

BR 87/4294



ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS
EM ÓXIDO DE BERÍLIO

Luiz Carlos de Paula Reino, Antonio Roberto Lordello e Alder Sebastião Alves Pereira

PUBLICAÇÃO IPEN 99

MARÇO/1986

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 99



ISSN 0101-3084

MARÇO/86

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM ÓXIDO DE BERÍLIO

Luiz Carlos de Paula Reino, Antonio Roberto Lordello e Alder Sebastião Alves Pereira

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

BERYLLIUM OXIDES
EMISSION SPECTROSCOPY
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM ÓXIDO DE BERÍLIO

Luiz Carlos de Paula Reino, Antonio Roberto Lordello e Alder Sebastião Alves Pereira

RESUMO

Apresenta-se um método para a determinação espectrográfica de Al, B, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Na, Ni, Si e Zn em óxido de berílio (BeO) de pureza nuclear.

Os elementos Co, Al, Na e Zn são determinados segundo a técnica da destilação fracionada, empregando-se como carreador 2% de Ga₂O₃ em relação à matriz BeO. Para a determinação de B, Cd, Cu, Fe, Cr, Mg, Ni e Si as amostras são colocadas em eletrodos do tipo Scribner-Mullin de cratera pouco profunda, recobertas com grafita e excitadas em arco de corrente contínua.

Calculou-se a precisão do método para os elementos estudados. Os desvios padrão relativos estão dentro de uma faixa de 10 a 20%.

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF IMPURITIES IN BERYLLIUM OXIDE

ABSTRACT

A method for the spectrographic determination of Al, B, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Na, Ni, Si and Zn in nuclear grade beryllium oxide has been developed.

The determination of Co, Al, Na and Zn is based upon a carrier distillation technique. Better results were obtained with 2% Ga₂O₃ as carrier in beryllium oxide. For the elements B, Cd, Cu, Fe, Cr, Mg, Ni and Si the sample is loaded in a Scribner-Mullin shallow cup electrode, covered with graphite powder and excited in a DC arc.

The relative standard deviation values for different elements are in the range of 10 to 20%. The method fulfills requirements of precision and sensitivity for specification analysis of nuclear grade beryllium oxide.

I. INTRODUÇÃO

O berílio é um elemento de grande importância na área nuclear, podendo ser utilizado em reatores térmicos como moderador ou refletor de nêutrons. Devido ao seu alto custo, às dificuldades de obtenção e à toxicidade, o berílio não é o moderador ideal, mas é sobretudo utilizado como refletor de nêutrons.

A primeira aplicação do berílio em energia nuclear foi como fonte de nêutrons para as primeiras fissões de átomos de urânio, na Universidade de Colúmbia em 1938.

O berílio tem sido produzido comercialmente sob a forma granulada desde 1943, passando a ser sinterizado desde 1950. Até agora a produção de berílio de pureza condizente para o uso em reatores tem sido muito cara. É um metal frágil, de difícil usinagem e apresenta alta taxa de corrosão pela água, especialmente a altas temperaturas.

Com o desenvolvimento de novas técnicas na metalurgia do pó e a possibilidade de obtenção de materiais mais puros, o metal tem sido preparado com propriedades muito melhoradas quanto à fabricação, características mecânicas e resistência à corrosão. É possível, pois, que o berílio tome significado crescente no projeto de reatores.

O óxido de berílio para uso nuclear deve seguir um controle rigoroso de pureza. A Tabela I fornece os limites permissíveis de impurezas no óxido de berílio.

Tabela I

Secção Nuclear de Choque e Limites Permissíveis de Impurezas em Óxido de Berílio para Fins Nucleares

ELEMENTO	SECÇÃO NUCLEAR DE CHOQUE (Barns) σ_a	TEOR (1) $\mu\text{g/g}$
Al	0,23	100
B	759	3
Cd	2450	2
Cr	3,1	20
Co	37	5
Cu	3,8	10
Fe	2,53	50
Mg	0,063	100
Ni	4,6	10
Si	0,16	150
Zn	1,1	
Na	0,53	

Entre as técnicas instrumentais usadas para o controle de pureza do BeO destaca-se a espectrografia de emissão.

