



**EFICIÊNCIA DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS COMO CARREADORES  
ESPECTROQUÍMICOS. APLICAÇÃO NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE  
DEZOITO ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS**

**Reginaldo Pereira Gomes**

**DISSERTAÇÃO E TESE-IEA 039**

**JANEIRO/1978**

**EFICIÊNCIA DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS COMO CARREADORES  
ESPECTROQUÍMICOS. APLICAÇÃO NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE  
DEZOITO ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS**

**Reginaldo Pereira Gomes**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Química Analítica" – Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão.  
Apresentada e defendida em 21 de setembro de 1976,  
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

**APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO/1977.**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach — Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
**SÃO PAULO — BRASIL**

## ÍNDICE

	Página
<b>I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1 – Objetivo .....	3
I.2 – Métodos e Técnicas Espectrográficas .....	3
I.3 – Método Escolhido .....	6
<b>II – ASPECTOS TEÓRICOS NA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE EMISSÃO</b> .....	6
II.1 – Generalidades .....	6
II.2 – Técnica de Destilação com Carreador .....	8
<b>III – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	10
III.1 – Curvas de Volatilização .....	10
III.2 – Curvas de Calibração da Emulsão Fotográfica .....	14
III.3 – Preparação dos Padrões Espectrográficos .....	14
III.4 – Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos .....	15
III.5 – Preparação das Amostras .....	15
III.6 – Transformação de $UF_4$ em $U_3O_8$ .....	15
III.7 – Linhas Espectrais Utilizadas .....	16
III.8 – Escolha do Padrão Interno .....	17
III.9 – Equipamento e Acessórios .....	17
III.10 – Condições Experimentais .....	18
III.11 – Curvas Analíticas .....	19
III.12 – Descrição Geral do Método para Análise Quantitativa de Impurezas em Urânio e seus Compostos .....	25
<b>IV – RESULTADOS E CONCLUSÕES</b> .....	26
IV.1 – Escolha dos Carreadores mais Adequados .....	26
IV.2 – Escolha dos Melhores Tempos de Pré-exposição e Excitação .....	32
IV.3 – Limites de Detecção .....	32
IV.4 – Aplicação do Método Descrito na Determinação de Impurezas em Urânio Nuclearmente Puro .....	33
IV.5 – Precisão, Exatidão e Aceitabilidade do Método Proposto .....	34
IV.6 – Considerações Finais .....	34
<b>APÊNDICE</b> .....	36
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37

# EFICIÊNCIA DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS COMO CARREADORES ESPECTROQUÍMICOS. APLICAÇÃO NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE DEZOITO ELEMENTOS TRAÇOS EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS

Reginaldo Pereira Gomes

## RESUMO

Apresenta-se um estudo comparativo da eficiência de algumas substâncias (AgCl,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ , NaF, LiF e  $\text{SrF}_2$ ), utilizadas como carreadores espectroquímicos, na análise espectrográfica quantitativa de Ag, Al, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, V e Zn em urânio e seus compostos.

Verificou-se o comportamento de volatilização de cada um dos dezoito elementos, utilizando isoladamente cada um dos carreadores relacionados. ~~Os melhores resultados, selecionados para a determinação das impurezas em nível de traço, obtiveram-se empregando-se os carreadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ , AgCl e NaF, nas concentrações de 4, 6 e 6%, respectivamente, em relação a uma matriz de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A utilização de tais carreadores conduziu à sensibilidade da ordem de frações de  $\mu\text{g}$  do elemento/g de U, para algumas das impurezas consideradas.~~

Estudou-se um estudo da exatidão, precisão e aceitabilidade do método proposto, para cada um dos elementos estudados. Os valores de Erro Total variaram, entre 16 e 45%.

## I - INTRODUÇÃO

Há muito tempo é grande o interesse na obtenção de urânio com elevado grau de pureza. A presença de certos elementos microconstituintes, principalmente os de alta secção nuclear de choque, contribuem para a diminuição do fluxo de nêutrons, absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia do combustível. Isso levou ao desenvolvimento de técnicas eficazes para a determinação de impurezas em concentrações de frações de micrograma do elemento por grama de urânio ( $\mu\text{g}$  El./g U). A análise espectroquímica de emissão destaca-se entre outras técnicas experimentais, como absorção atômica, espectrofluorimetria, raios X e polarografia, pois permite determinar conjuntamente uma série de impurezas, utilizando pequenas quantidades de amostra em tempo relativamente curto.

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

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

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

**Tabela I<sup>(a)</sup>**  
**Absorção de Nêutrons Térmicos por Impurezas em Urânio**

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

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

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

onde:

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

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

$N$  = número de Avogadro

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

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

## 1.1 – Objetivo

O trabalho que se apresenta tem como objetivo um estudo comparativo do comportamento de certas substâncias ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{SrF}_2$  e  $\text{AgCl}$ ), utilizadas como carreadores na análise espectrográfica quantitativa de dezoito elementos ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{V}$  e  $\text{Zn}$ ) microconstituintes em urânio e seus compostos. Procurou-se ainda atingir baixos limites de detecção, de frações de  $\mu\text{g}$  do elemento por g de urânio.

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

Estabeleceu-se o método para a determinação de impurezas em urânio metálico, óxidos ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ), sais ( $\text{UF}_4$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) e demais compostos de urânio passíveis de conversão em  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Escolheu-se este composto como matriz espectrográfica por ser um óxido relativamente fácil de se obter e principalmente porque é refratário, satisfazendo uma condição importante para a aplicação da técnica usada.

## 1.2 – Métodos e Técnicas Espectrográficas

A espectrografia de emissão apresenta-se como um dos métodos analíticos mais empregados para a determinação simultânea de um grande número de impurezas em  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Os métodos espectrográficos, para determinação de impurezas em  $\text{U}_3\text{O}_8$ , podem ser classificados em dois grupos gerais:

A – Determinação direta das impurezas em  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

B – Determinação indireta das impurezas em  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

A – Na determinação direta, os elementos microconstituintes são determinados diretamente no  $\text{U}_3\text{O}_8$ , não sendo necessário efetuar previamente uma separação química. Este método compreende as técnicas gerais:

- Excitação direta do  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
- Excitação direta da mistura  $\text{U}_3\text{O}_8$  + carreador.
- Técnica da região catódica.

A energia de excitação provoca no urânio, que possui uma configuração eletrônica múltipla, um grande número de transições eletrônicas, produzindo um espectro excessivamente complexo. Consequentemente, a excitação direta do urânio e de seus compostos, pelas técnicas espectrográficas comuns, sem auxílio de carreador e empregando-se excitação com corrente contínua, apresenta um espectro tão repleto de linhas do próprio urânio que dificulta a determinação das impurezas. Entretanto, Rodden<sup>(39)</sup> utilizando um espectrógrafo de rede com dispersão de  $2,5 \text{ \AA/mm}$  na 2ª ordem do espectro determinou cálcio por excitação direta do  $\text{U}_3\text{O}_8$ , sem auxílio de carreador, com limite de detecção de  $2 \mu\text{g}$  de  $\text{Ca/g}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Walsh<sup>(47)</sup>, na Austrália, em 1950, desenvolveu um método para determinação de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  diretamente em urânio metálico usando espectrógrafo de prisma de Littrow. Obteve limites de detecção entre 20 e  $100 \mu\text{g EI/g U}$ .

Birks<sup>(10)</sup> determinou por meio de excitação direta, Si em  $U_3O_8$  proveniente de soluções de nitrato de urânio.

— Em 1946, Scribner e Mullin<sup>(41)</sup> desenvolveram uma nova técnica de excitação direta denominada "Destilação com carreador". Esta técnica é uma destilação fracionada das impurezas de uma matriz refratária (por exemplo,  $U_3O_8$ ), sendo o carreador um material de volatilização moderada como  $Ga_2O_3$  e outras substâncias como  $AgCl$ ,  $In_2O_3$ ,  $NaF$ ,  $NH_4Cl$ ,  $BeO$ ,  $SiO_2$  e  $PbO$  que têm sido estudadas por outros autores<sup>(47,7,5,6,41)</sup>. Estes compostos, adicionados, por exemplo, ao óxido de urânio, facilitam a destilação das impurezas no plasma, em parte devido à sua alta pressão de vapor, e ao mesmo tempo estabilizam o arco, permitindo ainda a não excitação do próprio urânio, pois a temperatura permanece abaixo de  $3000^\circ C$ . Usa-se ainda, em muitos laboratórios, o método originalmente descrito por Scribner e Mullin, determinando 33 impurezas, algumas quantitativamente, utilizando 2%  $Ga_2O_3$  como carreador. Descrevem-se, no capítulo II, maiores detalhes sobre um possível mecanismo de ação do carreador.

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

Novos carreadores foram então surgindo, aplicados numa determinada porcentagem em relação ao  $U_3O_8$ : 5%  $NaF$ <sup>(44,14,8,34)</sup>; 5%  $AgCl$ <sup>(8,49,43)</sup>; 10%  $AgCl$ <sup>(20)</sup> e 7%  $NaCl$ <sup>(43)</sup>. Alguns pesquisadores utilizaram misturas de carreadores como por exemplo: 4% da mistura de 4 partes de  $AgCl$  e 1 parte de  $NaF$ <sup>(8)</sup>, assim representada: 4% ( $4AgCl + 1NaF$ )<sup>(8)</sup> e outras como 20% ( $4AgCl + 1AgF$ )<sup>(26)</sup> e 4% ( $1SrF_2 + 2Ga_2O_3$ )<sup>(16)</sup>. Utilizaram-se outras misturas, não indicando as porcentagens sobre o  $U_3O_8$  e para algumas nem as proporções de um carreador em relação ao outro: ( $6AgCl + 2Ga_2O_3 + 1NaF$ )<sup>(9)</sup>; ( $6AgCl + 1SrF_2$ )<sup>(18,25)</sup>; ( $3AgCl + 1AgF$ )<sup>(12)</sup>;  $AgCl + LiF$ <sup>(12)</sup>.

Além dos novos carreadores surgidos, os pesquisadores percebiam que uma possibilidade mais imediata, para conseguir maior sensibilidade, consistia no emprego de maior quantidade de amostra, o que implicava na utilização de eletrodos com maiores dimensões do que os corretamente empregados. Franklin e Wilson<sup>(21)</sup>, para determinarem B em urânio, utilizaram eletrodos de 6 mm de diâmetro, com uma cratera de 5,2 mm de diâmetro por 9,1 mm de profundidade, permitindo a introdução de 250 mg de ( $U_3O_8 +$  carreador). Capdevilla<sup>(12)</sup> empregando eletrodos de 9,5 mm de diâmetro, com cratera de 7 mm de diâmetro e com 10 mm de profundidade, 300 mg de amostra, utilizou como carreadores 4%  $AgCl$ , 9% ( $AgCl + Ga_2O_3$ ), e determinou  $U_3O_8$  os seguintes elementos, indicando seus respectivos intervalos de concentrações ( $\mu g$  El./g U): Al (2 – 20), Cd (0,01 – 1), Cr (0,8 – 20), Cu (2 – 30), Mg (0,4 – 20), Mn (0,2 – 20), Mo (0,2 – 20), Ni (0,3 – 30), P (3 – 30), Pb (0,1 – 20), Sn (0,2 – 20), Si (1,3 – 30) e V (0,3 – 30). Capdevilla et alii<sup>(13)</sup>, com o mesmo tipo de eletrodo descrito, empregando 25%  $Y_2O_3$  e como carreadores 25% de  $NaCl$  ou 10%  $Ga_2O_3$  determinaram, em  $UF_4$ : Cr, Mg e Si com intervalos de concentrações de 3 a  $20 \mu g$  El./g U e Ag, Al, B, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Si, de 0,1 a  $3 \mu g$  El./g U. Estes pesquisadores utilizaram 25% de  $Y_2O_3$  com o propósito de auxiliar o carreador, para impedir a excitação do urânio na transformação de  $UF_4$  em  $U_3O_8$  na descarga do arco.

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

Morris<sup>(33)</sup> utilizando uma mistura de  $AgCl + LiF +$  grafita como carreador e fazendo a excitação em arco de atmosfera controlada de argônio puro determinou, em  $U_3O_8$ , os elementos B e Ni até  $0,01 \mu g$  El./g U, Fe e Pb até  $0,3 \mu g$  El./g U e Zn até  $1 \mu g$  El./g U.

