wig - L - Bug.

Preparação dos Padrões Espectrográficos

Os padrões foram preparados a partir de uma amostra de UF_4 (operação 7/3) procedente da usina piloto do Centro de Engenharia Química (CEQ) do IPEN. Preparou-se, inicialmente, um padrão concentrado adicionando-se ao UF_4 os óxidos dos diversos elementos, todos eles de pureza espectral (Johnson Mathey), segundo a técnica de homogeneização sólido-sólido, realizada em almofariz de Kennametal (carbeto de tungstênio). A Tabela I ilustra a preparação do padrão concentrado, com indicação dos compostos utilizados e as massas empregadas para a síntese de 1 g deste padrão.

Devido ao teor residual dos elementos Fe e Ni no UF₄ da usina piloto do CEQ, sintetizou-se outra série de padrões com um UF₄ de procedência canadense, incluindo-se apenas aqueles dois elementos.

A caracterização do UF₄ (operação 7/3) usado na preparação dos padrões, assim com a do UF₄ canadense, pode ser vista na Tabela II. Para que se pudesse compor os demais padrões, foi necessário fazer diluições sucessivas do concentrado I com a matriz UF₄. A Tabela III ilustra a composição dos padrões

Tabela I

Preparação de 1 g de Padrão Concentrado de Impurezas em UF₄ (Conc. 1) – Técnica de Preparação:

Homogeneização Sólido-Sólido

ELEMENTO	% ELEMENTO	COMPOSTO DE PARTIDA	MASSA EM GRAMAS DO COMPOSTO DE PARTIDA
Fe	4	Fe ₂ O ₃	0,0572
Cr	4	Cr ₂ O ₃	0,0585
Ni	4	NiO	0,0509
Si	4	SiO ₂	0,0856
Zn	4	ZnO	0,0498
Al	2	Al ₂ O ₃	0,0556
Mn	2	Mn ₃ O ₄	0,0316
Mo	2	MoO ₃	0,0300
V	2	V ₂ O ₅	0,0514
Sn	2	SnO ₂	0,0254
Pb	2	PbO	0,0215
B	1	H ₃ BO ₃	0,0572
Cd	1	CdO	0,0114
Ag	1	AgNO ₃	0,0157
U	-	UF ₄	0,3982

Estudos de Carreadores Espectroquímicos

Desenvolveu-se toda a parte experimental segundo a técnica da destilação fracionada com carreadores e excitação em arco de corrente contínua.

Todos os ensaios e estudos foram realizados com a mesma amostra de UF_4 (operação 7/3) utilizada na preparação dos padrões.

Inicialmente verificou-se a eficiência de algumas substâncias (carreadores espectroquímicos) na volatilização de algumas impurezas de uma matriz de UF_4 .

A idéia fundamental foi a de fazer com que o fluor presente no UF_4 reagisse durante a descarga, na própria cavidade do eletrodo, com um elemento metálico (carreador), levando à formação de um fluoreto de baixa volatilidade e impedindo que o UF_4 , mais volátil, entrasse na zona de descarga. O urânio possui um espectro complexo devido à multiplicidade das configurações eletrônicas de seus átomos neutros e ionizados e, em geral, interfere sobre os espectros de outros elementos químicos também presentes na amostra.

Tabela II

Caracterização das Amostras de UF_4 Usadas na Preparação dos Padrões (Valores Indicados em μg Impureza/g UF_4)

ELEMENTOS	UF_4 CEQ $\mu g/g$	UF_4 CANADENSE $\mu g/g$
Ag	< 0,25	< 0,25
Al	10	12,5
B	0,4	1
Cd	< 0,25	< 0,25
Cr	< 30	< 30
Fe	> 200	< 9
Mn	< 7	32
Mo	< 2	< 2
Ni	23	< 10
Pb	< 1	< 1
Si	13	60
Sn	< 2	< 2
V	< 2	< 2
Zn	< 50	< 50

Tabela III

Composição dos Padrões de Impurezas em Tetrafluoreto de Urânio

ELEMENTOS	CONC. I %	CONC. II %	PADRÃO 1 ppm	PADRÃO 2 ppm	PADRÃO 3 ppm	PADRÃO 4 ppm	PADRÃO 5 ppm	PADRÃO 6 ppm	PADRÃO 7 ppm	PADRÃO 8 ppm	PADRÃO 9 ppm
Fe, Cr, Ni, Si, Zn	4	0,4	400	200	100	50	20	10	4	2	1
Al, Mn, Mo, V, Sn, Pb	2	0,2	200	100	50	25	10	5	2	1	0,5
B, Cd, Ag	1	0,1	100	50	25	12,5	5	2,5	1	0,5	0,25

Nos ensaios preliminares estudaram-se uma série de substâncias, sempre na proporção de 25% em relação a matriz de UF_4 , que poderiam levar à formação de um fluoreto de baixa volatilidade (Tabela IV).