É necessário mencionar que durante as análises, o óxido de berílio e seus compostos constituem um perigo potencial para a saúde e cuidados especiais devem ser tomados. A inalação ou ingestão pode provocar moléstias respiratórias graves conhecida como beriliose que pode resultar em casos fatais. Os compostos solúveis de berílio podem provocar dermatites quando em contato com a pele. No ar do laboratório a concentração de berílio não deve exceder, em média, $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em oito horas diárias de trabalho. A concentração não deve exceder a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por qualquer período de tempo, mesmo curto. Próximo às instalações de produção de compostos de berílio, a média mensal de concentração não deve ultrapassar a $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os trabalhos apresentados na literatura, referentes a determinação espectrográfica de impurezas em BeO, descrevem, em sua maioria, o emprego da técnica da destilação com carreadores.

Smith⁽⁶⁾ apresenta um método para determinação de B, Cd, Mn, Fe e Mg e utiliza como carreador 6% de AgCl em relação a matriz BeO. Para a determinação de Al e Ca a amostra é misturada com 30% de grafita. O Si é determinado usando como carreador 10% AlF_3 .

Morita⁽⁴⁾, para a determinação de B, Cd, Mn, Fe, Mg, Cu, e Ca, usa como carreador 10% de Ba(OH)_2 em BeO. Para determinação de Al, Pb, Cr, e Ni o Ba(OH)_2 é substituído pelo carreador Ga_2O_3 na mesma proporção.

Morris⁽⁵⁾ apresenta um método para a determinação de Fe, Cr, Ni, Mn, Pb, Mg, Cu, Ca, Si e Al utilizando 10% de Ga_2O_3 como carreador. Nesse trabalho descreve-se o uso de uma câmara de atmosfera controlada, visando eliminar as bandas de cianogênio. A amostra é misturada com 45% grafita contendo 0,01% de Co (*padrão interno*) e 10% Ga_2O_3 em relação a matriz.

Carpenter⁽²⁾ descreve um método para a determinação de dezoito elementos em BeO. As amostras são misturadas com o carreador BaCO_3 e grafita para a determinação de Ca. Para determinar B e Mo o CuO é usado como carreador. Os elementos restantes foram analisados misturando a amostra com GeO_2 e grafita.

Karabash⁽³⁾ apresenta um método para a determinação de vinte e quatro impurezas, empregando a técnica da combustão total. Um detalhe técnico interessante é o uso de 3 (três) gotas de uma solução alcoólica de baquelita a 20% que é adicionada sobre a massa compactada no eletrodo. Esse tratamento impede a projeção da amostra para fora da cratera do eletrodo durante a queima.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e estabelecimento de um método para a determinação espectrográfica de Al, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Si e Zn em óxido de berílio de pureza nuclear.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento e Materiais

Espectrógrafo de Emissão:

- *Montagem Ebert - de 3,4 m - Jarrell-Ash Co.*

Fonte de Excitação:

- *Modelo Standard Varisource - da Jarrell-Ash Co.*

Fotoprocessador:

- *Com controle termostático de temperatura - da Jarrell-Ash Co.*

Eletrodos:

- *Grafita - Grau AGKSP - de procedência da National Carbon Company.*
 . Anodo AGKSP L-4031 e 9066
 . Catodo AGKSP L-3803 e SPK L-4236
 . Suporte AGKSP L-3919 e 9068

Homogeneizador Mecânico:

- *Wig - L - Bug, da Crescent - Dental MFG Co.*

Câmara de Atmosfera Controlada:

- *Construção própria (figura 1).*

Filtro Absoluto:

- *Schneider Poelman (99,98%)*.

Preparação dos Padrões

Os padrões foram preparados a partir do óxido de berílio de pureza espectrográfica (*Johnson Matthey*). Preparou-se, inicialmente, um padrão concentrado adicionando-se ao BeO os óxidos dos diversos elementos, todos eles de pureza espectrográfica. Empregou-se a técnica de homogeneização de sólidos em almofariz de carvão de tungstênio. Os demais padrões foram sintetizados por meio de diluições sucessivas do concentrado I com a matriz BeO. A Tabela II ilustra a composição dos padrões.