Watson e Steele<sup>(49)</sup> usando 12%  $\text{NH}_4\text{F}$  (carreador) e 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (padrão interno), determinaram 3 a 300  $\mu\text{g}$  de Ca por g de U. Utilizando  $\text{MgO}$  (carreador) e Si (padrão interno) determinaram também B num intervalo de concentração de 0,3 a 10  $\mu\text{g}$  B/g U.

Barton e Vejvoda<sup>(9)</sup> ligando um registrador fotoelétrico (leitura direta) a um espectrógrafo de emissão e utilizando  $\text{AgCl} + \text{Ca}_2\text{O}_3 + \text{NaF}$ , como mistura carreadora determinaram os seguintes elementos: Cu, Sn, B e Mg até 1  $\mu\text{g}$  El./g U; Fe até 5  $\mu\text{g}$  El./g U; Al (3,5  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) e Si (6,5  $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

— Avni<sup>(5-7)</sup> desenvolveu um novo método direto, no qual, para a impressão da placa fotográfica, durante a excitação, utiliza apenas a região catódica, com aproximadamente 0,3 mm abaixo do cátodo, ao invés da região total do arco (regiões anódica e catódica) com 3 ou 4 mm, normalmente usada. Nesta técnica, elimina-se quase totalmente o espectro complexo da matriz e obtém-se um grande número de linhas espectrais das impurezas. Avni notou que, na região catódica, a intensidade relativa das linhas de urânio diminuía de um fator 2,5 e a das impurezas aumentava 18 vezes, quando comparada à anódica. Embora este método suprima o uso de carreador e permita atingir uma sensibilidade razoável, é menos eficiente quando comparado ao método de destilação com carreador.

## B — Determinação Indireta das Purezas em $\text{U}_3\text{O}_8$

Na determinação espectrográfica indireta das impurezas em  $\text{U}_3\text{O}_8$  podemos citar os seguintes exemplos:

- a) Separação química e concentração das impurezas, com posterior execução da análise espectrográfica.
- b) Separação e concentração das impurezas por evaporação térmica, condensação e execução da análise espectrográfica.

As técnicas que utilizam separação química são geralmente utilizadas nas análises que exigem maior sensibilidade para determinação dos elementos, principalmente os refratários, quando não se consegue por meio do método direto.

Lordello<sup>(25)</sup> efetua a separação dos elementos lantanídicos em urânio, por meio de cromatografia em coluna de alumina, em meio fluorídrico<sup>(1)</sup>, técnica esta aplicada à separação e concentração de microconstituintes de elementos lantanídicos e tório em compostos de urânio. O método permite a determinação espectrográfica de frações de  $\mu\text{g}$  daqueles elementos por g de urânio.

A UKAEA (United Kingdom Atomic Energy Authority), Industrial Group Headquarters, utiliza métodos espectrográficos indiretos em várias determinações. Determina<sup>(45)</sup> V, Ti, Sn, Zr e Mo em urânio metálico,  $\text{UF}_6$  e  $\text{UF}_4$ , pela extração dos elementos com cupferron, efetuando detecções de 2,5  $\mu\text{g}/\text{g}$  para o Zr e 0,5  $\mu\text{g}/\text{g}$  para os demais elementos. Analisa Cd em urânio<sup>(44)</sup> por meio de dissolução do metal em  $\text{HNO}_3$ , complexação com ditizona, extração em tetracloreto de carbono (TCC) e adsorção em alumina ativada. Analisa-se, então, a alumina, espectrograficamente, fazendo detecção de 0,015  $\mu\text{g}/\text{g}$ . Determina Na em urânio e seus compostos<sup>(46)</sup>, sendo a amostra convertida em nitrato hexahidratado e dissolvido em água. Examina-se a solução resultante por análise espectrográfica, sendo o método eficaz para amostras que contenham entre 20 e 10  $\mu\text{g}$  do elemento por g de urânio.

Seyfang e Trappe<sup>(42)</sup> determinaram espectrograficamente Mg em urânio, por meio de concentração do elemento em coluna de celulose ativada, removendo o urânio com solução 5%  $\text{HNO}_3$  em éter, alcançando o limite de detecção de 1  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

Em 1935, Rose e Bose<sup>(40)</sup> determinaram os elementos Zn, Ga, Ag, Ti, Fe, Mn e Cu, como impurezas, em minerais, por meio de método espectroquímico, após remover preliminarmente estes

elementos aquecendo-se a amostra no vácuo a 1200°C. Neste procedimento retira-se o condensado depositado nas paredes de um tubo de quartzo, por dissolução, analisando-o espectrograficamente. Keck et alii<sup>(25)</sup> analisaram Si, efetuando-se a destilação das impurezas por meio de um forno de alta frequência e subsequente análise espectral do condensado coletado das paredes de um vaso de quartzo.

Segundo Zaidel<sup>(50)</sup>, o método de evaporação permite destilar grande parte das impurezas da matriz do óxido de urânio, numa temperatura abaixo da evaporação do  $U_3O_8$  e do  $UO_2$ , condensando as impurezas num eletrodo receptor refrigerado. Essas impurezas são excitadas posteriormente com centelha ou corrente contínua.

Pszonicki<sup>(38)</sup> desenvolveu uma técnica de evaporação, especialmente para determinação de Cd, usando 100 mg de  $U_3O_8$  contendo 0,5% AgCl.

Madelsham et alii<sup>(31)</sup> determinaram, por evaporação térmica, em uma mistura de  $U_3O_8$  e  $Ga_2O_3$ , os seguintes elementos: B, Cu, Fe e Ni até 1  $\mu g/g$  e V até 100  $\mu g/g$ .

### 1.3 – Método Escolhido

Analisando os métodos espectrográficos descritos neste capítulo, observa-se que os diretos são mais vantajosos que os indiretos, pois permitem determinar um grande número de impurezas, numa faixa adequada de concentração, sem que se tenha a necessidade de efetuar uma separação química prévia. Sabe-se que num processo envolvendo separações químicas aumenta-se a possibilidade de erros devidos as perdas e contaminações, além de dispendir maior tempo na análise. Considerando esses fatores, optou-se pela aplicação dos métodos diretos. Destes, a técnica que se apresenta melhor é a da "Destilação com Carreador", devido à simplicidade de sua aplicação, menor tempo de análise e boa sensibilidade. Aplicou-se então esta técnica à análise quantitativa de impurezas em urânio de elevada pureza química.

## II – ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE EMISSÃO

### II.1 – Generalidades

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

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

A espectrografia com chama tornou-se um ramo independente, que utiliza o "fotômetro de chama", onde analisa-se a amostra em solução e faz-se a leitura da intensidade das linhas por meio de detector foto-sensível. A espectrografia de emissão utiliza normalmente o arco elétrico e a centelha. No

nestes casos, obtém-se a excitação com um gerador de corrente contínua de 110 a 300 volts, sendo usada uma corrente de 1 a 30 A (aparelho tipo Jarrel-Ash), ajustada por um reostato intercalado no circuito. Obtém-se a centelha pela descarga de um condensador alimentado por um transformador de alta tensão.

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

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

A análise quantitativa fundamenta-se no fato de que a intensidade da radiação emitida por um elemento é diretamente proporcional à sua concentração na amostra. Sendo o enegrecimento (resposta fotográfica) produzido na chapa ou filme fotográficos, também diretamente proporcional numa certa faixa à intensidade de radiação, conclui-se que ele é função da concentração. O processo indicado para a construção da curva analítica limita-se a valores de concentrações contidos na parte retilínea da curva característica da emulsão utilizada. Denomina-se curva de calibração da emulsão fotográfica, a esta curva característica. Ela relaciona a quantidade de energia radiante incidente na emulsão fotográfica, com o enegrecimento nela produzido. O produto da intensidade de luz (I) pelo tempo (t), em que ela atuou, é igual a exposição e indica indiretamente a quantidade de energia que atinge a emulsão. Mede-se o enegrecimento diretamente num microfotômetro na forma de transmitância ou densidade (logaritmo do inverso da transmitância). O procedimento para a calibração consiste, em princípio, em submeter a emulsão a uma série de diferentes exposições de relações bem determinadas e traçar uma curva de resposta fotográfica (transmitância ou densidade) contra valores das intensidades relativas, obtidas pelas diferentes exposições. Faz-se a calibração segundo cada região de comprimento de onda de interesse, dependendo dos comprimentos de onda das linhas dos elementos analisados. Obtém-se as intensidades relativas por meio de um filtro escalonado, com várias faixas de transmitâncias conhecidas, ou com um setor rotatório, recortado em sete graus de relação bem determinada.

A relação empírica entre a concentração (C) de um elemento numa amostra e a intensidade (I) de uma linha espectral pode ser expressa pela equação de Scheibe-Lomakin<sup>(11)</sup>:

$$I = K \cdot C^m \quad (1)$$

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

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

$$\log I = m \cdot \log C + \log K \quad (2)$$

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

Na análise quantitativa empregam-se materiais padrões (padrões espectrográficos) de grande pureza e fotografam-se seus espectros, juntamente com os das amostras, na mesma placa. Nas séries de padrões, a concentração dos elementos impurezas deve cobrir o intervalo de concentração exigido. Necessitam-se pelo menos de cinco padrões para posterior construção das curvas analíticas.

## 11.2 – Técnica de Destilação com Carreador

A técnica de destilação com carreador se destaca entre os métodos diretos, pois produz espectros adequados para a realização de análises e boa sensibilidade, dispensando, as separações químicas anteriores à análise espectroquímica.

Zaidel et alii<sup>(50)</sup> mostraram, por meio de radioisótopos, que a introdução de um carreador não provoca influência direta no decorrer da evaporação das impurezas em amostras de  $U_3O_8$ ; seu uso, entretanto, muda consideravelmente as condições de excitação.

Verificou-se a efetividade da técnica com carreador, primeiramente por meio da comparação de resultados de excitações de padrões analíticos, com e sem o uso de substância carreadora. Daniell<sup>(15)</sup> realizou um estudo minucioso sobre o papel do  $Ga_2O_3$  como carreador, em matriz de  $U_3O_8$ . Efetuou muitas observações em altas temperaturas e analisou uma série de amostras resultantes destes ensaios, por difração de raios X. Constatou, com este procedimento, o fato de que o  $U_3O_8$  é instável em temperaturas elevadas, decompondo-se em  $UO_2$  e  $O_2$ , por volta de  $1300^\circ C$ , passando por um composto intermediário, provavelmente  $U_4O_9$  (ou  $UO_2 \cdot \frac{1}{2} O_2$ )<sup>(22,24,28,48)</sup>. Não detectou outros compostos, mas observou misturas de  $Ga_2O_3 + U_3O_8$ , na fusão ou volatilização, em temperatura de  $1650^\circ C$ , isto é, abaixo do ponto de excitação dos elementos impurezas. O carreador seria algo mais do que um simples arrastador das impurezas, pois sabe-se que o  $O_2$  produzido da decomposição do  $U_3O_8$  poderia servir muito bem para tal propósito, particularmente no início, quando está presente em grande volume. Comprova-se este fenômeno quando se faz a excitação da matriz de  $U_3O_8$ , sem o uso do carreador. Entretanto, considera-se desprezível este efeito, quando comparado com o uso do carreador. A evidência experimental indica que o carreador, inicialmente, reprime a volatilização da matriz, enquanto permite a destilação de certas impurezas mais voláteis. Mas uma vez que a matriz começa a ser excitada, aumenta a excitação do carreador junto com as impurezas. Com isso pode-se concluir que são várias as funções do carreador. Ocorre, evidentemente, uma volatilização do carreador como  $Ga_2O_3$ , cuja destilação ajuda arrastar quaisquer impurezas voláteis ou facilmente removíveis da mistura de impurezas.

Daniell<sup>(15)</sup> cita uma função marcante do carreador ( $Ga_2O_3$ ), que é a sua reação com a matriz ( $U_3O_8$ ), produzindo uma mistura eutética, com ponto de fusão abaixo da temperatura do arco elétrico. A fusão desta mistura eutética liberta as impurezas presas na grade do cristal, permitindo sua volatilização. Complementando, o carreador reduz a tendência de sinterização do  $UO_2$  formado. Como funções adicionais, o carreador fornece íons gasosos para sustentar o arco, contribuir para a excitação do material no arco, por meio de colisões (de 2ª espécie) e ajudar a manter a temperatura do arco abaixo do ponto de excitação da matriz.

No uso da técnica com carreador ( $Ga_2O_3$ ) destacam-se três fases<sup>(15)</sup> durante o processo de excitação:

- 1) As impurezas libertam-se de suas ligações com a matriz.

