

828612538

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TITULAÇÃO REDOX PARA A
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

Maria Inês Costa Cantagallo e Cláudio Rodrigues

PUBLICAÇÃO IPEN 70

AGOSTO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 70

AGOSTO/1985

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TITULAÇÃO REDOX PARA A
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO**

Maria Inês Costa Cantagallo e Cláudio Rodrigues

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

NUCLEAR MATERIALS MANAGEMENT
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
TITRATION

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TITULAÇÃO REDOX PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

Maria Inês Costa Cantagallo e Cláudio Rodrigues

RESUMO

Aplica-se a técnica de Davies e Gray na análise quantitativa de urânio em materiais nucleares. Este procedimento foi avaliado pelo "Laboratório Analítico de Salvaguardas" (SAL) da "Agência Internacional de Energia Atômica" (IAEA) e considerado próprio para a sua aplicação na análise de urânio em amostras sob salvaguardas.

Este trabalho tem como objetivo tornar os nossos laboratórios aptos a desenvolver os programas analíticos dos materiais que estejam sob o controle dos órgãos internacionais de salvaguardas.

As amostras analisadas foram (IAEA) SR-50 e (IAEA) SR-60. Os resultados analíticos são apresentados juntamente com a precisão calculada com a qual o nosso laboratório pode operar.

APPLICATION OF TITRIMETRIC METHOD IN THE DETERMINATION OF URANIUM

ABSTRACT

The analysis of nuclear materials are carried out by Davies-Gray titration. This procedure is evaluated by "Safeguard Analytical Laboratory - IAEA" for application in safeguards materials.

The purpose of this paper is in evaluating the precision and accuracy of the analysis carried out in laboratory by participation in "IAEA" - Analytical Control Service Program".

The samples SR-50 and SR-60 are analysed and analytical results, the precision and accuracy are presented and discussed.

INTRODUÇÃO

O procedimento de Davies e Gray⁽¹⁾, publicado em 1964, consiste na redução do urânio (VI) para urânio (IV) com ferro (II) em ácido fosfórico. O excesso de ferro (II) é oxidado seletivamente com ácido nítrico, usando molibdênio (VI) como catalizador. O urânio (IV) é então determinado na presença de inúmeras substâncias que interfeririam em outro método, por titulação com cromo (VI). Eberle e colaboradores⁽²⁾ publicaram posteriormente uma modificação para esta titulação que resultou na obtenção de excelentes precisão e exatidão do procedimento original. Essa modificação consiste da adição de vanádio (IV) que entra no mecanismo de oxidação do urânio (IV) por cromo (VI), acelerando o processo de titulação e tornando-a a melhor definida.

Pela sua seletividade, facilidade de aplicação e excelentes precisão e exatidão, esse procedimento foi sugerido para o controle do teor de urânio em materiais nucleares sob salvaguardas, segundo Kuhn e colaboradores⁽³⁾.

Este trabalho, portanto, tem por objetivo a aplicação desta técnica em nossos laboratórios, tornando-os aptos a participar dos programas de salvaguardas dos materiais nucleares.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTOS

1. Béquer de 50 ml de teflon para dissolução das amostras.
2. Béqueres de 400 ml de vidro para titulação.
3. Multidosímetro Metrohm, modelo 655 com bureta de pistão de 20 ml de volume total e precisão de 10 μ l.
4. Potenciômetro Metrohm E 536.
5. Eletrodo Metrohm de platina combinado, modelo EA 217.
6. Balança analítica Mettler.
7. Pipetas volumétricas.
8. Chapa para aquecimento.
9. Agitador magnético.

REAGENTES

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e a água usada nas diluições é bidestilada.

1. Óxido de urânio padrão U_3O_8 NBS-950 a, usado na padronização do titulante dicromato de potássio.
2. Ácido fosfórico 85% Merck.
3. Ácido sulfúrico 1 M Merck.
Diluir 55 ml de ácido sulfúrico 95 – 97% em 945 ml de água.
4. Ácido nítrico 1:1 Merck.
Diluir uma parte de ácido nítrico 65% em uma parte de água.
5. Sulfato de ferro (II) 1 M Merck.
Diluir 50 ml de ácido sulfúrico 95 – 97% em cerca de 300 ml de água, adicionar 140 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado e diluir ao volume total de 500 ml.
6. Ácido sulfâmico 1,5 M Merck.
Dissolver 73 g de ácido sulfâmico em 500 ml de água (a solução é quase saturada).
7. Agente oxidante.
Dissolver 2 g de molibdato de amônia tetra hidratado Merck em 200 ml de água. Adicionar 250 ml de ácido nítrico 65% Merck e 50 ml da solução de ácido sulfâmico 1,5 M.
8. Sulfato de vanádio (IV) 0,05 M Merck.
Dissolver 2,5 g de sulfato de vanádio (IV) dihidratado em 250 ml de água.
9. Dicromato de potássio 0,027 N Merck.
Secar o dicromato de potássio Merck em estufa a 110°C por uma hora. Dissolver 2,6478 g deste dicromato de potássio em água e diluir a solução para 2 l. Esta solução deve ser padronizada com óxido de urânio (U_3O_8 – NBS – 950 a) ou urânio metálico (U – NBS – 960), seguindo o mesmo procedimento mencionado a seguir.