Tabela II

Composição dos Padrões de Impurezas em Óxido de Berílio

ELEMENTO	Conc.	Conc.	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão
	I	II	1	2	3	4	5	6	7
	(%)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)
Al, Cr, Fe, Mg, Ni, Si, Na, Zn	5	0,5	500	200	100	50	20	10	5
Cu, Co	1	0,1	100	40	20	10	4	2	1
B, Cd	-	-	20	8	4	2	0,8	0,4	0,2

Os elementos B e Cd foram adicionados diretamente no padrão 1, por meio de alíquotas de soluções padrão desses elementos. Posteriormente, o padrão foi seco sob uma lâmpada de raios infravermelho e homogeneizado.

Preparação dos Eletrodos

Determinação de Al, Zn, Na e Co: os padrões e amostras são misturados com 2% de Ga_2O_3 (*m/m*), transferidos para frascos de poliestireno e homogeneizados no Wig - L - Bug. Pesam-se 50 mg de cada mistura, em triplicata, e transferem-se para eletrodos de grafita AGKSP 9066. A amostra contida no eletrodo é perfurada com o estilete convencionalmente usado na técnica da destilação fracionada.

Determinação de B, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni e Si: os padrões e amostras também são misturados com 2% de Ga_2O_3 . Pesam-se 15 mg de cada mistura, em triplicata, e transferem-se para eletrodos de grafita AGKSP L 4031. Em seguida, a massa no eletrodo é recoberta com grafita em pó grau SP-2.

As condições experimentais para a determinação dos dois grupos de impurezas em BeO estão descritos na Tabela III.

Tabela III

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica de Impurezas em BeO

REDE DE DIFRAÇÃO	15.000 linhas por polegada
POSIÇÃO DA REDE DE DIFRAÇÃO	0960, para cobrir a região de 220 nm a 340 nm
FENDA DO ESPECTRÓGRAFO	10 μ de abertura
TEMPO DE PRÉ-EXPOSIÇÃO	0 segundos
GÁS (80% Ar, 20% O ₂)	1 L/min
PLACAS FOTOGRÁFICAS	Kodak Spectrum Analysis nº1 (SA-1)
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
DETERMINAÇÃO DE Fe, B, Cd, Si, Cr, Mg, Cu e Ni	
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	25 segundos a 5 ampères e 45 segundos a 10 ampères
DISTÂNCIA ENTRE O CATODO E O ANODO (GAP)	
	6 mm
CARGA DO ANODO (AGKSP-L4031)	15 mg de amostra
DETERMINAÇÃO DE Al, Co, Na e Zn	
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	45 segundos
AMPERAGEM	10 ampères
DISTÂNCIA ENTRE O CATODO E O ANODO (GAP)	
	4 mm
CARGA DO ANODO (AGKSP-9066)	50 mg de amostra

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Técnicas Espectrográficas Empregadas

Inicialmente, optou-se pela técnica da destilação fracionada com carreadores devido ao fato do óxido de berílio ser um material refratário, de ponto de ebulição elevado e, portanto, adequado à aplicação dessa técnica para a determinação de microconstituintes de média e alta volatilidades. A eficiência do carreador foi verificada em função da maior volatilização dos microconstituintes e de uma boa estabilidade do arco elétrico. Foram ensaiados os carreadores Ga₂O₃, GeO, CuF₂ e AgCl nas proporções de 2 a 5% em relação a matriz de óxido de berílio. O emprego de 2% de Ga₂O₃ resultou ser o mais adequado para a determinação de Al, Co, Na e Zn, obedecendo a um compromisso entre sensibilidade de detecção e precisão de resultados. Os tempos de pré-exposição e de exposição foram determinados pela aplicação da técnica de placa móvel. Os elementos restantes não puderam ser determinados por essa técnica.