2) As impurezas volatilizam-se da amostra, enquanto a evaporação da matriz é pequena.

3) Finalmente, excitam-se as impurezas e regista-se o espectro.

O mesmo autor<sup>(15)</sup>, analisando o comportamento das impurezas durante a excitação da amostra, as classifica em grupos:

**Grupo I** : Impurezas que primeiro volatilizam para o arco. Incluem-se os elementos cujos compostos existentes na amostra produzem pressão de vapor suficiente para quebrar as ligações, libertando-as a seguir.

**Grupo II** : Impurezas que formam eutéticos relativamente não voláteis ou formam compostos com a amostra. Esses elementos tanto podem vaporizar diretamente ou permanecer dissolvidos no eutético e fluírem para a superfície e daí volatilizarem-se.

**Grupo III** : Incluem-se as impurezas que:

1º) Formam um composto mais estável com a matriz, cuja ligação não é facilmente rompida.

2º) Têm uma pressão de vapor muito baixa, prevalecendo o efeito da temperatura para provocar a volatilização rápida e uniforme, caso estejam livres.

3º) Tendem a combinar com a matriz ao invés de vaporizar com o eutético.

**Grupo IV** : São elementos cuja volatilidade seja da mesma ordem que a matriz.

Com referência à sensibilidade, na técnica de destilação com carreador, obtém-se limites de detecção adequados para a maioria das impurezas nos materiais de interesse nuclear. Constituem exceção principalmente os elementos do grupo IV (Zr, Hf, W), que requerem pré-concentração para que se obtenham limites de detecção da ordem de 1 µg/g.

Estudam-se vários carreadores e misturas, com variado grau de sucesso, a fim de melhorar a sensibilidade da análise. Nenhum laboratório apresenta técnica com apenas um carreador, para análise quantitativa de todas as impurezas em baixos limites de detecção. AgCl substitui, atualmente, o Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como carreador, em vários laboratórios. Ele geralmente possibilita limites de detecção mais baixos para a maioria dos elementos, embora produza maior dificuldade na análise devido a considerável aumento de fundo espectral.

Aziz e Solgaard<sup>(8)</sup>, estudando NaF, NaCl, AgCl e misturas desses carreadores: 5% NaF + 5% NaCl e 4% AgCl + 1% NaF, concluíram que, dependendo do carreador, havia mais ou menos fundo espectral na placa fotográfica. Colocando-se em ordem decrescente de fundo, tem-se:



Finalizando esta revisão sobre os característicos do carreador espectrográfico, em resumo, ele deve possuir os seguintes requisitos:

1º) Apresentar elevada pureza, não devendo conter, obviamente, os elementos a ser determinados.

- 2º) Ser quimicamente estável ao ar.
- 3º) Volatilizar no interior do plasma de modo a mantê-lo estável durante o período em que se registra o espectro.
- 4º) Ter potencial de ionização suficientemente elevado para formar níveis de excitação adequados para os elementos analisados.
- 5º) Apresentar espectro de emissão simples, tal que a probabilidade de interferência de linhas seja pequena.
- 6º) Produzir uma sensibilidade satisfatória para os elementos analisados.

### III --PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 -- Curvas de Volatilização

Para a escolha do melhor carreador entre as substâncias estudadas, fez-se um estudo bibliográfico prévio, para satisfazer os quatro primeiros requisitos necessários, descritos no capítulo anterior (II.2). Chegou-se à conclusão que as substâncias  $Ga_2O_3$ ,  $NaF$ ,  $AgCl$ ,  $In_2O_3$ ,  $SrF_2$  e  $LiF$  são carreadores convenientes, para a maioria dos elementos microconstituintes em  $U_3O_8$ . Satisfizeram-se os dois últimos requisitos pela observação do comportamento de cada carreador, em relação às impurezas, sob o ponto de vista da sensibilidade das linhas espectrais dos elementos. Para saber qual dos carreadores apresenta melhor sensibilidade, para as linhas espectrais das impurezas, a maneira mais simples seria a observação da volatilização de cada um dos elementos com o carreador escolhido. Para esta observação utilizou-se a técnica espectrográfica de "placa móvel". Esta técnica utiliza um eletrodo contendo uma mistura (120 mg) do padrão de  $U_3O_8$ , das impurezas consideradas e do carreador. Posteriormente, excita-se o eletrodo e registra-se o espectro numa placa fotográfica. No presente trabalho, realizou-se a excitação num tempo de 60 segundos, sendo que de 5 em 5 segundos, movimentava-se a placa fotográfica automaticamente, daí surgindo a denominação placa móvel. Após os 60 segundos de exposição, tinham-se 12 espectros do padrão onde aparecem as linhas espectrais dos elementos estudados. Após as leituras densitométricas dessas linhas construíram-se as curvas de volatilização de cada um dos elementos, para cada carreador, nas três concentrações estudadas, (2, 4 e 6%). Construíram-se as curvas de volatilização usando-se o logaritmo da intensidade relativa do elemento versus o tempo em segundos. A análise dessas curvas indicou o melhor carreador para determinados elementos e também o melhor intervalo de tempo, no qual ocorreu maior volatilização do elemento.

Para determinar a eficiência de um carreador com relação a outros, pela técnica da placa móvel, deve-se comparar as curvas de volatilização de um mesmo elemento, com todos os carreadores, em todas as concentrações. A curva de maior área, obtida no mesmo intervalo de tempo, representará a ocorrência de maior volatilização do elemento e conseqüentemente maior eficiência do carreador, para tal impureza. Construíram-se as curvas de volatilização, num total de 270, em papel monolog, para que fosse possível concluir qual o melhor carreador e o melhor intervalo de volatilização dos elementos. Em outras palavras, quais os melhores tempos de exposição e de pré-exposição a serem usados. Para escolha do melhor carreador, seria muito difícil uma análise rigorosa, por meio de comparação visual das áreas, devido ao grande número de curvas obtidas. Por isso resolveu-se calcular todas as áreas por integração da intensidade em função do tempo (de 5 a 40 segundos), por computador, com um programa realizado pela Coordenadoria de Processamento de Dados, do I.E.A., utilizando-se as fórmulas de Newton<sup>(23)</sup>.

Os resultados dos cálculos dessas áreas estão nas tabelas II, III e IV, para cinco carreadores estudados. O carreador  $SrF_2$  não consta das tabelas, pois verificando-se as chapas fotográficas expostas

para amostras contendo este carreador, apresentavam, para todas as concentrações estudadas, fundo espectral extremamente intenso, durante os 20 segundos iniciais de excitação. Isto impediria a análise da maioria dos elementos, pois o fundo espectral cobriria, por completo, o enegrecimento produzido pelo elemento, como impureza. Devido a este fato excluiu-se este carreador.

Tabela II

Valores das Áreas Integradas de cada Elemento, em Função dos Carreadores Estudados, no Intervalo de Tempo de 5 a 40 segundos, Aplicados na Razão de 2% sobre  $U_3O_8$

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

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

**Tabela III**  
**Valores das Áreas Integradas de cada Elemento, em Função dos Carreadores Estudados,**  
**no Intervalo de Tempo de 5 a 40 segundos, Aplicados na Razão de 2% sobre  $U_3O_8$**

Elemento	Carreador (4%)				
	LiF	NaF	$In_2O_3$	$Ga_2O_3$	AgCl
Ag	31,75	39,77	32,77	11,94	—
Al	20,75	38,8	—	—	—
B	10,0	10,8	21,38	16,55	20,37
Bi	27,17	39,82	37,26	20,28	25,32
Cd	2,89	6,34	11,3	2,73	4,93
Cr	9,42	9,48	13,06	7,01	7,59
Cu	33,43	39,59	54,32	31,12	47,03
Fe	18,3	25,62	34,34	16,76	31,84
Mg	6,4	13,47	19,15	6,88	5,85
Mn	13,12	17,13	43,87	23,18	34,71
Mo	—	—	15,95	—	11,77
Ni	0,83	1,38	21,1	—	30,9
P	—	—	13,5	6,01	9,77
Pb	36,25	42,54	32,14	20,24	16,13
Si	38,14	31,05	62,15	23,02	17,12
Sn	41,98	43,91	40,3	24,51	28,05
V	25,76	32,09	1,47	—	12,52
Zn	2,0	13,45	24,67	—	15,13

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

**Tabela IV**  
**Valores das Áreas Integradas de cada Elemento, em Função dos Carreadores Estudados, no Intervalo de Tempo de 5 a 40 segundos Aplicados na Razão de 6% sobre  $U_3O_8$**

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

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

### III.2 – Curva de Calibração da Emulsão Fotográfica

Construíram-se as curvas de calibração, para este trabalho, usando o espectro do elemento ferro e um acessório do espectrógrafo denominado setor rotatório. Aos valores de transmitância (T), obtidos das linhas espectrais, aplicou-se a transformada de Seidel ( $S = 1 - \frac{100}{T}$ ) (30), que torna mais extensa a parte retilínea da curva (no seu pé). Utilizaram-se as seguintes linhas espectrais de ferro, em três regiões do espectro compreendido entre 2000 e 3500 Å, tiradas de tabelas do National Bureau of Standards (17), ilustradas na tabela V.

Tabela V  
Linhas Espectrais de Ferro Utilizadas para a Calibração da Emulsão Fotográfica

Região (Å°)	Linha de Fe (Å°)	Elementos Estudados	Padrão Interno
2600	2621,66	Al, B, Cd, Mg, Mn, P e Si	Ag
3000	3018,98	Bi, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn e V	Co
3300	3306,35	Ag, Cu e Zn	
— : não se utilizou linha de padrão interno nesta região.			

### III.3 – Preparação dos Padrões Espectrográficos

O New Brunswick Laboratory of New Jersey (USA) produz padrões espectrográficos para uso em análises espectroquímicas. No caso do urânio, são sete os padrões de  $U_3O_8$ , numerados de 95-1 a 95-7, preparados pela adição de impurezas na forma de solução ao padrão menos impuro (95-7). Outros laboratórios produzem  $U_3O_8$  de elevada pureza; poder-se-iam adicionar a este óxido os elementos de interesse para a preparação de padrões.

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

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

1<sup>o</sup>) Tratamento de 5,9 g de  $U_3O_8$  ( $\approx 5$  g de U) com 20 ml de  $HNO_3$  (1:1), obtendo-se solução de nitrato de urânio.

2<sup>o</sup>) Evaporação da solução sob lâmpada infra vermelha. Calcinação do sal cristalizado e aproximadamente  $900^\circ C$ , durante uma hora, obtendo-se  $U_3O_8$ .

Sabe-se que a matriz espectrográfica deve ter as mesmas composições químicas e característicos físicos e metalúrgicos semelhantes à amostra a ser analisada<sup>(37)</sup>. Pretendeu-se com este tratamento obter padrões e amostras com característicos semelhantes.

É importante ressaltar que para a determinação do elemento boro, não se pode efetuar o tratamento da matriz de  $U_3O_8$  com  $HNO_3$ . Isto porque ocorre considerável perda de boro durante a evaporação de suas soluções ácidas ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  e  $HClO_4$ )<sup>(20)</sup>. A determinação de boro é feita à parte no  $U_3O_8$  não tratado.

#### III.4 – Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos

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

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

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

#### III.5 – Preparação das Amostras

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

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

#### III.6 – Transformação de $UF_4$ em $U_3O_8$

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

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

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

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

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

Analisam-se os elementos B e Si, diretamente em  $UF_4$ , segundo Alduan<sup>(3)</sup>, devido a ocorrência de perda desses elementos durante a conversão.

### III.7 - Linhas Espectrais Utilizadas

É de suma importância para o bom desenvolvimento de um trabalho de espectrografia de emissão a escolha da linha espectral do elemento a ser determinado. Deve-se levar em consideração a sensibilidade e a posição da linha no espectro. A linha espectral escolhida deve apresentar boa sensibilidade, isto é, provocar enegrecimento na chapa ou filme fotográficos, mesmo estando em baixas concentrações ( $\mu g$  El./g da matriz ou menos). A linha escolhida deve estar numa região que não apresente fundo espectral e nem possua linhas de outros elementos, que dificultem a sua leitura densitométrica.

Efetou-se a verificação e seleção das melhores linhas espectrais dos elementos estudados por meio das tabelas de comprimentos de onda, do National Bureau of Standards<sup>(17)</sup>. Chegou-se à conclusão que as melhores linhas estavam compreendidas entre 2000 e 3500 Å. As linhas escolhidas para os elementos estudados neste trabalho estão relacionadas na tabela VI.