Tabela IV
Fluoretos de Baixa Volatilidade

CARREADORES	FLUORETOS	PONTO DE EBULIÇÃO DO FLUORETOS ($^{\circ}C$) ⁽⁶⁾
—	UF_4	960
CaO	CaF_2	1360
Li_2CO_3	LiF	1676
CdO	CdF_2	1758
$BaCO_3$	BaF_2	2137
MgO	MgF_2	2239
La_2O_3	LaF_3	2330

Fêz-se a interpretação dos resultados pela comparação visual dos espectros emitidos pelo urânio e elementos traços também presentes na amostra.

A eficiência do carreador foi estudada principalmente em função da supressão da volatilização do urânio e também em relação à volatilização dos microconstituintes.

A fim de determinar a melhor concentração do carreador foram preparadas as seguintes misturas:

10% MgO – 90% UF_4 10% Li_2CO_3 – 90% UF_4
 20% MgO – 80% UF_4 20% Li_2CO_3 – 80% UF_4
 30% MgO – 70% UF_4 30% Li_2CO_3 – 70% UF_4

As amostras foram excitadas em um arco de corrente contínua de 8 A.

Em continuação, estudaram-se misturas de carreadores. Estes ensaios foram feitos com a finalidade de se introduzir na amostra, além do carreador MgO, um sal de metal alcalino, de baixo potencial de ionização. Os sais alcalinos, como o NaCl, além de estabilizarem a queima, diminuem a temperatura do arco elétrico e, conseqüentemente, dificultam ainda mais a entrada de urânio na zona de descarga.

Ensaíram-se as seguintes misturas:

15% MgO – 15% NaCl – 70% UF_4
 20% MgO – 10% NaCl – 70% UF_4
 25% MgO – 5% NaCl – 70% UF_4

Estudaram-se paralelamente correntes de 8, 9 e 10 A. Escolheu-se como mais adequado um arco de 10 A, pois intensidades menores mostraram resultar em uma diminuição da volatilização das impurezas. Intensidades maiores produziram uma volatilização rápida, aumentando a probabilidade de entrada de urânio na zona de descarga, tanto por volatilização como por projeção de amostra para fora da cratera do eletrodo.

Mesmo com o uso de um carreador adequado, verificou-se que ocorrem projeções de partículas de urânio para a região do arco, em quantidades muito maiores do que acontece normalmente com o óxido de urânio (U_3O_8).

Para que se pudesse eliminar esse problema, programou-se uma série de ensaios, inéditos na técnica da destilação fracionada com carreadores, baseados na adição de gotas de uma solução de gelatina, goma arábica e cola Tenax diretamente no eletrodo, sobre a pastilha de UF_4 já perfurada.

Foram preparadas soluções a 1% (V/V) de Tenax e de goma arábica a partir das soluções comerciais destas substâncias; a solução de gelatina a 0,5% (m/V) foi preparada com gelatina p.a. da Merck.

Os ensaios foram feitos adicionando-se 1 e 2 gotas de cada substância, independentemente. Após a adição das soluções, os eletrodos foram secos por um período de 30 minutos sob uma lâmpada de raios infravermelho.

A fim de se demonstrar o efeito da adição da gota da solução de gelatina, foram feitos ensaios com uma amostra de UF_4 (operação 7/3). Os resultados estão ilustrados na Figura 1.

Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos

Os carreadores MgO e $NaCl$ foram adicionados conjuntamente a cada um dos padrões nas proporções de 20 e 10%, respectivamente. Colocaram-se as misturas em pequenos frascos de poliestireno para homogeneização no vibrador mecânico (Wig-L-Bug), durante 15 minutos.

Transferiram-se 100 mg de cada mistura homogeneizada para eletrodos de grafita com o auxílio de um pequeno funil.

Por meio de um estilete de aço inoxidável comprimiu-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 amostra.