Para a determinação de B, Cd, Cu, Fe, Cr, Mg, Ni e Si ensaiou-se uma variação da técnica de combustão total, em que a amostra é colocada em um eletrodo do tipo Scribner-Mullin de cratera pouco profunda, recoberta com grafita e excitada em um arco de corrente contínua. Com o intuito de melhorar a estabilidade do arco elétrico, empregou-se um recurso, pouco difundido, de se iniciar a queima com uma amperagem mais baixa e, após um certo tempo, aumentá-la até o valor desejado. Esse procedimento diminui a projeção e perda de amostra durante o início do arco elétrico, favorecendo uma volatilização mais lenta e estável do material contido no eletrodo. No caso presente, as amostras foram excitadas a 5 A durante 25 segundos e, consecutivamente, a 10 A durante 45 segundos; o tempo de 45 segundos foi contado a partir do instante em que a corrente iniciou o aumento gradual de 5 a 10 A. Além desse recurso, estudou-se a variação da distância entre o anodo e o catodo (*Gap*) com o mesmo intuito de melhorar a estabilidade do arco elétrico; estabeleceu-se, ao final, o emprego de um gap de 6 mm.

Um ponto comum entre as duas técnicas foi o uso de uma câmara de atmosfera controlada, do tipo empregada usualmente para eliminar bandas de cianogênio. Essa câmara foi construída com pequenas modificações especialmente para a análise de óxido de berílio (*Figura 1*). Adaptou-se uma janela de quartzo no orifício por onde passa a radiação e acrescentou-se um tubo de saída para os gases direcionado para a boca do sistema de exaustão (*permanece ligado durante a queima*). O objetivo principal da utilização dessa câmara foi o aumento de segurança frente ao caráter muito tóxico do óxido de berílio. Por outro lado, o uso de uma atmosfera controlada pode resultar em queimas mais estáveis e reprodutíveis.

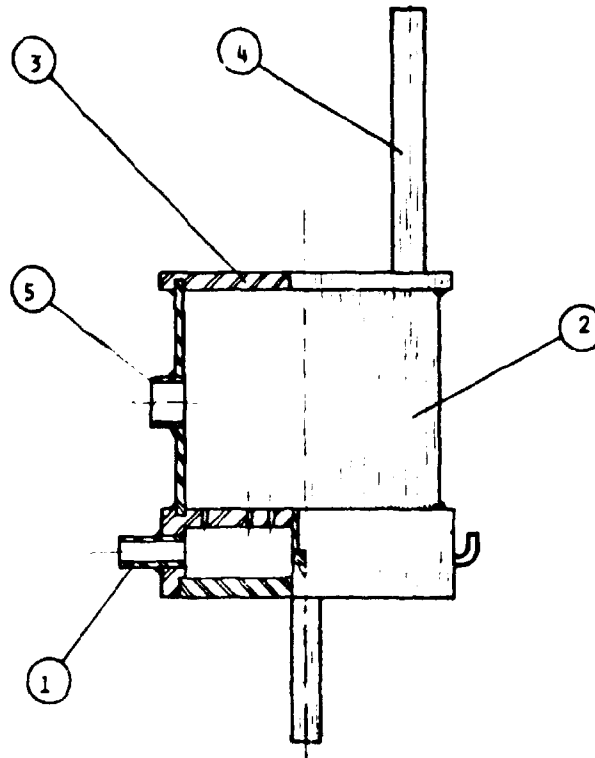


Figura 1 – Câmara de Atmosfera Controlada

1. Entrada dos Gases;
2. Corpo de Vidro Pyrex;
3. Tampa do Corpo do Vidro Pyrex;
4. Tubo de Cobre para Saída dos Gases;
5. Janela de Quartzo por Onde Passa a Radiação

Curvas Analíticas e Intervalos de Concentração

As curvas analíticas foram construídas a partir dos resultados obtidos pela excitação em triplicata, dos diferentes padrões.