**Tabela VI**  
Linhas Espectrais Escolhidas para os Elementos Analisados em  $U_3O_8$

Elemento	Compr. de Onda (Å)	Elemento	Compr. de Onda (Å)
Ag (I)	3280,68	Mn (I)	2794,82
Al (I)	2567,99	Mo (I)	3132,59
B (I)	2497,73	Ni (I)	3050,82
Si (I)	3067,72	P (I)	2653,28
Cd (I)	2288,02	Pb (I)	2633,06
Cr (II)	2843,25	Si (I)	2614,32
Cu (I)	3273,98	Sn (I)	2839,99
Fe (I)	3047,60	V (I)	3183,98
Mg (II)	2795,53	Zn (I)	3345,02

(I) = linha espectral produzida pelo elemento no estado neutro.  
(II) = linha espectral produzida pelo elemento no estado ionizado.

### III.8 – Escolha do Padrão Interno

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

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

Na homogeneização da mistura de  $U_3O_8$  com o carreador AgCl contendo 1% Co, como  $Co_3O_4$ , verifica-se uma reação entre esses compostos, produzindo uma substância de difícil homogeneização. Isto não ocorre quando não se usa o cobalto. Resolveu-se então não utilizar o elemento cobalto, como padrão interno, no caso do carreador AgCl. Utilizou-se a própria prata (AgCl) como padrão interno. Ocorre que nos padrões de  $U_3O_8$  já existia quantidades de prata variando de 0,1 a 1  $\mu g$  Ag/g U. Com isso não teríamos a mesma concentração de Ag em todos os padrões. Mas com a adição de 6% AgCl a esses padrões, tem-se um aumento de aproximadamente 6000  $\mu g$  de Ag/g U, em cada padrão. Assim, a variação de concentração inicial de prata pode ser desprezada.

As linhas espectrais escolhidas para os padrões internos foram:

Co : 3086,78 Å (I)

Ag"1": 2331,37 Å (II)

Ag"2": 2721,47 Å (I)

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

### III.9 – Equipamento e Acessórios

#### a) Espectrógrafo de emissão

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

#### b) Fonte de excitação

Modelo Jarrel-Ash Standard Varlource.

#### c) Microfotômetro

Microfotômetro comparador de Jarrel-Ash, sem registrador.

**d) Fotoprocessador**

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

**e) Setor logarítmico**

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

**f) Chapas fotográficas**

Utilizaram-se chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis n.º 1 (SA-1) de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento, de uso recomendado para análise, ao nível de traço, na região espectral em torno de 2200 a 4400 Å.

**g) Eletrodos**

Utilizaram-se eletrodos de grafita especiais para análise espectrográfica em carreador, frau AGKSP, de elevada cristalinidade e condutividade térmica, precedentes da National Carbon Company. Os modelos usados foram:

- Anodo : AGKSP - 9066
- Catodo : SPKL - 4236
- Suporte : AGKSP-L - 3919

**III.10 - Condições Experimentais**

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

**a) Rede de difração**

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

**b) Ângulo da rede de difração**

Ângulo 1000 para todos os elementos estudados.

**c) Tempo de pré-exposição**

5 segundos.

**d) Tempo de exposição**

35 segundos.

**e) Corrente elétrica**

10 ampères, arco de corrente contínua, estabilizada para 230 volts.

f) Carga no anodo

120 mg da mistura ( $U_3O_8$  + ca. reator).

g) Fenda do espectrógrafo

10  $\mu$  de largura e 3 mm de altura.

h) Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo

47 cm, com lente condensadora.

i) Distância entre o catodo e o anodo

4 mm.

j) Placas fotográficas

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

k) Tempo de revelação

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

l) Banho Paralizador

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

m) Fixação

Com "Fixer" da Kodak, durante 5 minutos.

n) Lavagem

Com água desionizada, durante 15 minutos.

o) Secagem

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

p) Largura da fenda do microfotômetro

5  $\mu$ .

q) Altura da fenda do microfotômetro

0,7 mm.

### III.11 – Curvas Analíticas

Aos valores de transmitância obtidos das linhas espectrais, nas exposições dos padrões espectrográficos, aplicou-se a transformada de Seidel. Por meio destes valores obtém-se, na curva de calibração, as intensidades do par analítico (elemento e padrão interno), ou simplesmente, o valor de intensidade do elemento, quando este não utiliza padrão interno. Constroem-se as curvas analíticas dos elementos colocando-se em gráfico os log dos valores de intensidades ou relações destes (elemento e padrão interno) contra os log das concentrações correspondentes. Estas curvas estão ilustradas nas figuras I, II, III, IV e V.

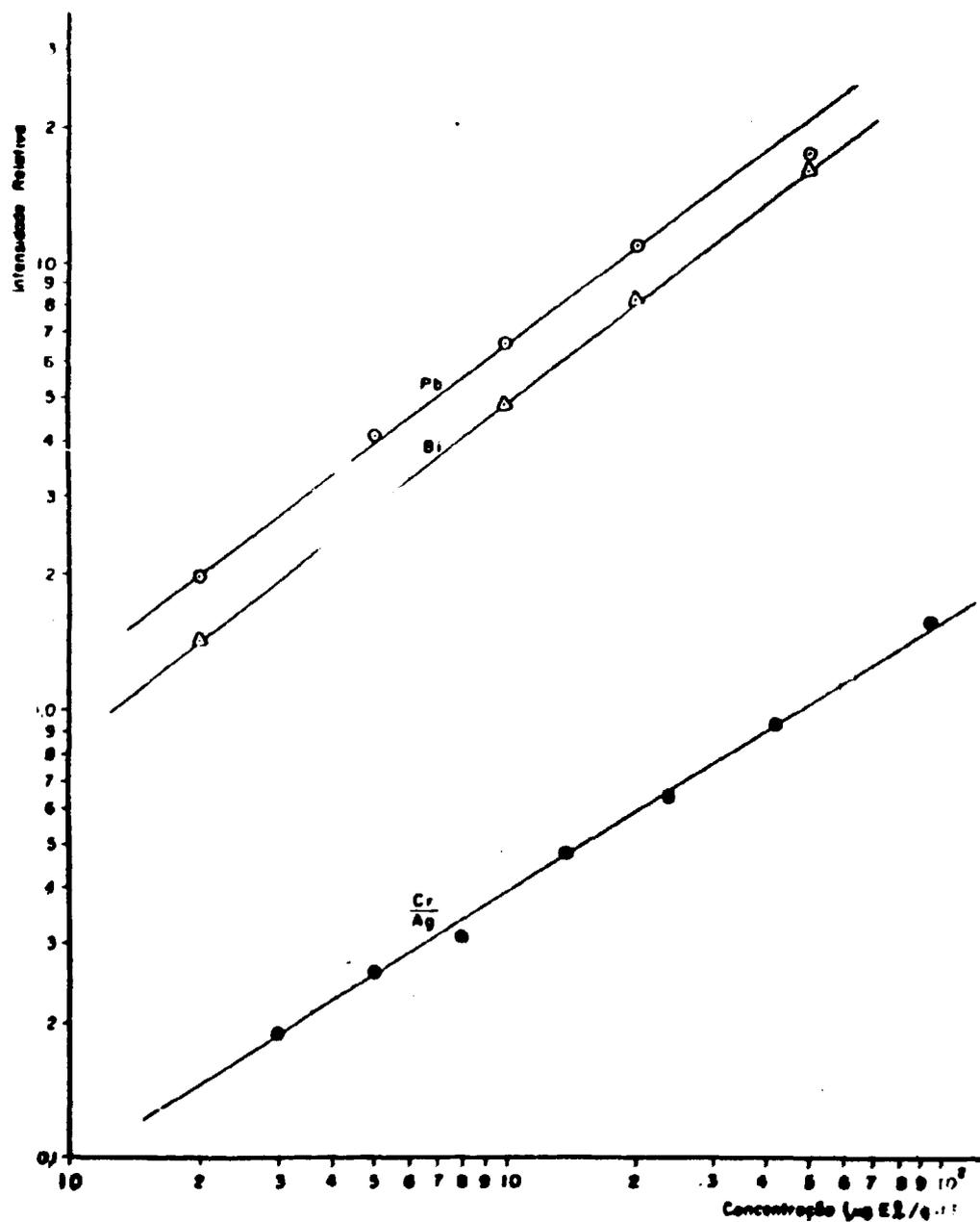


Figura 1 - Curvas Analíticas dos Elementos:  
 Pb(2833,06 Å) , Bi(3067,72 Å)  
 Cr(2843,26 Å)/Ag(2331,37 Å)

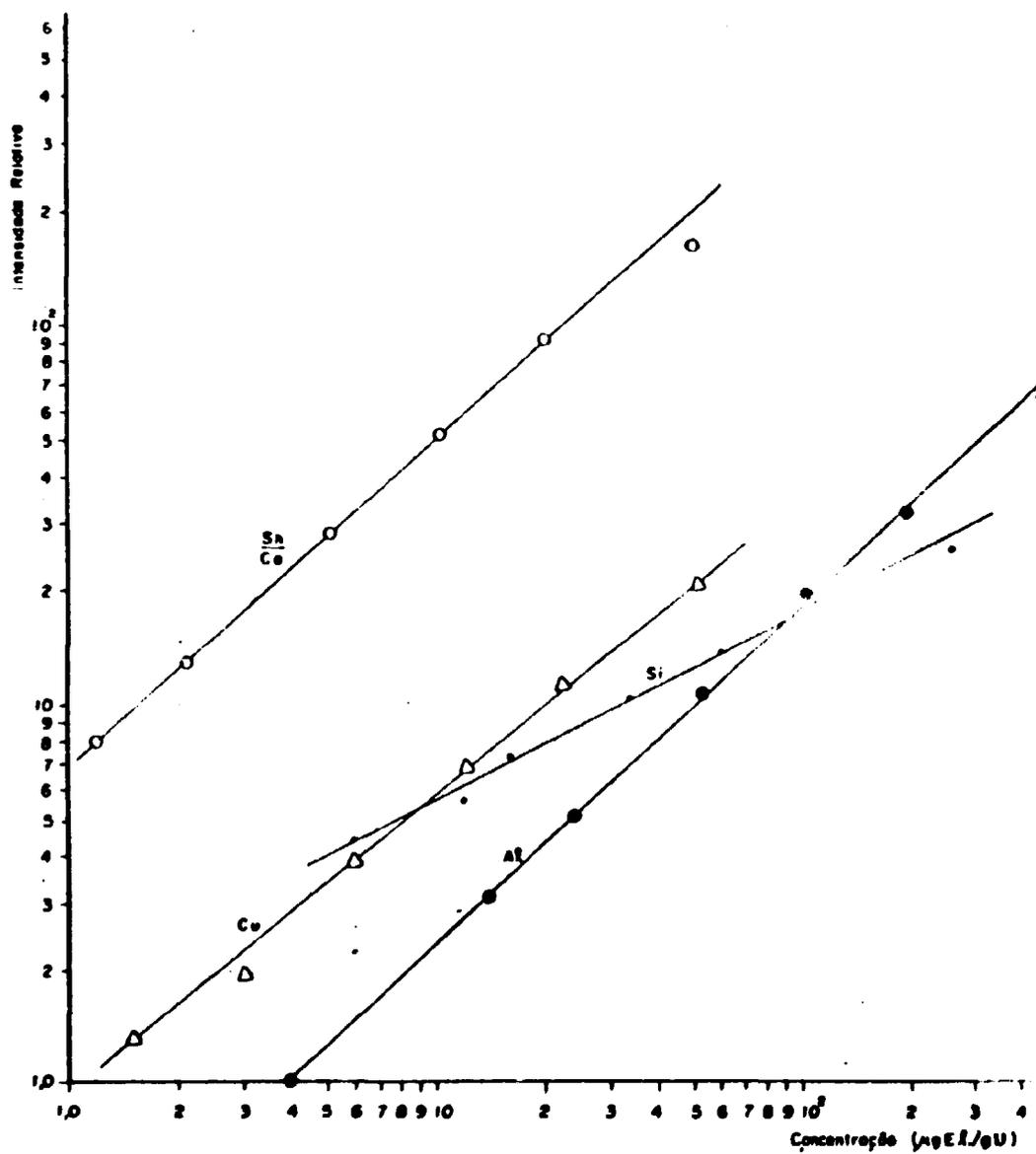


Figura 2 - Curvas Analíticas dos Elementos:  
 Sn(2839,99 Å)/Co(3086,78 Å) , Cu(3273,96 Å) ,  
 Si(2514,32 Å) , Al(2567,99 Å)