PROCEDIMENTO

Dissolução das amostras e padrão de urânio.

Pesa-se exatamente uma quantidade de amostra ou padrão que contenha cerca de 1 g de urânio diretamente num béquer de teflon de 50 ml. Adiciona-se ácido nítrico 1:1 suficiente para dissolvê-la; transfira-a quantitativamente para um balão de vidro volumétrico de 500 ml e completa-se o volume com água e adicionando mais ácido nítrico de tal forma que se obtenha no final uma concentração de 0,5 N em nitrato.

Titulação

Transfere-se uma alíquota de 20 ml da solução amostra ou padrão de urânio (cerca de 40 mg de U) para um béquer e 400 ml e adiciona-se:

- 5 ml da solução de ácido sulfâmico 1,5 M,
 - 40 ml de ácido fosfórico 85%,
 - 5 ml da solução de sulfato de ferro (II) 1 M, permitindo que haja uma perfeita homogeneização após cada adição.
Aguarde 30 s e adicione:
 - 10 ml de solução oxidante, agite bem a mistura, aguarde cerca de 3 min. após o desaparecimento da coloração marrom escuro e adicione:
 - 100 ml de ácido sulfúrico 1 M e
 - 10 ml da solução de sulfato de vanádio (IV) 0,05 M.
- Agite a mistura e titule-a com a solução de dicromato de potássio 0,027 N padronizada.

Deve-se tomar o cuidado para que o tempo entre a adição de ácido sulfúrico e o término da titulação não ultrapasse 5 min., pois o urânio (IV) torna-se insolúvel após esse período.

O ponto final da titulação é determinado potenciometricamente, utilizando o registro da primeira derivada do potencial e o teor de urânio é calculado por:

$$\% U = \frac{100 - T \cdot V}{W}$$

onde:

T é a massa (g) de urânio equivalente a 1 ml de titulante.

V é o volume (ml) de titulante usado.

W é a massa (g) de amostra titulante.

RESULTADOS

Aplicando este procedimento, participou-se do programa "Analytical Quality Control Service" da "Agência Internacional de Energia Atômica", visando a intercomparação de resultados de análises.

As amostras analisadas foram SR-5G cujo teor de urânio é $86,242 \pm 0,0227\%$ e SR-60 com $86,882 \pm 0,0234\%$ de urânio.

Os valores médios encontrados em nossos laboratórios para tais amostras são 85,984 e 86,862% de urânio respectivamente para as amostras SR-50 e SR-60, conforme mostra a Tabela I.

Tabela I

Resultados da Análise das Amostras SR-50 e SR-60 (valores corrigidos).^(*)

AMOSTRA SR-50 / (% U)			
	dissolução 1	dissolução 2	dissolução 3
alíquota 1	86,082	87,232	85,945
alíquota 2	85,701	85,399	85,701
alíquota 3	85,977	85,910	85,910
média	85,920	86,181	85,852
d. padrão	0,196	0,946	0,132
AMOSTRA SR-60 / (% U)			
	dissolução 1	dissolução 2	dissolução 3
alíquota 1	86,566	87,284	86,772
alíquota 2	87,115	87,055	87,089
alíquota 3	87,115	85,993	86,772
média	86,932	86,777	86,877
d. padrão	0,317	0,689	0,183

(*) A correção dos valores obtidos, cálculo da média e desvio padrão são efetuadas pela AIEA.

Os valores relacionados na Tabela I indicam uma exatidão ou diferença do valor de referência de $-0,258$ e $-0,20\%$ de urânio, respectivamente para as amostras SR-50 e SR-60, não sendo essa diferença significativa estatisticamente num nível de confiabilidade de 95%.

O erro combinado da média do laboratório foi avaliado pela propagação e combinação dos erros de medida, de dissolução e calibração, usando a análise estatística das variâncias. O erro padrão combinado calculado é de $0,298$ e $0,192\%$ de urânio o que leva a um limite de confiabilidade da média de $\pm 1,281$ e $\pm 0,827\%$ de urânio, respectivamente para as amostras SR-50 e SR-60, no nível de 95%.

CONCLUSÕES

Visto que os cálculos estatísticos referentes aos nossos resultados estão dentro do limite de aceitabilidade dos órgãos internacionais de avaliação, o nosso laboratório se encontra apto a desenvolver as análises de urânio como procedimento rotineiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAVIES, W. & GRAY, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. *Talanta*, 11:1203-11, 1964.

2. EBERLE, A. R.; LERNER, M. W.; GOLDBEK, C. G. RODDEN, C. J. Titrimetric determination of uranium in product, fuel and scrap materials after ferrous ions reduction in phosphoric acid. Manual and automatic titration. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safeguards techniques proceedings of the symposium on . . . , held in Karlsruhe, 6-10 July, 1970*. Vienna, 1970, v. 2, p. 27 - 43.
3. KUHN, E.; DERON, S.; AIGNER, H.; ZOIGNER, A. *Destructive analysis of safeguards materials 2. The NBL-potentiometric titration of uranium experience of the safeguards analytical Laboratory*. Vienna, IAEA, July 1979. (IAEA-RL-62).