Os intervalos úteis de determinação dos 12 elementos que se encontram na Tabela IV correspondem ao emprego dos padrões discriminados na Tabela II e excitação conforme as condições experimentais da Tabela III

Tabela IV

Intervalo Útil de Determinação dos Doze Elementos em Óxido de Berílio Segundo o Método Proposto
(Valores Indicados em $\mu\text{g Impureza/g BeO}$)

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	INTERVALO DE DETERMINAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)
Al	309,27	20 – 500
B	249,77	0,8 – 20
Cd	228,80	2 – 20
Cu	327,39	1 – 40
Co	340,51	4 – 100
Cr	284,32	20 – 500
Fe	259,83	20 – 500
Mg	208,27	5 – 100
Ni	305,08	10 – 500
Na	330,29	20 – 500
Si	251,43	20 – 500
Zn	334,50	10 – 500

Precisão do Método Espectroquímico

A precisão foi calculada em termos do coeficiente de variação referente a um ponto intermediário da curva analítica. Realizaram-se os cálculos sobre dez determinações para cada elemento e os resultados estão na Tabela V.

Tabela V
Precisão do Método Espectroquímico

ELEMENTO	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)	ELEMENTO	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
Al	19,5	Fe	14,7
B	19,0	Mg	12,0
Cd	28,0	Ni	12,4
Cu	11,8	Na	9,3
Co	12,0	Si	15,0
Cr	17,0	Zn	7,0

Sendo $C = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
Sendo S - desvio padrão, \bar{X} = média aritmética de dez determinações.

Coefficientes de variação de 16 – 20% são compatíveis com as técnicas de análise espectrográfica que empregam o arco de corrente contínua como fonte de excitação. Neste trabalho apenas o cádmio apresentou um coeficiente de variação superior a 20%. No geral, o método apresentou uma boa precisão.

Considerações Finais

Devido a alta toxicidade do óxido de berílio foram tomados alguns cuidados especiais durante o desenvolvimento experimental. Nesse aspecto, os próprios trabalhos descritos na literatura referentes a análise espectrográfica de óxido de berílio, são omissos e existem poucas informações sobre as precauções a serem tomadas.

Os padrões foram preparados em uma caixa com luvas, construída especialmente para essa finalidade, evitando que o operador respire o pó de BeO.

Ao sistema de exaustão da casa do arco do espectrógrafo foi adaptado um filtro absoluto (99,98%) de Schneider Poelman com a finalidade reter o BeO que pode volatilizar-se durante a queima. A excitação da amostra é feita dentro de uma câmara de atmosfera controlada, com uma única saída para o sistema de exaustão.

Uma outra precaução tomada durante o manuseio do óxido de berílio foi a utilização de uma máscara para partículas tóxicas tipo 8800 da 3M.

Os limites inferiores de determinação conseguidos cumprem o objetivo proposto, ou seja, a análise quantitativa do óxido de berílio nuclearmente puro.

AGRADECIMENTOS

Pelo apoio constante, os autores agradecem ao Dr. Spero Penha Morato, Chefe do Departamento de Processos Especiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard specification for nuclear beryllium oxide powder*. 1977. (ASTM-C 708-72a) In ANNUAL book of ASTM standards, part 45 nuclear standards. p.389-92.
- 2 CARPENTER, L.; LEWIS, W. R.; HAZEN, A. K. Analysis of beryllium metal and its compounds by optical emission spectrography. *Appl. Spectrosc.*, 20:44-6, 1966.
- 3 KARABASH, G. A.; PEIZULAEV, I. S.; SLYUSAREVA, L. R.; LIPANOVA, M. V. Chemico-spectrographic analysis of metallic beryllium and beryllium oxide of high purity. *J. Anal. Chem.*, 14:1016, 1959.
- 4 MORITA, K. *Spectrographic determination of impurities in beryllium oxide*. Albuquerque, N. M., Sandia Labs., Sep. 18, 1964. (SC-T-64-1624) (Trans. from Nagaya Ind. Tech. Lab. Report., 12(6):296-302)
- 5 MORRIS, W. *Gallium oxide. A versatile compound in spectrographic procedures*. Berkeley, Lawrence Lab., California Univ., 1965. (UCRL-7962).
- 6 SMITH, L. A. *The spectrographic analysis of beryllium and its compounds*. New York, City College, USAEC, 1945. (CC-2941, An-1)