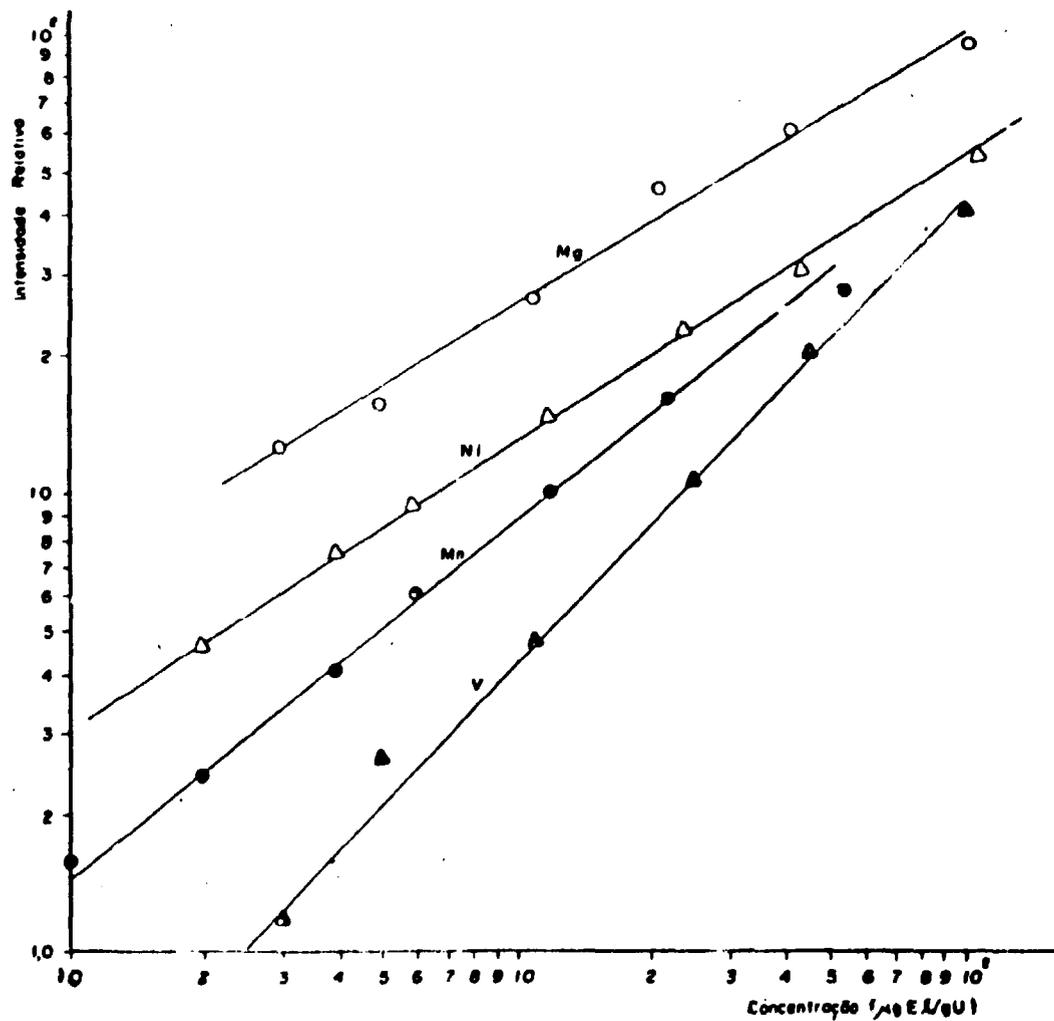


Figura 3 - Curvas Analíticas dos Elementos:  
 Mg(2796,53 Å) , Ni(3050,28 Å) , Mn(2794,82 Å)  
 V(3183,98 Å)

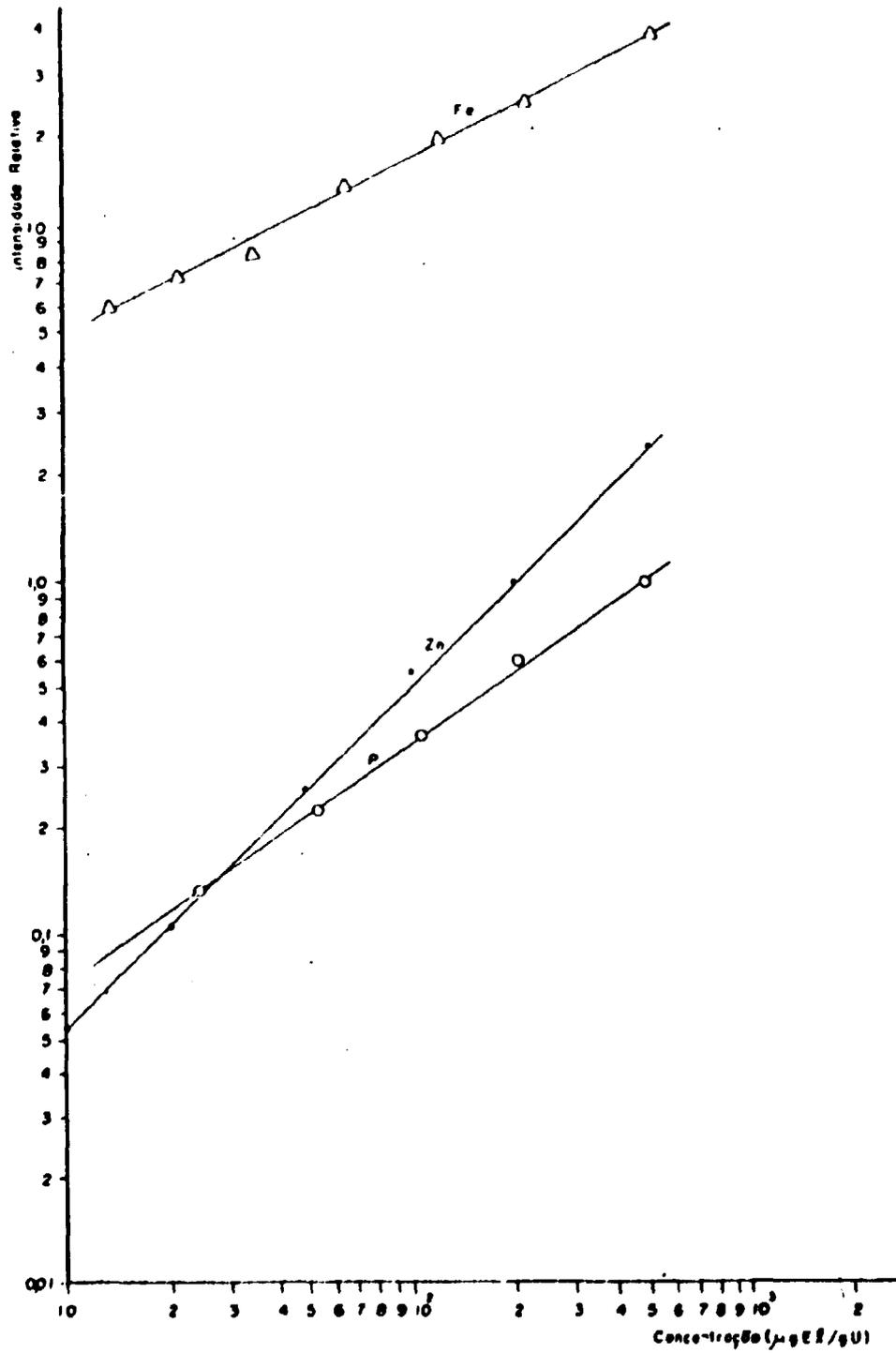


Figura 4 - Curvas Analíticas dos Elementos:  
 Fe(3047,60 Å) , Zn(3345,02 Å) , P(2553,28 Å)

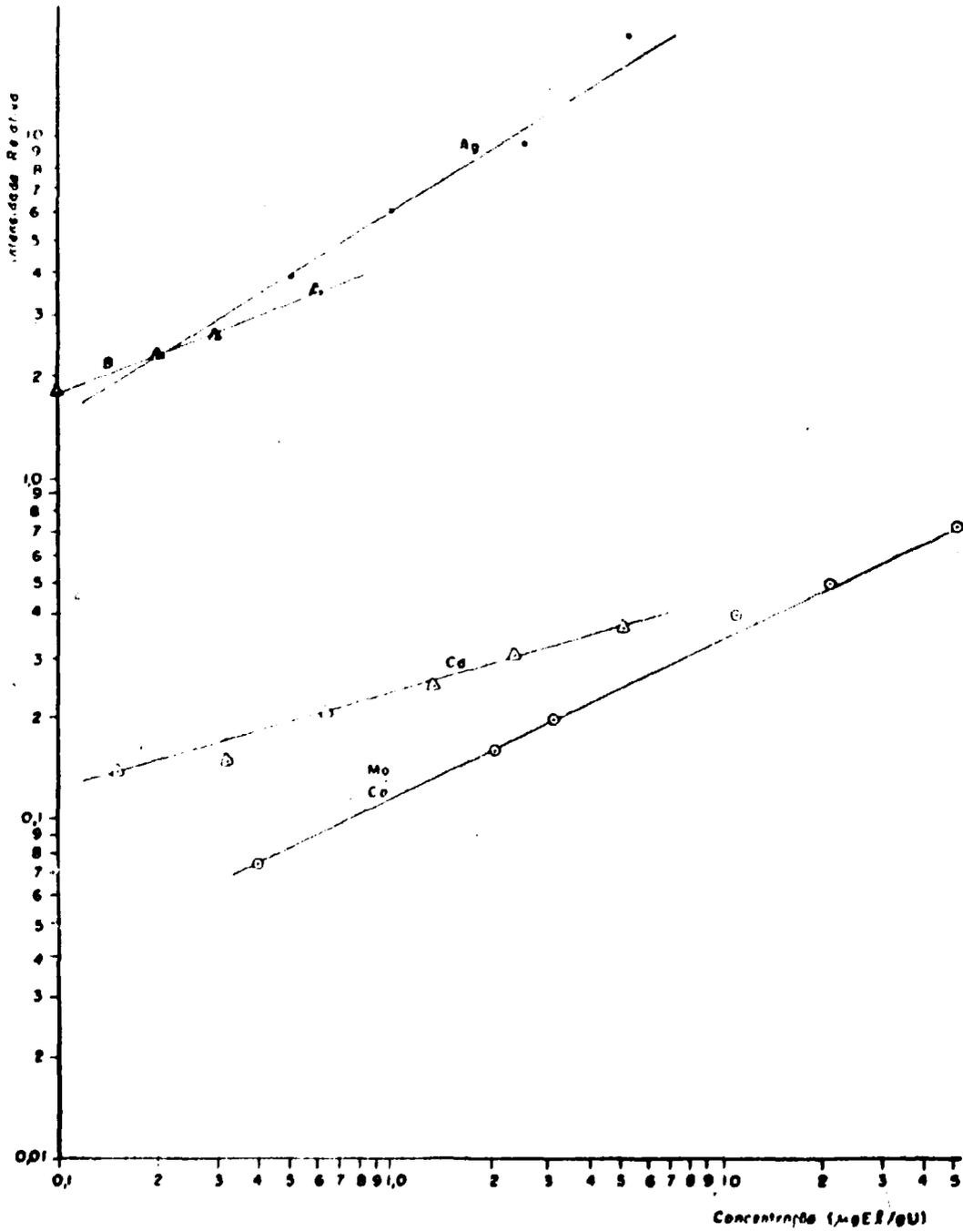


Figura 5 - Curvas Analíticas dos Elementos:  
 Ag(3280,68 Å) , Cd(2286,02 Å) , B(2497,73 Å)  
 Mo(3132,69 Å)/Co(3086,78 Å)

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

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

Observando as curvas analíticas notou-se que para os elementos Cd, Mg, Cu e Mo, os dois padrões de menor teor em impurezas apresentavam, praticamente o mesmo enegrecimento na placa fotográfica. Atribui-se este fato à presença dos citados elementos como impureza residual nos padrões utilizados. Corrigiram-se então as curvas analíticas daqueles elementos, utilizando o método gráfico descrito por Dffendack et alii<sup>(35)</sup>, de aproximações sucessivas.