Sobre a pastilha de UF_4 , já perfurada, adicionou-se 01 (uma) gota de uma solução de gelatina a 0,5%. Após a adição, os eletrodos são secos por um período de 30 minutos sob uma lâmpada de raios infravermelhos.

As amostras foram preparadas de maneira semelhante aos padrões.

Técnica da Dupla Exposição: Determinação de Boro e Cádmiio

Para a determinação de B e Cd usou-se a técnica da dupla exposição, pois as sensibilidades alcançadas com uma única exposição não foram suficientes para se estabelecer limites adequados de determinação. Esta técnica consiste na sobreposição de dois espectros obtidos por exposições consecutivas, sem movimentar a chapa fotográfica. Em outras palavras, a chapa fotográfica é sensibilizada duas vezes por meio de queimas consecutivas, sem que haja movimentação do chassis onde a placa se encontra. Com o auxílio desta técnica, pode-se determinar B e Cd dentro de intervalos de concentrações mais adequados para o método espectroquímico proposto.

Condições Experimentais

Rede de Difração: 15000 linhas/polegada, com máscara de 3 cm de abertura disposta sobre a rede.

Posição da Rede de Difração: 1000, para abranger a escala de comprimento de onda de 220 a 350 nm, aproximadamente na segunda ordem do espectro.

Fenda do Espectrógrafo: 10 μ de abertura.

Carga do Anodo: 100 mg de amostra (20% MgO, 10% NaCl, 70% UF₄) + 1 (uma) gota de uma solução de gelatina a 0,5%.

Distância Entre o Catodo e o Anodo (GAP): 4 mm.

Tempo de Pré-exposição:

B e Cd (Dupla Exposição) - zero

Fe e Ni (UF₄ Canadá) - cinco segundos

Outros elementos (UF₄ - CEQ) - cinco segundos

Tempo de Exposição:

B e Cd (Dupla Exposição) - trinta segundos, em cada exposição.

Fe e Ni - vinte e cinco segundos.

Outros Elementos - trinta segundos.

Corrente Elétrica:

10 ampères, arco de corrente contínua.

Revelação: revelador D-19 Kodak, 3 minutos a 18 °C

Largura da Fenda do Microfotômetro: 5 μ

Altura da Fenda do Microfotômetro: 0,7 mm

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Carreadores Espectroquímicos

Das substâncias ensaiadas como carreadores (Tabela IV) concluiu-se que o MgO e o Li₂CO₃ se equivalem no que diz respeito à supressão da volatilização do UF₄. Por outro lado, o emprego do MgO, em particular na concentração de 30% em relação ao UF₄, resulta numa sensibilidade maior para detecção de um grupo de impurezas presentes na amostra (Si, Fe, Mn, Cr, Pb, Ni, Al, Mo, V e B).

Comprovou-se que a mistura 10% NaCl, 20% MgO e 70% UF₄ e uma corrente de 10 A foram as melhores condições encontradas para se obter baixo fundo espectral, redução da entrada de urânio no arco e aumento da volatilização das impurezas presentes no UF₄.

O uso de goma arábica, para evitar a projeção de partículas de urânio para a região do arco, foi descartada devido à presença de boro nesse material. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego de uma gota da solução de gelatina (ausência de projeção da amostra e melhor detecção das impurezas).

A Figura 1 ilustra o emprego dos carreadores e da solução de gelatina.

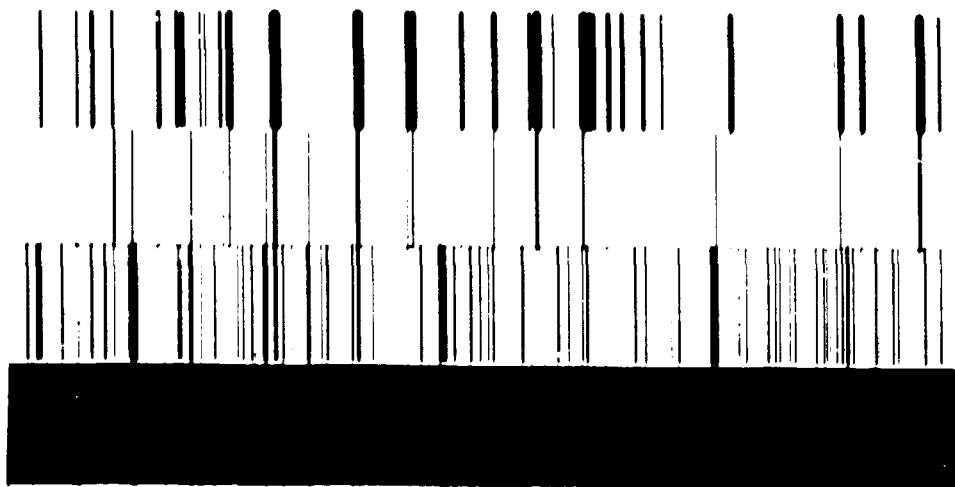


Figura 1 – Espectros obtidos a partir de uma amostra de UF_4 , com e sem emprego de carreadores e da solução de gelatina.