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

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

As misturas são homogeneizadas, uma a uma, em agitador mecânico, durante 10 minutos. Em seguida preparam-se os eletrodos. Pesam-se três porções 120 mg de cada mistura e coloca-se cada uma em eletrodos do tipo AGKSP-9066. Por meio de um estilete de aço inoxidável (figura 6) comprime-se a mistura no eletrodo, abrindo-se um canal desde a superfície até a base da amostra. Este orifício tem a finalidade de facilitar o escape dos gases formados durante a excitação e localizados no interior da mistura. A preparação da pastilha com o citado canal é um fator muito importante para o processo de excitação da amostra. Se, ao comprimir os a amostra, não tivermos uma superfície totalmente plana e lisa, isto é, sem rechaduras e sem grãos soltos de amostra, ao iniciar-se a excitação ocorre a projeção de urânio no arco. Isso provoca um intenso fundo espectral, que sempre deve ser evitado, para melhor procedimento da análise.

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

Calculam-se as concentrações dos elementos na amostra analisada interpolando-se, nas curvas analíticas, os valores das intensidades relativas das linhas espectrais, ou a relação de intensidades entre o elemento e o padrão interno, quando este é utilizado.

## IV – RESULTADOS E CONCLUSÕES

### IV.1 – Escolha dos Carreadores mais Adequados

A escolha dos carreadores para a determinação dos elementos estudados baseou-se na análise comparativa das áreas integradas apresentadas nas tabelas II, III e IV. Procedeu-se tal comparação analisando a área de cada elemento com todos os carreadores, em todas as concentrações estudadas. Como a maior área representa a maior volatilização do elemento, para o intervalo de tempo estabelecido, colocam-se, na tabela VII, os elementos com os correspondentes carreadores que apresentaram maior área.

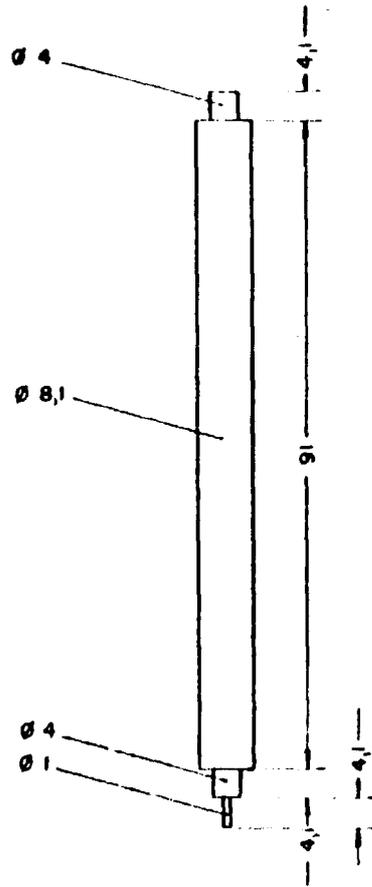


Figura 6 - Geometria e Dimensões (em mm) do Estilete de Aço Inoxidável Utilizado na Preparação da Pestilha no Eletrodo

Nota-se, na tabela VII, que 4%  $\text{In}_2\text{O}_3$  é o carreador que apresenta maior área para o maior número de elementos estudados, seguido pelo carreador 4% NaF e posteriormente 6% AgCl.

**Tabela VII**  
Distribuição dos Elementos em Grupos e os  
Correspondentes Carreadores que Apresentaram Maior Valor de Área Integrada

Elementos	Carreador
Cd, Si, Mn, Mg, Zn e Cu	4% $\text{In}_2\text{O}_3$
Al, Ag, Pb, Sn e V	4% NaF
Fe, Ni, Mo e Cr	6% AgCl
B e P	2% $\text{In}_2\text{O}_3$
Bi	6% $\text{In}_2\text{O}_3$

Observou-se, no capítulo II, a impossibilidade de utilizar um único carreador e determinar com grande sensibilidade todos os elementos estudados. Devido a isso, além de 4%  $\text{In}_2\text{O}_3$ , optou-se pela utilização de mais dois carreadores: 4% NaF e 6% AgCl. Ocorre que com esses três carreadores selecionados (tabela VII) não estão incluídos os elementos P, Cr, B e Bi. Comparando as áreas correspondentes a esses elementos, (tabelas III e IV), com as obtidas usando-se os carreadores escolhidos, estes quatro elementos distribuíram-se nos carreadores 4%  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Cr e P), 4% NaF (Bi) e 6% AgCl (B). Assim teríamos, na tabela VIII, três carreadores prováveis para a análise quantitativa de elementos traços em octóxido de urânio.

**Tabela VIII**  
Distribuição dos Dezoito Elementos entre os Três Carreadores Prováveis  
para a Análise Espectrográfica Quantitativa em Urânio

Grupo	Carreador	Elementos Analisados
I	4% $\text{In}_2\text{O}_3$	Cd, Si, Mn, Mg, Zn, Cu e P
II	4% NaF	Al, Ag, Pb, Sn, V e Bi
III	6% AgCl	Fe, Ni, Mo, B e Cr

Excitaram-se as misturas dos sete padrões utilizados com cada um dos carreadores selecionados e posteriormente construíram-se as curvas analíticas. Notou-se que utilizando o carreador 4% NaF, embora os elementos apresentassem linhas livres de fundo espectral, deixava muito a desejar, quanto à sensibilidade, isto é, o enegrecimento das linhas é muito fraco.

Voltando à análise dos valores das áreas integradas (tabelas II, III e IV) e excluindo o carreador 4% NaF, a escolha de um outro recaiu sobre 6% NaF. Terminado este intenso estudo selecionaram-se os seguintes carreadores: 4%  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 6% AgCl e 6% NaF. Além do estudo comparativo das áreas integradas, construíram-se com os carreadores escolhidos as curvas analíticas

dos dezoito elementos estudados em matriz de  $U_3O_8$ . Finalmente, comparando tais curvas, fez-se uma nova distribuição dos elementos entre os três carreadores selecionados, conforme tabela IX.

**Tabela IX**  
Distribuição Final dos 18 Elementos e os Correspondentes Carreadores Recomendados para a Análise Espectrográfica Quantitativa de Impurezas em Urânio

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

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

**Tabela X**  
Distribuição Final dos 18 Elementos, os Carreadores e os Padrões Internos Correspondentes, Recomendados para a Análise Quantitativa de Impurezas em Urânio

Grupo	Carreador (%)	Elemento	Padrão Interno (P.I.)
I	6% AgCl	Cd	Sem P.I.
		Cr	Com P.I. (Ag)
		Fe	Sem P.I.
		Mg	Sem P.I.
		Mo	Com P.I. (Ag)
		Ni	Sem P.I.
		Zn	Sem P.I.
II	6% NaF	Ag	Sem P.I.
		Al	Sem P.I.
		Bi	Sem P.I.
		Cu	Sem P.I.
		Pb	Sem P.I.
		Sn	Com P.I. (Co)
III	4% $In_2O_3$	V	Sem P.I.
		B	Sem P.I.
		Mn	Sem P.I.
		P	Sem P.I.
		Si	Sem P.I.

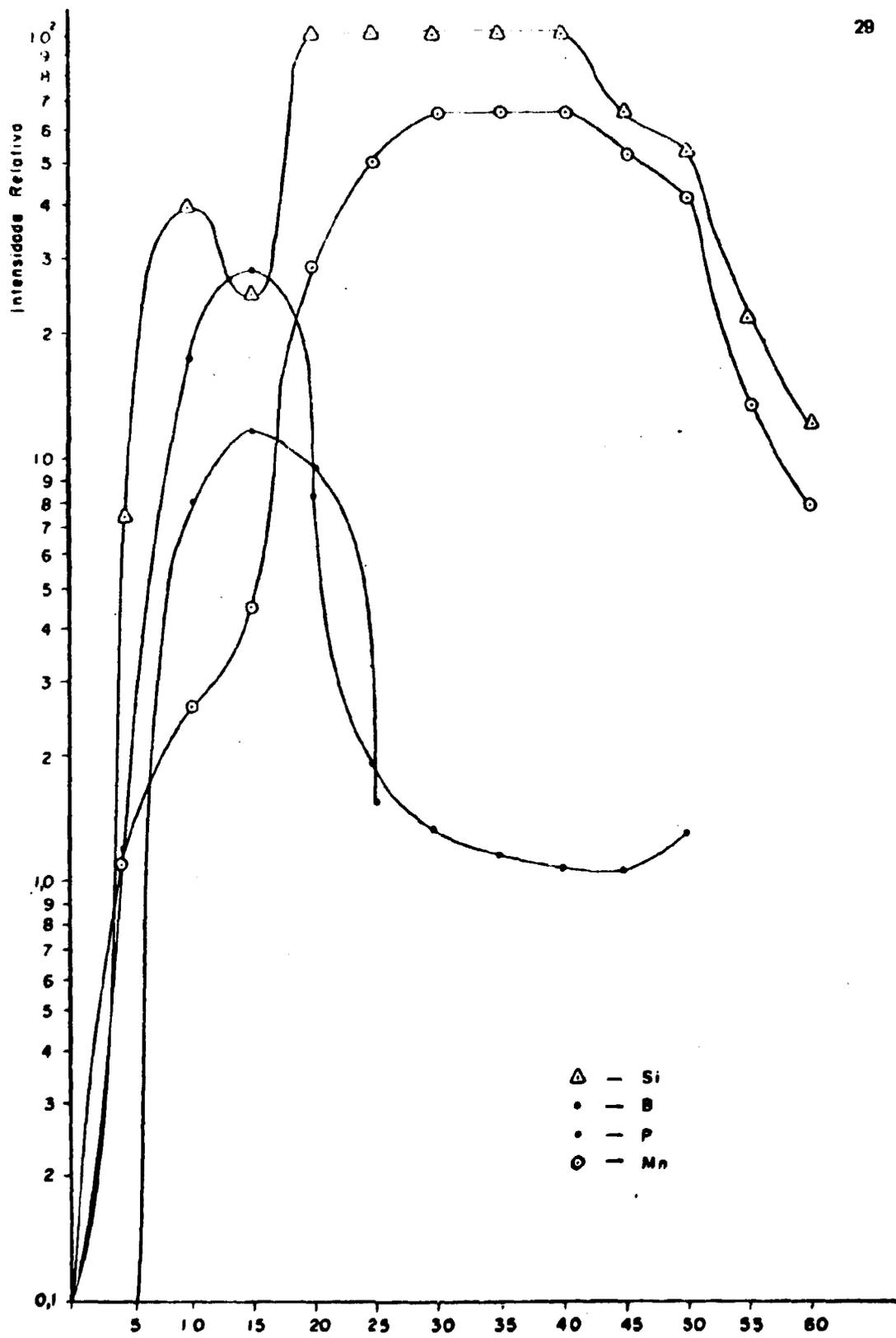


Figura 7 - Curvas de Volatilização dos Elementos: Si, B, P, e Mn Utilizando 4% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Carreador

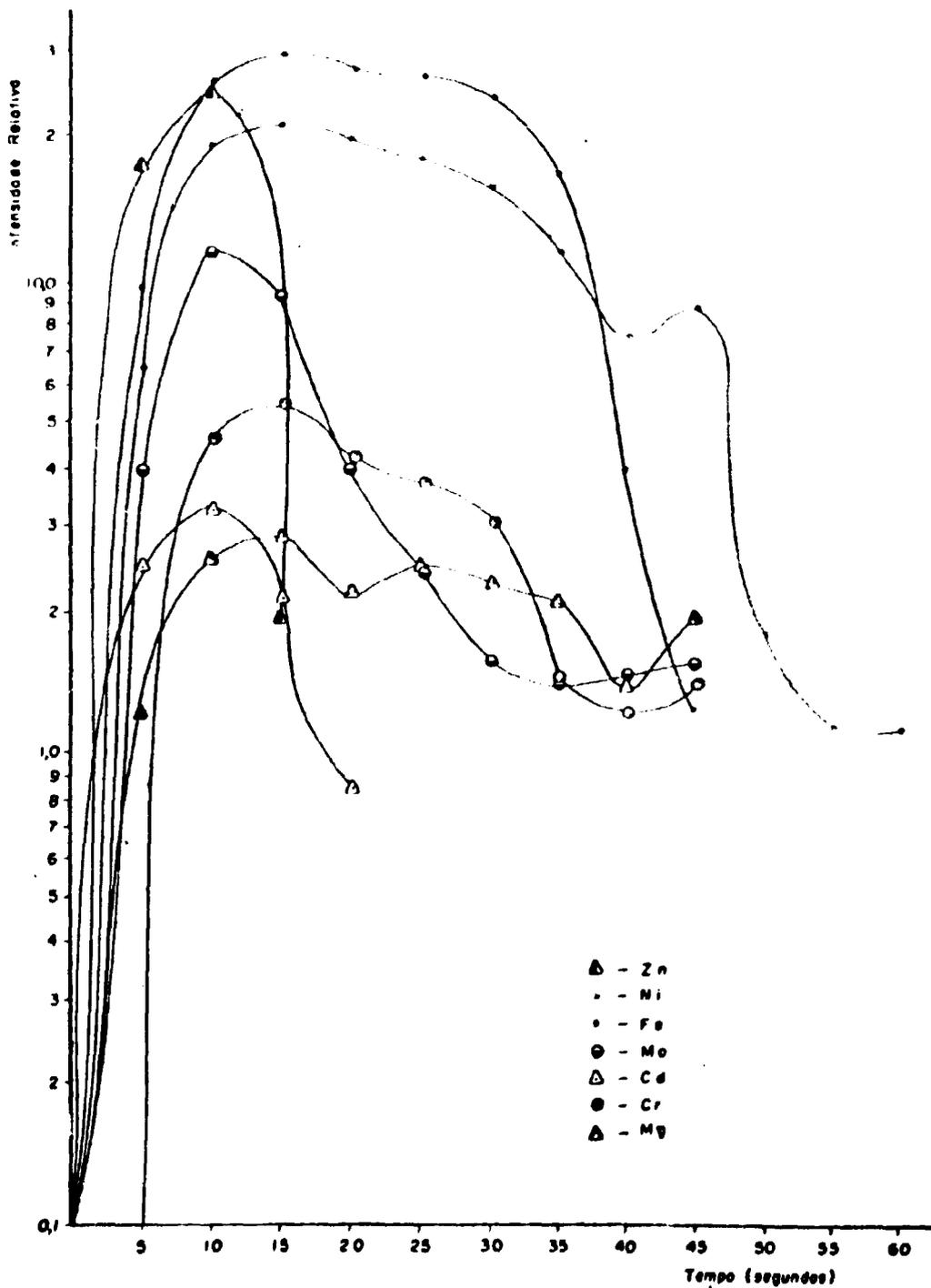


Figura 8 - Curvas de Volatilização dos Elementos:  
Zn, Ni, Fe, Mo, Cd, Cr e Mg Utilizando 6% AgCl como Carreador

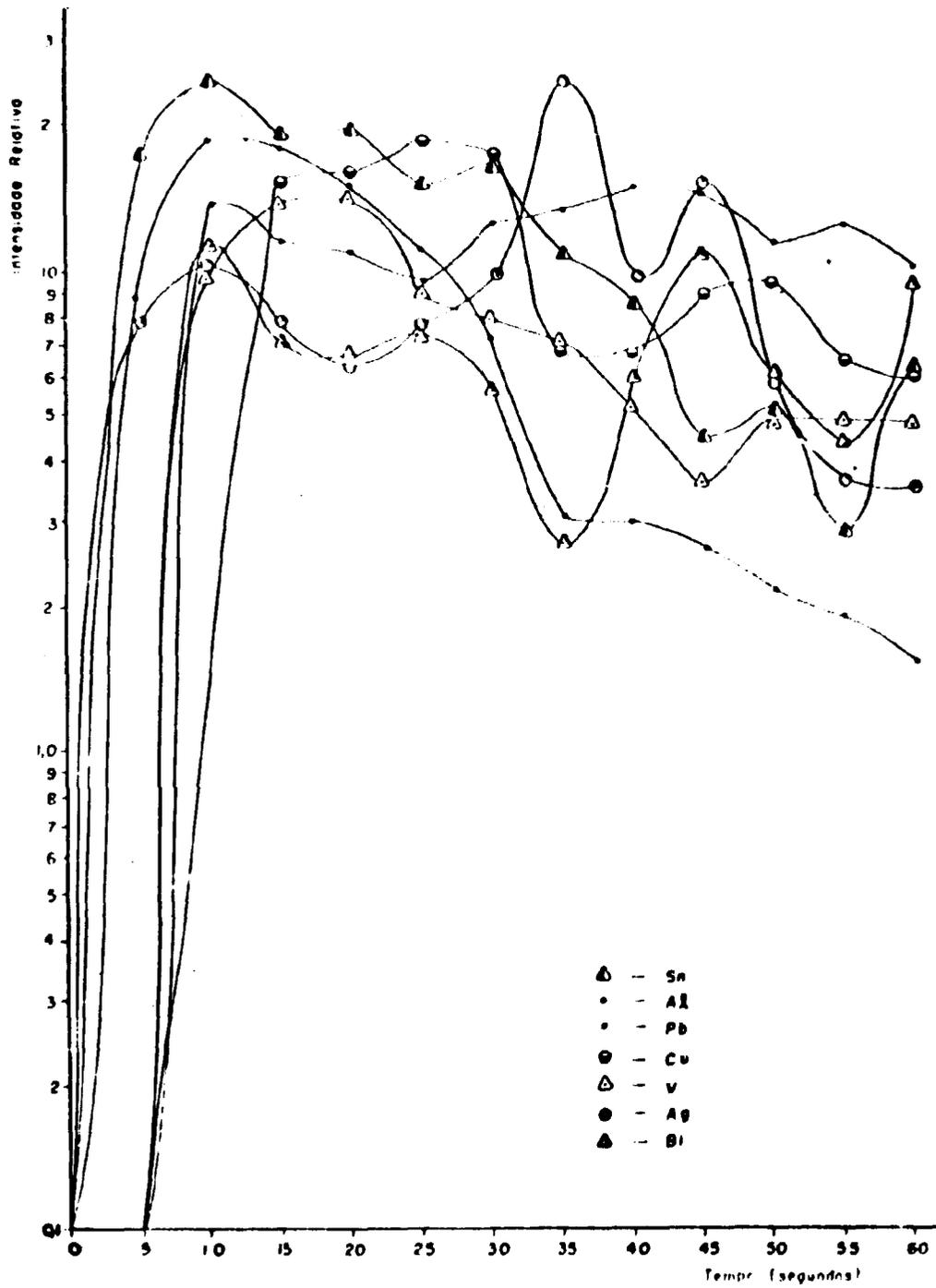


Figura 9 - Curvas de Volatilização dos Elementos:  
Sn, Al, Pb, Cu, V, Ag e Bi Utilizando 6% NaF como Carreador

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

Escolheram-se os melhores tempos de pré-exposição e excitação utilizando-se as curvas de volatilização, construídas em papel monologarítmico, e o tempo necessário para estabilização do arco elétrico. Concluíram-se que cinco segundos de pré-exposição e quarenta segundos de exposição seriam suficientes para se ter um registro adequado do espectro.

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

#### IV.3 – Limites de Detecção

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

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

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

Tabela XI  
Limites de Detecção Quantitativa dos Dezoito Elementos Estudados Nesta  
Dissertação. Aplicação à Análise de Urânio de Elevada Pureza

Grupo	Carreador	Elemento	Limite de detecção ( $\mu\text{gEI/gU}$ )	Intervalo Útil de Concentração ( $\mu\text{gEI/gU}$ )
I	6% $\text{AgCl}$	Cd	0,15	0,15 – 5
		Cr	3	3 – 95
		Fe	14	14 – 520
		Mg	3	3 – 101
		Mo	0,4	0,4 – 51
		Ni	2	2 – 110
		Zn	10	10 – 500
II	6% $\text{NaF}$	Ag	0,2	0,2 – 5,1
		Al	4	4 – 500
		Bi	2	2 – 50
		Cu	1,5	1,5 – 52
		Pb	2	2 – 50
		Sn	1,2	1,2 – 50,2
		V	3	3 – 100
III	4% $\text{In}_2\text{O}_3$	B	0,1	0,1 – 0,6
		Mn	1	1 – 54
		P	25	25 – 500
		Si	6	6 – 280

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

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

Fez-se uma das aplicações do método numa análise de  $UO_2$  enriquecido (3,4%), proveniente da Mitsubishi Nuclear Fuel Company, Ltd. (Japan). Ilustram-se, na tabela XII, para efeito de comparação, os resultados obtidos e os do certificado de pureza, que acompanhava tal amostra.

**Tabela XII**  
**Comparação de Resultados de Análises de Elementos**  
**Traços em  $UO_2$  Enriquecido (3,4%  $^{235}U$ )**

Elemento	Certificado de Pureza do Fornecedor ( $\mu g$ El./g U)	Método Proposto Nesta Dissertação ( $\mu g$ El./g U)
Ag	—	0,2
Al	10	16
B	0,4	0,1
Bi	1	1
Cd	0,4	0,2
Cr	10	12
Cu	1	2,5
Fe	80	70
Mg	5	7,5
Mn	6	1,5
Mo	3	5
Ni	10	12,5
P	—	25
Pb	8	5,5
Si	40	42
Sn	1	1
V	1	3
Zn	10	10

Obs.: Para os elementos Ag e P não foi especificado a concentração pelo fornecedor.

#### IV.5 - Precisão, Exatidão e Aceitabilidade do Método Proposto

Na análise da precisão do método proposto, calculou-se o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) ( $\nu$ ).

Avaliou-se a exatidão por meio de padrões conhecidos e caracterizaram-se os resultados pela diferença entre a média e o valor nominal, segundo Mc Farren<sup>(32)</sup>.

Conseguiram-se os valores dos parâmetros acima definidos e ilustrados na tabela XIII, por meio de dezenove determinações de um padrão conhecido, para cada um dos elementos analisados. Ocorre que aplicado o teste de aceitabilidade<sup>(27)</sup>, descrito no apêndice desta dissertação, aos resultados obtidos, notou-se que para quase todos os elementos impurezas, muitos dos valores foram desprezados por serem considerados aberrantes. Devido a esse fato, nota-se, na tabela XIII, que o número de determinações ( $n$ ) varia de quinze a dezenove.

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

Definem-se os parâmetros citados no apêndice do presente trabalho.

#### IV.6 - Considerações Finais

No trabalho aqui apresentado procurou-se analisar quantitativamente dezoito elementos, como impurezas em urânio e seus compostos, em limites de detecção os mais baixos possíveis. Realmente, para certos elementos, como Ag, B, Cd e Mo, conseguiram-se limites da ordem de frações de  $\mu\text{g}$  do elemento por g de urânio. Outros elementos, como Zn, P e Ni poderiam ter seus limites de detecção melhorados, se estudados isoladamente, com outros carreadores e outras condições experimentais.

Deve-se observar também, que poder-se-iam determinar V, Al e Si, em concentrações inferiores às indicadas neste trabalho (tabela XI), nas mesmas condições experimentais, com o mesmo carreador. O requisito para isso seria o último padrão de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (95-7) da série utilizada conter os citados elementos em concentrações inferiores às indicadas (Al = 4  $\mu\text{g/g}$ , V = 3  $\mu\text{g/g}$  e Si = 6  $\mu\text{g/g}$ ).

No estudo de carreadores chegou-se a uma outra importante conclusão: o carreador  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , inicialmente utilizado por Scribner e Mullin<sup>(42)</sup>, em 1946, e ainda hoje utilizado em vários laboratórios, não apresenta eficiência tão marcante, para a maioria dos elementos aqui estudados, quanto os carreadores selecionados nesta dissertação. Embora  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  seja tão eficiente na determinação de Mn, Cu e B, quanto aos carreadores escolhidos por nós, deixa muito a desejar em relação à maioria dos elementos.