- espectro de ferro (referência).
- uso dos carreadores MgO e NaCl com adição da gota da solução de gelatina a 0,5%.
- uso dos carreadores MgO e NaCl.
- amostra de UF_4 sem adição de carreadores e da gota da solução de gelatina.

A Figura 1 permite as seguintes observações:

- A parte d da Figura 1 mostra a alta volatilidade do UF_4 , pois o espectro obtido é muito intenso.
- O espectro c ilustra a supressão da volatilidade do UF_4 , quando se usa o óxido de magnésio (MgO) e cloreto de sódio (NaCl).
- O espectro b mostra que com a adição da gota da solução de gelatina há uma maior redução do fundo espectral e das interferências produzidas pelo espectro de urânio. Verifica-se também, uma melhor detecção das impurezas presentes na amostra.

Os tempos de pré-exposição e de exposição foram deduzidos de um estudo de placa móvel.

Curvas Analíticas e Intervalos de Concentração

As curvas analíticas foram construídas a partir dos resultados obtidos pela excitação dos padrões contendo 20% MgO e 10% NaCl. A fim de se obter valores médios, fêz-se a exposição de cada padrão três vezes, nas condições experimentais mencionadas anteriormente.

As curvas analíticas dos elementos foram construídas colocando-se em gráfico os logaritmos das intensidades relativas versus os logaritmos das concentrações correspondentes, não se utilizando o método do padrão interno. Os intervalos úteis de determinação dos 14 elementos que se encontram na Tabela V correspondem ao emprego de padrões preparados com o UF_4 procedente da Usina Piloto do CEQ, exceto os elementos Fe e Ni, para os quais utilizou-se padrões sintetizados com o UF_4 proveniente do Canadá.

Quando confirmada a presença de um determinado teor residual, fêz-se a correção necessária na curva analítica pelo método das aproximações sucessivas⁽⁷⁾.

A presença de teores residuais de diversos elementos na matriz de tetrafluoreto de urânio e nos eletrodos de grafita utilizados, acarretou deslocamento dos intervalos de concentrações para valores mais

altos. Assim, elementos como Al, B, Cr, Fe, Mn e Si poderiam ser facilmente determinados em concentrações inferiores às indicadas na Tabela V.

Tabela V

Intervalo Útil de Determinação de 14 Elementos em Tetrafluoreto de Urânio, Segundo o método proposto (Valores Indicados em μg Impureza/g UF_4)

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	INTERVALO DE DETERMINAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)
Ag	338,29	0,25 – 5,0
Al	308,21	12 – 110
B	249,77	0,9 – 13
Cd	228,80	0,25 – 12,5
Cr	267,71	30 – 120
Fe	259,94	9 – 200
Mn	260,57	7 – 106
Mo	313,26	2 – 200
Ni	305,08	10 – 400
Pb	283,30	1 – 100
Si	250,69	17 – 213
Sn	242,95	2 – 200
V	318,40	2 – 100
Zn	334,50	50 – 400

Precisão do Método Espectroquímico

Não foi possível determinar a exatidão das análises por comparação dos resultados com outros métodos.

A precisão foi calculada em termos do desvio padrão relativo⁽¹⁾ referente a um ponto médio da curva analítica. Realizaram-se os cálculos sobre vinte determinações para cada elemento e os resultados estão relacionados na Tabela VI.

Tabela VI

Precisão do Método Espectroquímico

ELEMENTO	DESVIO PADRÃO RELATIVO	ELEMENTO	DESVIO PADRÃO RELATIVO
Al	16,2	V	15,3
Pb	10,6	Ag	20,0
Mn	16,3	Fe	13,4
Si	12,2	Ni	18,0
Sn	9,8	B	10,8
Cr	19,0	Cd	15,0
Mo	24,0	Zn	15,2

Sendo: $C = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$

Sendo: S = desvio padrão, \bar{X} = média aritmética de vinte determinações

Comparação dos Carreadores MgO e NaCl com os Mencionados na Literatura

Foram feitos estudos com a intenção de comparar as intensidades dos espectros obtidos com os carreadores propostos e com os carreadores sugeridos na literatura, bem como a supressão da volatilização do UF_4 .