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

**Tabela XIII**  
**Valores Obtidos para os Parâmetros Precisão, Exatidão e Aceitabilidade, pelo Método Proposto**  
**Nesta Dissertação, para cada um dos Dezoito Elementos Estudados em Urânio**

Elemento	Nº de Determinações (n)	Média dos Resultados (x) $\mu\text{gEI/gU}$	Valor Nominal ( $\mu$ ) $\mu\text{gEI/gU}$	PRECISÃO		EXATIDÃO		Erro Total (E <sub>t</sub> ) %
				Desvio Padrão $\mu\text{gEI/gU}$ ( $\sigma$ )	Desvio Padrão Relativo ( $\nu$ ) %	Erro Médio (d) $\mu\text{gEI/gU}$	Erro Relativo (e) %	
Ag	15	0,194	0,2	0,039	20,1	0,008	3	43,2
Al	18	22,14	24	1,28	5,8	1,86	7,8	19,4
B	17	0,45	0,8	0,03	6,7	0,15	25	38,4
Bi	15	6,1	5	0,67	11	1,1	22	44
Cd	19	0,31	0,3	0,03	11,1	0,01	3,3	25,5
Cr	15	7,85	8	1,42	18	0,1	1,3	37,5
Cu	15	3,18	3	0,63	19,8	0,18	6	45,6
Fe	16	31,85	36	3,69	11,58	4,15	11,52	34,7
Mg	16	5,3	5	0,78	14,7	0,3	6	35,4
Mn	15	6,83	6	0,76	11,12	0,83	13,8	36
Mo	15	3,17	3,1	0,5	15,77	0,07	2,25	33,8
Ni	19	6,2	6	0,95	15,3	0,2	3,3	33,9
P	17	50,2	55	1,89	3,76	4,8	8,72	16,2
Pb	18	5,17	5	0,73	3,4	0,17	3,4	31,6
Si	15	32,73	34	3,1	9,47	1,27	3,73	22,67
Sn	16	4,47	5	0,84	14,3	0,53	10,6	39,2
V	17	4,37	5	0,29	6,63	0,83	12,6	25,9
Zn	16	20,63	20	2,7	13,1	0,83	3,15	29,35

## APÊNDICE

A classificação dos erros permite definir dois conceitos: precisão e exatidão.

Pode-se expressar a exatidão por meio do cálculo dos erros médio e relativo, assim definidos:

$$\text{Erro médio: } d = \bar{x} - \mu$$

$$\text{Erro relativo: } e = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \cdot 100$$

onde:

$\bar{x}$  = média dos resultados encontrados.

$\mu$  = valor nominal, considerado verdadeiro.

A precisão de um método analítico caracteriza-se pelo espalhamento dos vários resultados da análise de uma amostra em relação à média ( $\bar{x}$ ). O desvio padrão e o desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) expressam a precisão. O desvio padrão ( $\sigma$ ), para um número limitado de valores e o desvio relativo ( $\nu$ ) são assim definidos:

$$\text{Desvio padrão: } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde

$x_i$  = resultados obtidos na análise.

$n$  = nº de resultados.

Desvio padrão relativo ( $\nu$ ) = é o desvio padrão da média expresso como porcentagem.

$$\nu = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$$

Para a aceitabilidade de um método analítico, McFarren<sup>(32)</sup> estabelece que o erro total ( $E_t$ ) não deve exceder a 50%. Define-se o erro total como soma do erro relativo mais duas vezes o desvio padrão relativo. Assim:

$$E_t = e + 2 \cdot \nu$$

Aos valores obtidos para o cálculo dos parâmetros acima definidos, deve-se aplicar um teste de aceitabilidade<sup>(27)</sup> e assim eliminar os resultados considerados aberrantes. Tais resultados são os compreendidos fora do intervalo  $(\bar{x} \pm \sigma t)$ , onde  $t$  é um coeficiente de valor tabelado (tabela de Fischer<sup>(27)</sup>), para um nível de significância  $\alpha = 0,05$  e para um número de graus de liberdade  $(n - 1)$ , onde  $n$  é o número de resultados.

Mais pormenores sobre a interpretação quantitativa de resultados analíticos podem ser verificados nos trabalhos de: Mc Farren<sup>(32)</sup>, Lacroix<sup>(27)</sup>, Nalimov<sup>(36)</sup> e Atalla<sup>(4)</sup>.

## ABSTRACT

A comparative study of the efficiency of some spectrochemical carriers ~~is presented~~ for the quantitative spectrographic analysis of Ag, Al, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, V and Zn in uranium-base materials. ~~is presented~~

The volatility behavior of the eighteen elements <sup>is</sup> verified by means of the moving plate technique and each of the mentioned carriers. ~~The final aim of this study was the selection of the carriers for the determination of trace amounts of the impurities.~~ The best results ~~was~~ obtained with 4% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% AgCl and 5% NaF in a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> matrix. The sensitivities for some elements were extended to fractions of p.p.m.

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid: preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1970. (IEA-217).
2. AHRENS, L. H. *Spectrochemical analysis.* Cambridge, Addison-Wesley, 1954.
3. ALDUÁN, F. A. et alii. *Determinación espectrográfica de boro y silicio en tetrafluoruro de uranio: estudio de las reacciones químicas que tienen lugar en el cráter del electrodo al utilizar ZnO como supresor de la excitación del uranio.* Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1973. (JEN-269).
4. ATALLA, L. T. *Interpretação quantitativa de resultados analíticos.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (Apostila de curso).
5. AVNI, R. Direct method for spectrochemical determination (d.c. arc) of 39 impurities in uranium matrix. *Spectrochim. Acta*, Oxford, 23B:619-34, 1968.
6. \_\_\_\_\_. Direct spectrochemical method (d.c. arc cathode region) for determination of 35 impurities in thoria and zirconia matrices. *Spectrochim. Acta*, Oxford, 24B:133-46, 1969.
7. \_\_\_\_\_. Proc. XIII Coll. Spectr. Int., Ottawa, 164, 1967 apud AZIZ, A & SOLGAARD, P. *Spectrochemical determination of trace impurities in uranium oxide by carrier distillation method using the DC arc cathode-central region.* Riso, Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment, Aug. 1974. (RISO-M-1735). p. 15.
8. AZIZ, A. & SOLGAARD, P. *Spectrochemical determination of trace impurities in uranium oxide by carrier distillation method using the DC arc cathode-central region.* Riso, Danish Atomic Energy Commission, Research Establishment, Aug. 1974. (RISO-M-1735).
9. BARTON, H. V. & VEJVODA, E. *Evaluation of direct reading attachment for emission spectrograph.* Golden, Colo., Dow Chemical Co., Rocky Flats Div., Apr. 1968. (RFP-644).

10. BIRKS, F. T. Spectrochemical determination of silicon in uranyl nitrate solutions. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 23:793-4, 1951.
11. BOUMANS, P. W. J. M. *Theory of spectrochemical excitation*. London, Hilger & Watts, 1966.
12. CAPDEVILA PEREZ, C. *Nuevas aportaciones a la determinación espectrográfica de impurezas en materiales de uranio por el método de destilación fraccionada con portador*. Madrid, Junta de Energía Nuclear, 1967. (JEN-191-DQ/I-65).
13. \_\_\_\_\_ et alii. *Determinación espectrográfica de impurezas en tetrafluoruro de uranio*. Madrid, Junta de Energía Nuclear, 1967. (JEN-192-DQ/I-66).
14. COTTERILL, J. C. *The spectrographic analysis of uranium and uranium compounds by the carrier distillation technique*. Harwell, Berks., Atomic Energy Research Establishment, Chemistry Div., Feb. 1963. (AERE-AM-94).
15. DANIEL, J. L. *A detailed study of the carrier concentration method of spectrochemical analysis*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Mar. 1960. (HW-64299).
16. DAY, G. T. et alii. A new mixed carrier for the spectrographic determination of impurities in high purity uranium oxides. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 40:805-7, 1968.
17. ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF COMMERCE. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Washington, D. C. *Tables of spectral-line intensities, parts 1-2*. Washington, D. C., 1961. (NBS Monograph 32).
18. FARRAR, R. B. *Emission spectrographic measurement of 62 impurity metals in uranium compounds*. Oak Ridge, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Sep. 1972. (K-L-6304 e CONF-721025-2).
19. FELDMAN, C. Evaporation of boron from acid solutions and residues. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33:1916-20, 1961.
20. \_\_\_\_\_. *A survey of sensitivity limits for the spectrographic determination of trace impurities in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Aug. 1966. (ORNL-TM-1590).
21. FRANKLIN, R. & WILSON, A. L. *The spectrographic determination of boron in cast uranium metal by the carrier-distillation technique*. Risley, Lancs., UKAEA, Industrial Group Headquarters, Mar. 1953. decl. 1959. (S.C.S.-R-149).
22. GRONVOLD, F. High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> region. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 1:357-70, 1955.
23. HILDEBRAND, F. B. *Introduction to numerical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1956. p.75.
24. HOEKSTRA, H. R. et alii. The uranium-oxygen system: UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *J. phys. chem.*, Ithaca, N. Y., 59:136-9, 1955.
25. KECK, P. H. et alii. Semiquantitative spectrochemical analysis of silicon. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:995-8, 1956.
26. KING, H. G. & NEFF, C. M. A new carrier for uranium oxide. *Appl. Spectrosc.*, New York, 17:51-3, 1963.

27. LACROIX, Y. *Analyse chimique: interprétation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962.
28. LAMBERTSON, W. A. & HANDWERK, J. H. *The fabrication and physical properties of urania bodies*. Lemont, Ill., Argonne National Lab., Feb. 1956. (ANL-5053).
29. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de crômio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
30. LOURENÇO, O. B. *Análise espectroquímica de emissão*. São Paulo, USP, Instituto de Química, 1973. (Apostila de curso, QFL-707).
31. MANDELSHTAM, S. et alii. Spectrochemical analysis by the evaporation method. *J. appl. spectrosc.*, New York, 11:157-8, 1957.
32. McFARREN, E. F. et alii. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 42:358-65, 1970.
33. MORRIS, W. F. Determination of trace impurities in uranium metal and uranium compounds. In: HARRAR, J. E., comp. *1970 analytical chemistry annual report*. Livermore, California Univ., Lawrence Radiation Lab., Mar 1971. (URCL-50006-71). p.32-3.
34. MURTY, P. S. et alii. *Direct spectrographic determination of boron in UF<sub>4</sub>*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1973. (BARC-703).
35. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1950.
36. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963.
37. NEUILLY, M. Fabrication d'échantillons-témoins d'uranium pol.: analyse spectrographique. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on . . . , Vienna, 29 November-3 December 1971*. Vienna, 1972. p.115-35.
38. PSZONICKI, L. *Spectrographic determination of cadmium in uranium oxide by fractional predistillation*. Warsaw, Polish Academy of Sciences, Inst. of Nuclear Research, Jun. 1959. (Report N<sup>o</sup> 92/B, e NP-7803).
39. RODDEN, C. J. *Current procedures for the analysis of UO<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub>, UF<sub>6</sub>*. New Brunswick, N. J., New Brunswick Lab., Feb. 1956. (TID-7003).
40. ROSE, H. & BOSE, R. *Naturwiss*, 23:354, 1935 apud ZAIDEL, A.N. et alii. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. Oak Ridge, USAEC, Division of Technical Information, May 1963. (AEC-tr-5745). v.2, p.517.
41. SCRIBNER, B. F. & MULLIN, H. R. Carrier distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium base materials. *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, Washington, 37:379-89, 1946.
42. SEYFANG, A. P. & TRAPPE, D. *The spectrographic determination of magnesium in uranium preceded by concentration on a cellulose column*. Risley, Lancs., UKAEA, Industrial Group Headquarters, 1950, decl. 1959. (S.C.S.-R-196).

43. UKAEA, INDUSTRIAL GROUP, Springfields, Lancs. *The spectrographic determination of aluminium in uranium metal*. Springfields, Lancs, 1958. (IGO-AM/S-126).
44. UKAEA, INDUSTRIAL GROUP, Springfields, Lancs. *The spectrographic determination of cadmium in uranium*. Springfields, Lancs, 1958. (IGO-AM/S-45).
45. UKAEA, INDUSTRIAL GROUP, Springfields, Lancs. *The spectrographic determination (concentration) of vanadium, titanium, zirconium and molybdenum in uranium metal, uranium hexafluoride and uranium tetrafluoride*. Springfields, Lancs, Jun. 1955, decl. 1959. (S.C.S.-M-398).
46. UKAEA, INDUSTRIAL GROUP, Springfields, Lancs. *The spectrographic determination of sodium in uranium and uranium compounds*. Springfields, Lancs, Sep. 1953, decl. 1959. (S.C.S.-M-362).
47. WALSH, A. Spectrographic analysis of uranium. *Spectrochim. Acta*, Oxford, 4:47-56, 1950.
48. WARDE, J. M. & JOHNSON, J. R. Technology of ceramic materials for nuclear energy. *J. Franklin Inst.*, Philadelphia, 260:455-66, 1955.
49. WATSON, A. E. & STEELE, T. W. The carrier-distillation method for determination of impurities in uranium. In: ATOMIC ENERGY BOARD, Pelindaba. *A discussion on the programme of the Extration Metallurgy Division, 1st to 3rd December, 1965*. Pelindaba, South Africa, n.d. (PEL-121). v.5, p.552-60.
50. ZAIDEL, A. N. et alii. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. Oak Ridge, USAEC, Division of Technical Information, May 1963. (AEC-tr-5745, v.2).