As condições experimentais foram as mesmas usadas no desenvolvimento do método proposto, e os ensaios foram realizados com o padrão 5; os resultados obtidos se encontram na Tabela VII e na Figura 2.

Tabela VII

Valores Médios de Intensidades Relativas Devidas à Excitação do Padrão 5 em Mistura com os Carreadores Propostos e os Descritos na Literatura para análise de UF_4

CARREADORES ELEMENTOS	INTENSIDADES RELATIVAS			
	MgO NaCl	Y_2O_3 Ga_2O_3 ⁽⁹⁾	Y_2O_3 NaCl ⁽⁹⁾	Al_2O_3 ⁽¹⁰⁾
Sn 249,77 nm	3,0	—	—	—
Si 250,69 nm	7,5	20,0	—	15,0
Fe 259,94 nm	34,0	27,0	—	12,0
Mn 260,57 nm	13,0	—	5,0	—
Cr 267,71 nm	10,0	—	4,0	—
Ni 303,08 nm	19,0	—	8,8	—
Al 308,21 nm	15,0	—	4,0	1,8
Mo 313,26 nm	3,5	—	—	3,6
V 318,30 nm	5,0	—	—	5,4
Ag 338,29 nm	6,4	—	3,5	—

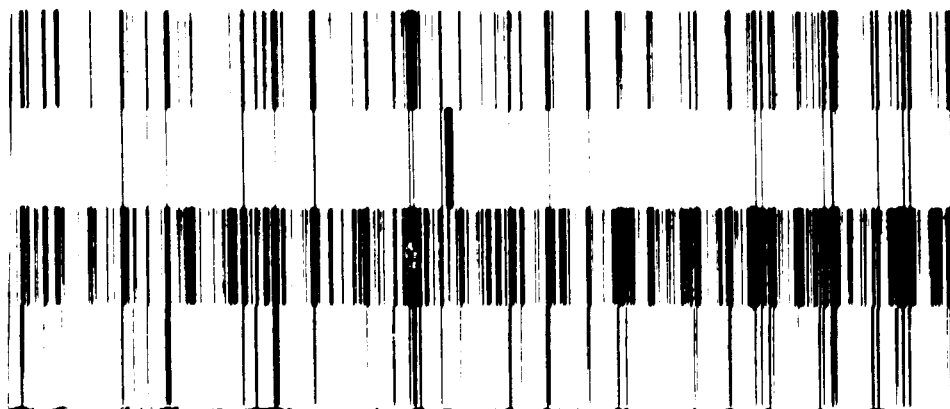


Figura 2 — Espectros Obtidos com os Carreadores Propostos e os Principais Carreadores Mencionados na Literatura.

Espectros: a) MgO e NaCl; b) Y_2O_3 e Ga_2O_3 ; c) Al_2O_3 ; d) Y_2O_3 e NaCl.

Pela Figura 2, não se pode ver com detalhes o efeito da maior ou menor volatilização dos elementos mas observa-se com facilidade o efeito da supressão da volatilização do urânio que é notável quando do uso da mistura MgO e NaCl.

ANÁLISE DA PASTILHA DE UF_4 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com a finalidade de se investigar as reações que ocorrem na cratera do eletrodo em altas temperaturas fez-se uma análise da pastilha de UF_4 após a queima, por difração de raios-X.

O diagrama de pó (Debye-Scherrer) foi comparado com um diagrama de UO_2 de referência, possibilitando a identificação da maioria das raia como sendo deste composto. Para as outras raia existentes no diagrama, foram calculadas as distâncias interplanares (d). Por meio da comparação destes valores com os dados do arquivo da ASTM⁽⁶⁾, foi possível identificar estas raia como sendo do fluoreto de magnésio (MgF_2), o que comprova a idéia inicial da formação de um fluoreto de baixa volatilidade.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo realizado com carreadores espectroquímicos, com a adição da solução de gelatina, pode-se constatar que a mistura 20% MgO e 10% NaCl adicionada à matriz UF_4 foi a que proporcionou melhores resultados. Nestas condições, a volatilização da matriz é muito pequena, a relação das intensidades linha-fundo é adequada, podendo-se determinar as impurezas, sem interferência do espectro de urânio. Os estudo comparativo entre o carreador proposto e os mencionados na literatura confirmou os mesmos resultados (Tabela VII) e Figura 2).

A preparação da pastilha é um fator muito importante para a queima da amostra. Após a perfuração da amostra com o estilete a pastilha obtida deverá apresentar uma superfície plana, lisa, isenta de rachaduras e grãos soltos, caso contrário, ocorrerá projeção de amostra. No caso particular do UF_4 , essas condições não foram suficientes, ocorrendo projeção da amostra durante o período instável do arco (5-10 segundos iniciais). Para eliminar o problema da projeção da amostra para fora da cratera do eletrodo adicionou-se uma solução de gelatina a 0,5% que neste caso atua como uma espécie de aglomerante, fazendo aderir entre si as partículas de UF_4 , evitando a projeção da amostra

Os intervalos de concentrações apresentados na Tabela V preenchem, de uma maneira geral, as especificações necessárias para o controle analítico de UF_4 de pureza nuclear. Um dos problemas que acarretou um certo prejuízo para o método foi a presença de teores residuais de diversos elementos (Fe, Cr, Mn, B, Al e Si) na matriz de UF_4 usada na preparação dos padrões. A obtenção de limites de detecção mais baixos fica apenas na dependência de se dispor de um UF_4 de maior pureza.

Um outro meio de se aumentar a intensidade do espectro de algumas impurezas é utilizar eletrodos de grafita com dimensões superiores às normalmente empregadas. Esses eletrodos permitem acomodar massas da ordem de 300 mg compensando a perda de sensibilidade devida à diluição do UF_4 com os compostos usados como carreadores.

Apenas o elemento molibdênio apresentou coeficiente de variação um pouco elevado (24%). Para melhorar a precisão do molibdênio é viável a aplicação do princípio do padrão interno.

O método proposto é relativamente simples, sensível, preciso e seu interesse principal reside na sua rapidez sem prejuízo na detecção das impurezas.

ABSTRACT

A spectrographic method for the direct determination of impurities in uranium tetrafluoride (UF_4) was developed. The major impurities introduced during the preparation of UF_4 (Fe, Ni, Cr) and other impurities introduced in the prior stages of this preparation were determined.

Spectrochemical carriers were used to suppress the uranium distillation during excitation, because fluoride compound is more volatile than the refractory matrix (U_3O_8).

Better results were obtained using as carrier a mixture of 20% MgO and 10% NaCl, concerning to the UF_4 matrix. The sensibilities for some of those impurities are in the ppm level.

A new technique was introduced to avoid the projection of sample particles from the electrode cavity during excitation. This technique is based on the addition of small quantities of a 0,5% gelatin solution to the UF_4 pellets in the electrodes.

The precision of the method was determined for all the elements; the variation coefficients were found to be 10 to 20% for most of the elements.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Cláudio Rodrigues, gerente da Área de Processos Especiais, pelo apoio e incentivo no desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1961, p. 116-18
2. ATWELL, G. M. & HELLER, A. H. *Determination of Mo and V in uranium tetrafluoride*. USAEC, 1962. (TID-17030).
3. CAPDEVILA, C.; ROCA, M.; ALVAREZ, F. *Determinación espectrográfica de boro y silicio en tetrafluoruro de uranio: Estudios de las reacciones que tienen lugar en el cráter del electrodo al utilizar ZnO como supresor de la excitación del uranio*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1963. (JEN-269),
4. DALE, S. L. A direct carrier distillation procedure for the spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. *Appl. Spectrosc.*, 28:564-68, 1974.
5. HODGMAN, D. C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 41.ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1960.
6. JOINT COMMITTEES ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Alphabetic index: inorganic compounds*. 1968.
7. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1950.
8. NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO. *Chemistry manual of feed materials production center*. Cincinnati, Ohio, 1964. (TID)-7022 vol.2)
9. PEREZ, C.; ROCA, M.; GONZALES, A. F. Determinación espectrográfica de impurezas en tetrafluoruro de uranio. *An. R. Soc. esp. Fis. Quim. Ser. B. Quimica*, 63(3):289-95, 1967.
10. PODBNIK, B. & SPENKO, M. Direct spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. *Anal. Chim. Acta*, 34:294-301, 1966.

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

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR