

INIS-ml-940

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM
URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM AMINAS DE ALTO PESO MOLE-
CULAR EM MEIO HCl-KI. DETERMINAÇÃO POR ESPECTRO-
FOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NA FASE ORGÂNICA.

SERGIO DE MORAES

Tese para obtenção do título de
"Mestre em Ciências."

São Paulo

—1972—

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM
URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM AMINAS DE ALTO PESO MOLE
CULAR EM MEIO HCl-KI . DETERMINAÇÃO POR ESPECTRO
FOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NA FASE ORGÂNICA.

SERGIO DE MORAES

Tese para obtenção do título de
"Mestre em Ciências"

Orientador
Dr. Alcídio Abrão

A Priscilla

A Laura

A Araken

Meus Agradecimentos

Ao Dr. Alcídio Abrão, orientador deste trabalho, pela ajuda científica e conhecimentos transmitidos.

Ao Instituto de Energia Atômica na pessoa de seu Diretor Doutor Rômulo Ribeiro Pieroni, onde realizei este trabalho.

À colega Elisa Kiyoka Tomida pelas proveitosas discussões.

Ao Dr. Rui Ribeiro Franco, chefe da Divisão de Ensino e Formação do Instituto de Energia Atômica.

A Marilene Fernandes, que datilografou.

A Lauro Nakagami, desenhista.

Ao pessoal da Gráfica do IEA, que imprimiu.

RESUMO

Neste trabalho ficou demonstrado que a adição de KI em soluções de cloreto de uranilo concentradas melhoram a extração dos elementos Cádmiu, Prata, Ouro, Mercúriu, Chumbo e Bismuto, presentes como traços no Diuranato de Amônio.

Para efetuar a extração destes elementos se utilizou uma amina de cadeia longa: a tri-n-octilamina, dissolvida em benzeno.

Ficou demonstrado ser esta técnica de extração muita boa pelo fato de que pela extração com amina conseguir-se transferir para a fase orgânica os seis elementos de uma só vez e que depois eram determinados por espectrofotometria de absorção atômica sem interferência entre si.

Dois sistemas foram comparados: extração em meios HCl e HCl-KI com TOA-benzeno.

Foram estudadas para vaporizar e atomizar os elementos dois tipos de mistura gasosa, demonstrando-se com vantagem o uso de H₂-ar em queimador do tipo de consumo total.

A reprodutibilidade do método o torna de grande utilidade e aplicação. Este método já se encontra em uso rotineiro para controlar a qualidade do diuranato de amônio produzido na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

ABSTRACT

It has been demonstrated that the addition of KI to uranyl chloride solutions improved the extraction of the elements Cadmium, Silver, Gold, Mercury, Lead and Bismuth, occurring as traces in ammonium diuranate.

The long chain amine tri-n-octylamine dissolved in benzene is utilized to achieve that extraction.

This technique was showed to be excellent because all six elements are transferred together to the organic phase and determined without any interference by atomic absorption spectrophotometry.

The extractions in HCl and HCl-KI media and TOA-benzene were compared.

Two types of gaseous mixture for vaporizing and atomizing the elements were studied. The H₂-air mixture used in total consumption burner has demonstrated great advantage.

The method is very reproducible and is of great applicability and utility. This method is being used routinely to perform the quality control of ammonium diuranate produced at the Chemical Engineering Division of Atomic Energy Institute.

ÍNDICE

	página
 <u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	
I.1. APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	1
I.2. OBJETIVO DO TRABALHO	2
I.3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	3
I.3.1. <u>Aminas</u>	3
I.3.2. <u>Solventes</u>	4
I.3.3. <u>Extração por Formação de Pares - Iônicos</u>	6
I.4. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA..	7
I.4.1. <u>Instrumental</u>	7
I.4.2. <u>Queimador</u>	8
I.4.3. <u>Gases</u>	9
I.4.4. <u>Chama</u>	9
 <u>CAPÍTULO II - SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SAIS DE URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES. DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSOR- ÇÃO ATÔMICA</u>	
II.1. GENERALIDADES	12
II.2. ESTUDOS EXPERIMENTAIS	13
II.2.1. <u>Extração</u>	13
II.2.2. <u>Curvas de Calibração</u>	14
II.2.3. <u>Experiência com TBP</u>	15
II.2.4. <u>Determinação dos Elementos por EAA</u>	16
II.2.5. <u>Reagentes e Padrões</u>	18
II.3. CÁDMIO	19
II.3.1. <u>Característica da Extração</u>	19
Figura I	20
II.3.2. <u>Determinação de Cd em Urânio</u> ..	21

	página
II.3.3. <u>Sistema HCl</u>	21
II.3.4. <u>Sistema HCl-KI</u>	22
II.3.5. <u>Conclusão</u>	23
II.3.6. <u>Recomendação do Método</u>	23
II.4. PRATA	23
II.4.1. <u>Característica da Extração</u>	23
Figura II	24
II.4.2. <u>Determinação de Ag em Urânio</u>	25
II.4.3. <u>Conclusão</u>	25
II.5. OURO	26
II.5.1. <u>Característica da Extração</u>	26
II.5.2. <u>Determinação de Au em Urânio</u>	26
II.5.3. <u>Conclusão</u>	26
Figura III	27
II.6. MERCÚRIO	28
II.6.1. <u>Característica da Extração</u>	28
II.6.2. <u>Determinação de Hg em Urânio</u>	28
Figura IV	29
II.6.3. <u>Conclusão</u>	30
II.7. CHUMBO	30
II.7.1. <u>Característica da Extração</u>	30
II.7.2. <u>Determinação de Pb em Urânio</u>	31
II.7.3. <u>Conclusão</u>	31
II.8. BISMUTO	31
Figura V	32
II.8.1. <u>Característica da Extração</u>	33
II.8.2. <u>Determinação de Bi em Urânio</u>	33
II.8.3. <u>Conclusão</u>	33
Figura VI	34
 <u>CAPÍTULO III - SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DOS SEIS ELEMENTOS SI</u>	
<u>MULTANEAMENTE</u>	
III.1. <u>EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO CONJUNTA</u>	35
III.2. <u>MÉTODO</u>	36
 <u>CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO</u>	 38

	página
APÉNDICE	43
REFERENCIAS	46

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

Com o uso cada vez maior do Urânio (U) na indústria nuclear, como elemento combustível, houve necessidade de se obter cada vez mais este elemento isento de impurezas, que o tornam menos eficiente para aquela finalidade.

Desta forma, no U purificado para uso como elemento combustível é necessário um controle muito eficaz das impurezas nele contidas, que podem existir na faixa de partes por milhão (ppm) ou mesmo partes por bilhão (ppb), pois a presença de alguns deles interfere por causa das suas secções de choque elevadas para neutrons térmicos.

Para bem controlar a qualidade do diuranato de amônio (DUA) produzido na Divisão de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) de São Paulo, houve necessidade de se introduzir modificações e mesmo desenvolver novos métodos para a determinação de alguns elementos.

A literatura cita alguns métodos para a determinação direta ou indireta de elementos traços no U^(1 a 3), mas, sempre encontrando dificuldades quanto à presença do próprio U. Para contornar esta dificuldade os autores utilizaram uma separação prévia do U, feita ou por troca iônica⁽⁴⁾ ou por extração usando solventes como o fosfato de n-tributila (TBP) ^(5,6) e outros.

Estas técnicas além de demoradas por causa das várias fases, apresentam o inconveniente de muita manipulação do material, aumentando com isso a perda do elemento a ser determinado.

Porém, o maior inconveniente é exatamente a extração do constitu

inte principal (U), que traz uma série de problemas, entre eles um refinado muito rico em ácidos e sais. Para evitar este inconveniente procurou-se neste trabalho uma técnica que possibilitasse a extração preferencial dos elementos traços.

Por este motivo foi usado o método de extração com aminas que simplifica o trabalho, extraíndo preferencialmente as microimpurezas e não a matriz U, com elevada eficiência de separação, e com a vantagem de que a própria fase orgânica pode ser levada diretamente à queima.

A amina usada foi a tri-n-octilamina (TOA) diluída em benzeno. Aproveitando estudos já realizados no sistema cloreto (7 a 9), introduzimos o sistema iodeto neste trabalho.

A técnica empregada para as determinações dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, extraídos pela amina, foi a da espectrofotometria de absorção atômica (EAA), que além de facilitar as leituras, possibilita a queima da própria fase orgânica (FO), não havendo interferência de um elemento sobre os outros. Esta técnica é bastante sensível, reproduzível e específica (10,11).

1.2. OBJETIVO DO TRABALHO

A meta a ser alcançada foi a separação, concentração e determinação de microquantidades de alguns elementos em U de pureza nuclear.

A separação e concentração foi feita por extração com solventes, usando-se TOA-benzeno. A determinação foi feita pela espectrofotometria de absorção atômica.

Vários elementos são bem extraídos em meio amina-HCl (7 a 9), de soluções aquosas. A extração de vários clorocomplexos aniônicos na presença de U é, em alguns casos, prejudicada por dois fatores:

- presença de U, que também pode ser extraído
- elevada concentração de cloreto, reprimindo a extração de alguns desses elementos.

A extração de elementos como a Ag e Pb em solução de cloreto de

uranilo poderia tornar-se mais eficiente se feita na presença de pequenas quantidades de iodeto.

A parte experimental dessa dissertação foi feita com o objetivo de estudar a extração de Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi no sistema UO_2Cl_2 -HCL-KI-TOA-benzeno e a determinação destes elementos por absorção atômica pela queima direta da FO.

Uma aplicação imediata seria a determinação de elementos traços presentes no diuranato de amônio de elevada pureza química.

I.3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Em química analítica a extração é aplicada primariamente como meio de separação e, conseqüentemente, para concentrar microconstituintes que são posteriormente determinados. O equipamento usual para uma extração é um simples funil de separação, sendo necessário um certo número de extrações para tornar a extração quantitativa.

Uma técnica auxiliar usada com as extrações é a lavagem da FO, que em condições apropriadas tais como, concentração de ácido e presença de agentes salinos, permite a remoção da maioria das impurezas da FO⁽¹²⁾.

No nosso trabalho com o sistema amina e o diluente orgânico usado, temos uma extração líquido-líquido, que para propósitos analíticos oferece as vantagens da rapidez, reprodutibilidade e especificidade^(13, 14).

I.3.1. Aminas

A experiência mostra que para a aplicação na extração por solventes, uma amina deve possuir certos requisitos essenciais, tais como, compatibilidade com o diluente, suficiente poder de extração, rápida separação das fases, baixa solubilidade na água e suficiente estabilidade química^(15 a 17).

A amina terciária TOA foi usada neste trabalho, possuindo ela completa miscibilidade em solvente não-polar, é bastante básica e é hidratada com uma molécula de água, sendo seu $pK_b = 3,0$ quando dis

solvida em benzeno. Tem baixo momento dipolar (0,28 debye)⁽¹⁸⁾.

A natureza do diluente orgânico e seu poder de solvatação são parâmetros importantes que afetam a extensão e o grau de agregação dos sais de alquilaminas.

Em recentes estudos de extração por solventes mostra-se que hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, com igual constante dielétrica (baixa) e momento dipolar zero têm diferentes efeitos sobre a agregação dos sais de aminas, diferença esta que pode ser explicada pelo poder de solvatação dos diluentes aromáticos^(19,20), que deve ser devido aos elétrons π , no caso do benzeno⁽²¹⁾.

A possibilidade de uma correlação da polaridade de um sal de amina, sua estrutura e sua basicidade é frequentemente discutida⁽²²⁾.

Há uma séria limitação para a relação basicidade-polaridade devido ao fato que a basicidade depende fortemente do meio. Fatores estruturais podem afetar também a basicidade, porém eles têm muita influência na polaridade do sal.

A estrutura da amina influi na extração; sob condições experimentais para as aminas terciárias, o número ótimo de átomos de carbono é oito por cadeia. Um aumento na cadeia frequentemente causa uma diminuição na capacidade de extração e acredita-se que seja devido a interferências estéricas⁽¹²⁾.

A solubilidade dos sais de aminas terciárias é geralmente mais alto em hidrocarbonetos aromáticos que em alifáticos.

Nos últimos dez anos, a extração de metais com aminas alifáticas de cadeia longa têm aumentado no campo da separação química, e no campo do reprocessamento de combustíveis nucleares e em purificação de concentrados de urânio^(23 a 37).

1.3.2. Solventes

A escolha do solvente influi no coeficiente de distribuição de uma espécie inorgânica e suas propriedades físicas e químicas

possuem relação com a extração de íons metálicos⁽¹²⁾.

Algumas destas propriedades físicas dos solventes têm grande importância prática, enquanto outras são importantes para se entender seu comportamento.

O ponto de ebulição, o ponto de fusão e a pressão de vapor à temperatura ambiente definem a faixa de temperatura em que se pode aplicar um dado solvente.

Uma alta pressão de vapor é inconveniente, sendo preferível um que tenha ponto de ebulição entre 60 e 80°C; o benzeno possui seu ponto de ebulição a 80,1°C.

A densidade, a viscosidade e a tensão superficial de um solvente entra no processo de aplicação prática da extração, desde que eles governam o coeficiente de distribuição e a eficiência da separação. Estas propriedades têm um efeito pouco direto na termodinâmica do processo de distribuição.

O volume molar de um solvente é um parâmetro característico importante que afeta diretamente a miscibilidade do solvente, a solubilidade do soluto e a atividade do solvente na solução.

A constante dielétrica de um solvente, a polaridade e polarizabilidade das moléculas do solvente são propriedades que afetam fortemente sua interação com ele mesmo e com o soluto, daí o poder do solvente.

Os diluentes são considerados por serem inertes sendo sua função a de aumentar a distância média entre as moléculas; causando com isso a quebra das ligações de hidrogênio. As vezes uma apreciável polarizabilidade destes diluentes permite interações específicas, destruindo o grau de agregação mais do que por mera diluição; também aumentam a solubilidade dos sais de aminas.

Quando dizemos solvente inerte, para o presente propósito, são solventes que não possuem átomos doadores capazes de coordenar íons metálicos, isto é, solventes que não são básicos no conceito de Lewis, podendo eles interagir com o soluto através dos elétrons π (38, 39).

I.3.3. Extração por Formação de Pares-Iônicos

O sistema discutido neste trabalho envolve espécies extraíveis formadas em virtude de uma interação entre uma espécie aniônica e uma catiônica.

A extração com aminas de alto peso molecular tem aumentado nos recentes anos, e uma razão para esse maior interesse neste tipo de extrator, especialmente as alquilaminas terciárias, é o excelente comportamento mostrado por elas no processo químico de recuperação de metais físséis a partir de elementos combustíveis irradiados, e do U natural a partir de suas lixívias minerais (15).

A extratibilidade das espécies aniônicas depende sobretudo das condições da fase aquosa mais do que das diferenças na afinidade específica dos ânions para com o volumoso cátion alquilamônio. Estas extrações são similares em aspectos gerais às trocas de uma resina aniônica (40).

Os metais são extraídos das soluções aquosas quando eles existem como ânions ou complexos aniônicos.

Os parâmetros controladores da extração dos íons metálicos são ainda aqueles que afetam a formação das espécies extraíveis na FA. Estes parâmetros envolvem a concentração aquosa do ligante, a concentração de outros complexantes que podem competir pelo íon metálico, presença de outros ânions que competem pelo cátion volumoso da amina, a concentração do íon hidrogênio, a concentração do próprio íon metálico e parâmetros físicos, tais como a temperatura.

A responsabilidade para a especificidade do processo está baseada em fatores tais como o grau da interação eletrostática no par-iónico, grau de hidratação do íon e sua polarizabilidade. Empiricamente a seletividade do processo de extração foi relacionado, respectivamente, com o tamanho do ânion e seu grau de hidratação (41).

Sistemas de extração por associação de íons são especialmente sensíveis aos parâmetros da FO. Estas variáveis incluem a natureza, estrutura e tamanho da base orgânica, sua concentração e o tipo de solvente orgânico usado como diluente (12, 13, 42).

I.4. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta técnica fundamenta-se no princípio de que todo átomo pode absorver luz do mesmo comprimento de onda que emite quando excitado.

Como fonte de atomização do elemento utiliza-se uma chama que possui uma dada temperatura em que a maioria dos átomos que nela se encontram estejam no estado fundamental, apenas uma pequena porcentagem dos átomos estão no estado excitado (43 a 45).

Neste processo a luz a ser absorvida é fornecida por uma fonte primária de radiação, que possui linhas muito estreitas ($\sim 10^{-4}\text{Å}$) e bem definidas. Esta fonte opera a baixa pressão e possui um gás inerte que se ioniza e bombardeia o cátodo que é constituído do metal a ser analisado na solução; esta fonte de luz é denominada "cátodo ôco" (46).

Na espectrofotometria de absorção atômica o elemento é vaporizado e atomizado na chama (47), absorvendo a luz emitida pelo cátodo ôco, sendo que esta quantidade de luz absorvida pelos átomos metálicos presentes na chama será detectada indiretamente por uma fotomultiplicadora que amplia o sinal do feixe atenuado lido num galvanômetro ou dirigido a um registrador.

Como apenas um só elemento específico absorve seu próprio comprimento de onda, tem-se assegurado assim um alto grau de especificidade na EAA (48).

I.4.1. Instrumental

O espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi um aparelho Jarrell-Ash, modelo 82-500.

O aparelho possui um modulador que elimina o ruído proveniente da chama, que é emitido em contínuo e o sinal é amplificado em descontínuo, eliminando com isso várias interferências.

O instrumento tem capacidade para vários passos ópticos e o queimador mais comumente usado é o de consumo total (10, 45).

A resolução das linhas espectrais é feita por um mono-

cromador tipo Ebert com 0,5 m e com 0,2 A na 1ª ordem.

O aparelho é de feixe simples, possuindo seis canais que comportam os cátodos e um registrador onde se faz as leituras.

I.4.2. Queimador

A finalidade do queimador e da chama é a de dissociar rapidamente a amostra e numa área concentrada de tal maneira a fornecer o maior número de átomos no estado fundamental no caminho do feixe de luz (44, 49).

Dentre os vários tipos de queimadores existentes o usado foi o de consumo total (HETCO), no qual os elementos estudados: Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi são muito bem determinados.

Este queimador opera como se fosse um nebulizador pneumático, onde a solução flui através do capilar por causa da pressão diferencial gerada pela ação da alta velocidade do gás de suporte.

O oxidante (ar) entra no queimador com uma pressão de 20 - 35 psi, e a velocidade deste gás causa um vácuo parcial no capilar, aspirando a amostra.

Sob este efeito o capilar leva a solução para dentro do fluxo do oxidante onde a solução é vaporizada em pequenas gotículas.

O combustível entra no queimador envolvendo diretamente o fluxo de gás oxidante, e a velocidade do combustível (hidrogênio é 50 psi) junto à superfície do queimador ajuda na quebra das gotículas.

Vantagens do HETCO

- operação simples
- uso total da amostra no queimador
- os gases se misturam na superfície, portanto a chama não retrocede
- permite o uso de soluções contendo pequena quantidade de sólidos
- fácil manutenção e limpeza
- várias misturas gasosas podem ser queimadas

Desvantagens

- produz ruído eletrônico por causa do espalhamento de luz provocado pelas partículas do solvente
- barulho durante a operação
- razão de aspiração da amostra é função da viscosidade
- geometria da chama é pobre

Neste trabalho este tipo de queimador foi aconselhável porque com a mistura de gases usada consegue-se uma temperatura ideal para a detecção dos elementos analisados e um baixo fundo ⁽⁵⁰⁾. A geometria da chama é contornada, pois, o aparelho possui um sistema de espelhos que possibilita a passagem da luz até cinco vezes através da chama, aumentando assim, consideravelmente, o caminho óptico.

A altura do queimador foi ajustada em todas as experiências deste trabalho para um ótimo de leitura para os elementos estudados.

I.4.3. Gases

Os gases utilizados nestas determinações foram o Hidrogênio (H_2), proveniente de cilindros, e o ar que provinha de um compressor.

O ar proveniente do compressor sofre uma passagem numa coluna de sílica gel para reter vapor d'água e depois é filtrado para reter partículas sólidas ⁽⁵¹⁾.

O fluxo dos gases foi ajustado para permitir uma melhor leitura e sensibilidade para os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi quando queimados no espectrofotômetro de absorção atômica (EFAA).

I.4.4. Chama

O papel da chama na EAA é prover um sistema para converter a amostra em átomos livres. Ela é relativamente estável e produz pouco ruído eletrônico.

Existe uma complexa série de reações que devem ocorrer em uma determinada ordem e em rápida sequência para produzir átomos livres a partir da solução de análise.

Neste trabalho foi usada uma chama de H_2 -ar que dá uma temperatura satisfatória para a determinação dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, sendo que o uso de ar comprimido em substituição ao oxigênio puro diminui o custo da análise (43).

A chama de H_2 é relativamente transparente e, portanto, conveniente, e muito usada para a determinação de vários metais.

A radiação de fundo dessa chama é muito fraca, com exceção das bandas do OH, que são relativamente fortes.

A maior vantagem da chama de hidrogênio aparentemente recai na relação sinal-ruído para alguns elementos devido a baixa intensidade de fundo. Estudos de absorção atômica têm mostrado que a chama H_2 -ar é mais eficiente na produção de átomos livres para alguns elementos (52).

Ao considerarmos a chama, podemos incluir o solvente porque ele influi nas condições de combustão e de radiação (53).

Atualmente há um grande interesse no uso do solvente orgânico na absorção atômica, porque além de poder ser usado para separar e concentrar o material a ser analisado aumenta a sensibilidade da medida.

Vários estudos (54) foram feitos a este respeito com solventes orgânicos solúveis e insolúveis em água e em chamas de diferentes composições (55).

Em geral, estes solventes, quando adicionados à solução aquosa, ou quando na queima da FO contendo o íon metálico aumentam a absorção do elemento.

Este aumento de sensibilidade na medida depende de vários fatores, tais como: menor viscosidade e tensão superficial, aumentando com isso o fluxo da amostra e subsequentemente um aumento na concentração de átomos na chama (56); calor de vaporização e calor de combustão do solvente usado, sendo que o calor de vaporização do solvente orgânico é muito menor do que o da água, facilitando a dissociação em meios orgânicos (33); a porção da chama que absorve e o tipo de atomizador também influem na sensibilidade das medidas (57, 58).

Em decorrência destes fatores causados pela presença do

solvente orgânico na solução atomizada tem-se um aumento da aspiração da amostra e de sua nebulização, maior rapidez na evaporação da solução, diminuição do abaixamento da temperatura da chama e maior formação de átomos na chama (59 a 61).

Relacionado com os gases, chama e solvente, vamos encontrar a existência das bandas do radical OH na chama, que possui extensa estrutura, sendo que a mais intensa recai no comprimento de onda 3063,7 A (62).

A interferência espectral dessa banda ocorre geralmente em chamas de hidrogênio, como no nosso trabalho, sendo que o efeito da radiação de fundo da chama, proveniente do OH é corrigido através do branco (51, 59).

Este tipo de chama é bastante sensível e fácil de se trabalhar, possuindo uma temperatura ideal e suficiente para atomizar os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, estudados neste trabalho, sem que haja interferência durante a queima da FO.

CAPÍTULO II

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SAIS DE URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES. DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

II.1. GENERALIDADES

Dando continuidade aos estudos já realizados na Divisão de Engenharia Química (DEQ) para a determinação de microquantidades de impurezas presentes no DUA, com extração com amina em meio clorídrico, introduzimos neste trabalho a extração com amina em meio iodídrico.

Devemos levar em conta também a vantagem que uma extração com aminas tem em comparação com métodos já em uso por outros pesquisadores, tal como, a extração feita com TBP onde se faz preferencialmente a extração da matriz.

Quando usamos amina isso não acontece, pois, podemos extrair somente os elementos traços e concentrá-los em um pequeno volume de F0, aproveitando-se com vantagem o aumento causado na sensibilidade das determinações dos elementos traços constituintes desta F0 quando ela é queimada no espectrofotômetro de absorção atômica.

Foi utilizado um único tipo de amina de cadeia longa, a TOA, diluída em benzeno (5% v/v) ⁽⁶³⁾, sendo que este solvente também é bem aceito quando se faz a queima da F0 no EFAA.

A amina não sofreu tratamento antes de seu uso e também não foi protonada, pois, foi verificado aqui que para os elementos estudados tanto faz usar a amina previamente protonada ou não, para que a extração seja eficiente.

O benzeno foi preferido como diluente para a amina por ser um solvente inerte, ter baixo ponto de ebulição e por sua eficiência, tanto na extração, não apresentando a formação de uma terceira fase, como na queima, onde aumenta a sensibilidade das leituras no EFAA.

Sabe-se que o U possui um espectro muito rico, interferindo na análise dos outros elementos, quando determinados por EAA. Isto também acontece em outros métodos de análise instrumental, tais como, na colorimetria e espectrografia de emissão. Por isso, tivemos que separá-lo para poder determinar as microimpurezas nele presentes.

Ainda mais, a presença de U na solução a ser atomizada deve ser forçosamente evitada, pois forma óxidos na chama, interferindo na absorção dos elementos.

A determinação dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi estudados nesta monografia, foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, método de comprovada sensibilidade e especificidade, que procuramos explorar nas determinações daqueles elementos (11, 64 a 66).

II.2. ESTUDOS EXPERIMENTAIS

II.2.1. Extração

Abrão⁽⁹⁾ comprovou que a extração dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, pela TOA-benzeno é excelente em meio HCl abaixo de 1M; repetiu-se as experiências de extração com TOA-benzeno em meio HCl 0,4 M KI (100 mg) comprovando-se que a extração no sistema iodeto também era quantitativa, sem a presença de U.

Sabendo-se que as extrações nos dois sistemas eram quantitativas na ausência de U e que na sua presença o sistema cloreto era ineficiente e diminuía a extração dos elementos traços pela TOA-benzeno por causa da elevada concentração do íon cloreto, introduziu-se então a adição de pequenas quantidades de KI tornando a extração dos elementos mais eficiente quando na presença de grande quantidade de U (15 g).

Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi são bem extraídos pela amina numa faixa de concentração em HCl de 0,2 a 0,5 M, daí ser fixada para este trabalho uma concentração de 0,4 M em HCl mais a adição de 100 mg de KI /15 g U, para se efetuar a extração, já que o U é pouco extraído nestas condições.

A pequena quantidade de cloreto de urânio extraído pela amina é lavada com uma solução (3 ml) 0,4 M em HCl-KI por duas vezes,

esta lavagem é suficiente para reextrair todo o U da fase orgânica (teste do U com ferrocianeto).

As experiências foram efetuadas agitando-se 3 ml da FO com 50 ml da FA, mantendo-se em todas as experiências uma relação entre as fases O/A de 1:17 por causa da grande massa de U que se utiliza para se poder determinar os elementos aqui considerados.

O tempo de equilíbrio químico da extração com aminas no meio HCl-KI é atingido rapidamente. Por isso o tempo de agitação de um minuto foi utilizado⁽⁹⁾.

II.2.2. Curvas de Calibração

Foram feitas curvas de calibração (Fig. I a VI) para determinação dos seis elementos na FO, e as leituras foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica.

Uma chama de H₂-ar serviu para vaporizar e atomizar os elementos da solução de análise.

Inicialmente foi feita uma extração dos seis elementos com TOA-benzeno⁽⁶⁷⁾ em meio clorídrico 0,4 M sem U e a FO resultante foi levada à queima no absorção atômica. Com os resultados obtidos desta queima construiu-se as curvas vistas nas Figs. I a VI, sabendo-se que a extração era quantitativa⁽⁹⁾.

Em seguida, foi repetida outra extração com TOA-benzeno em meio HCl 0,4 M-KI (100 mg), sem U, e a FO foi determinada por absorção atômica, resultando as curvas HCl-KI vistas nas Figs. I a VI, que coincidiram com as curvas HCl 0,4 M, daí comprovando-se que a extração com iodeto também ser quantitativa.

Depois destas experiências sabia-se que o iodeto torna va a extração dos seis elementos com TOA-benzeno quantitativa, em se guida procurou-se determinar qual a influência que o iodeto tinha nas extrações dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, pb e Bi, quando na presença de urânio.

Repetiram-se as extrações com amina e foram obtidos re

sultados com os quais se traçaram as curvas UO_2Cl_2-HCl e $UO_2Cl_2-HCl-KI$ que são vistas nas Fig. I a VI, notando-se que o iodeto melhora sensivelmente a extração daqueles elementos quando na presença de U. Além disso todos os pontos foram reprodutíveis.

Em todas as experiências em que se usou a matriz U foi utilizado o sal DUA, proveniente da usina piloto de purificação de U em funcionamento no IEA, e que foi tratado com HCl até dissolução total e levado a uma concentração final de 0,4 M em HCl, estando a concentração de cloreto ao redor de 4 M.

Fez-se uma série de extrações com e sem matriz de U onde se adicionou um elemento de cada vez e outras com todos os elementos em conjunto, com isso pôde-se provar que um elemento não interfere na extração do outro e nem na sua determinação, pois, os resultados obtidos eram concordantes.

Outra série de experiências foi realizada com adição dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, em uma solução de cloreto de urânio e extraídos com TOA-benzeno; na FA resultante foi adicionado KI e reextraíu-se com amina.

Com esta experiência verificou-se que no sistema clorídrico os elementos não eram extraídos totalmente e ao se adicionar KI na FA tornava-se quantitativa a extração dos seis elementos. Isto ocorreu predominantemente com o Pb, Bi, e Ag.

II.2.3. Experiência com TBP

Procurou-se experimentar um método já descrito para extração de U com TBP (6), para isso, dissolveu-se o DUA em HCl, e em alíquotas dessa solução que continham u'a massa de 15 g em U foram adicionados os padrões de Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, em seguida foi efetuada a extração com TBP 35%-varsol.

A FA resultante dessa extração sofreu um acerto da sua acidez e adição de KI, logo em seguida foi realizada uma nova extração com TOA-benzeno, a FO dessa extração foi levada para o aparelho de absorção atômica. Porém dos seis elementos adicionados só foram determi

nados Cd, Pb e Bi.

Admitiu-se que o meio sendo clorídrico poderia ter havido a formação de precipitados de cloretos de certos elementos, principalmente de Ag e Hg, e posterior arraste ou então uma possível extração pelo TBP.

Foi repetida a experiência com TBP mas em meio nítrico acima de 4 M em HNO_3 .

O DUA foi dissolvido com ácido nítrico e nas alíquotas de nitrato de urânio foram adicionados os padrões dos elementos em estudo.

Após a extração com TBP a FA resultante foi evaporada e recolhida com HCl 0,4 M com adição de KI e elevada a um volume de 50 ml, fazendo-se em seguida a extração com 3 ml de amina.

A FO foi levada à queima no aparelho de absorção atômica e os elementos Cd, Pb, Bi e Ag puderam ser determinados, mas Hg e Au não puderam ser detectados.

Com esta série de experiências podemos demonstrar a vantagem que a amina possui sobre o TBP. Além de a TOA extrair os elementos traços, concentrá-los em pequenos volumes e permitir a queima direta da FO, também pode dissolver precipitados, tais como os cloretos de prata, chumbo e mercúrio, facilitando a extração e determinação daqueles elementos.

II.2.4. Determinação dos Elementos por EAA

As FO reunidas em um volume de 10 ml eram queimadas em uma chama de H_2 -ar, que é bastante transparente para os comprimentos de onda dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, que foram extraídos em três estágios da matriz de U.

A TOA-benzeno é muito bem vaporizada e queimada nesta chama, não diminuindo a sensibilidade das medidas e a viscosidade da solução não prejudica o fluxo da solução quando aspirada no queimador.

O aquecimento das lâmpadas foi feito em tempo constante (15 minutos) antes de se efetuar as leituras.

Todas as curvas foram zeradas com um branco e os pontos foram reprodutíveis.

A FO contendo iodeto não sofre interferência quando levada à chama, concordando com as leituras feitas quando se queimava a amina sô em meio HCl.

A mistura dos gases e altura do queimador foi convenientemente ajustado para se obter um ótimo de leitura para cada elemento analisado.

Utilizando o mesmo queimador de consumo total, foram feitas queimas experimentando-se u'a mistura de acetileno-ar e verificou-se que esta chama diminuía a sensibilidade de leitura para todos os elementos estudados.

Trabalhou-se com ar vindo diretamente de um compressor, passando por uma secagem prévia em sílica gel.

Mavrodineanu (51) recomenda quando se usa compressor, usar filtro para partículas sólidas, o que também foi verificado por nós, por causa das partículas de óleo e poeira que se origina na linha de ar comprimido.

O sistema de exaustão foi por nós modificado e ajustado com um prolongamento da coifa isolando a chama e seus vapores. Com isso se obteve uma maior estabilidade da chama e proteção do operador contra os vapores da solução queimada com metais pesados.

Tentou-se o uso de um capilar de polietileno para levar a amostra ao queimador, facilitando a operação dando-lhe maior rapidez. O uso deste capilar não serviu para nosso trabalho por causa da viscosidade da solução empregada que provocava uma diminuição nas determinações dos elementos no EFAA isto ocorreu devido ao maior caminho que a solução percorria.

Este capilar deve ser usado quando se trabalha com soluções de baixa viscosidade, acarretando neste caso um aumento da população dos átomos do elemento na chama.

Foi efetuada uma série de experiências para se comprovar que os elementos não interferiam entre si durante a extração com amina e na determinação por absorção atômica, queimando-se a FO diretamente.

Para isso aproveitaram-se as experiências já feitas isoladamente com os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi que foram extraídos e determinados.

Em outra série de experiências foram feitas adições destes elementos em conjunto em uma mesma solução e sua respectiva extração e determinação por absorção atômica.

Os resultados desta última série de adições conjuntas, foram idênticos aos encontrados quando comparados com as adições isoladas de cada elemento.

Concluiu-se que não houve interferência de um elemento sobre o outro, tanto na extração com TOA-benzeno como quando na determinação da FO por absorção atômica.

Esta possibilidade de extrair e determinar os elementos em uma mesma solução sem que um interfira sobre a extração e determinação dos outros torna a técnica de extração com amina em meio HCl-KI muito útil podendo-se extrair os microconstituintes do U, concentrando-os em pequenos volumes e aumentando a sensibilidade das leituras quando se faz a queima da FO.

II.2.5. Reagentes e Padrões

Cloreto de urânio - as soluções foram preparadas a partir do sal DUA de pureza nuclear, por adição de HCl controlada até sua completa dissolução, e o urânio foi titulado. Dessa solução foram usados volumes que continham 15 g de urânio.

Amina terciária - tri-n-octilamina (TOA) utilizada é de procedência da Koch-Light Laboratories Ltd., Inglaterra, e não sofreu tratamento prévio. A diluição usada foi de 5% (v/v) ⁽⁶³⁾ em benzeno de qualidade P.A..

Benzeno - foi utilizado sem tratamento prévio é de origem Baker, P.A..

Iodeto de potássio (KI) - reagente Merck, P.A., solução aquosa contendo 500 g/l.

Ácido clorídrico (HCL) - Baker, P.A., não sofreu purificação prévia.

Padrões de Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi foram todos de origem Johnson Mathey Chemicals Ltd., Inglaterra.

II.3. CÁDMIO

O sal diuranato de sódio usado como matéria prima na unidade piloto de purificação de urânio na DEQ, possui ao redor de 70 ppm Cd/U.

É necessário ter um controle da purificação do U porque o elemento Cd prejudica a economia neutrônica, interferindo seriamente no processo de fissão.

II.3.1. Característica da Extração

As extrações de Cd foram realizadas em dois sistemas, UO_2Cl_2 -HCl-TOA e UO_2Cl_2 -HCl-KI-TOA, dada a facilidade deste elemento formar complexos com cloreto ou iodeto⁽⁶⁸⁾ sendo que Abrão⁽⁹⁾ já verificara que Cd é bem extraído em meio HCl 0,05 a 4M.

Para se efetuarem as experiências de extração de Cd, foram usadas soluções de urânio provenientes da dissolução do DUA, mantendo-se u'a massa em U constante (15 g) e com uma acidez escolhida 0,4M em ácido clorídrico.

Quando se usou o sistema iodeto foi feita a adição de 0,2 ml de uma solução de KI (500 g/l), num total de 100 mg KI/15g U.

A temperatura de trabalho foi a ambiente e a relação entre as fases (O/A) foi constante 3:50, respectivamente, e o tempo de agitação do funil de separação foi de um minuto, o suficiente para que o equilíbrio fôsse atingido.

Verificamos nestas experiências, como podemos ver pela Figura I, o comportamento do íon complexo de Cd como cloro complexo e como iodocomplexo na extração com TOA-benzeno. Verificou-se também a influência da matriz U na extração.

Este procedimento foi adotado para todos os outros ele

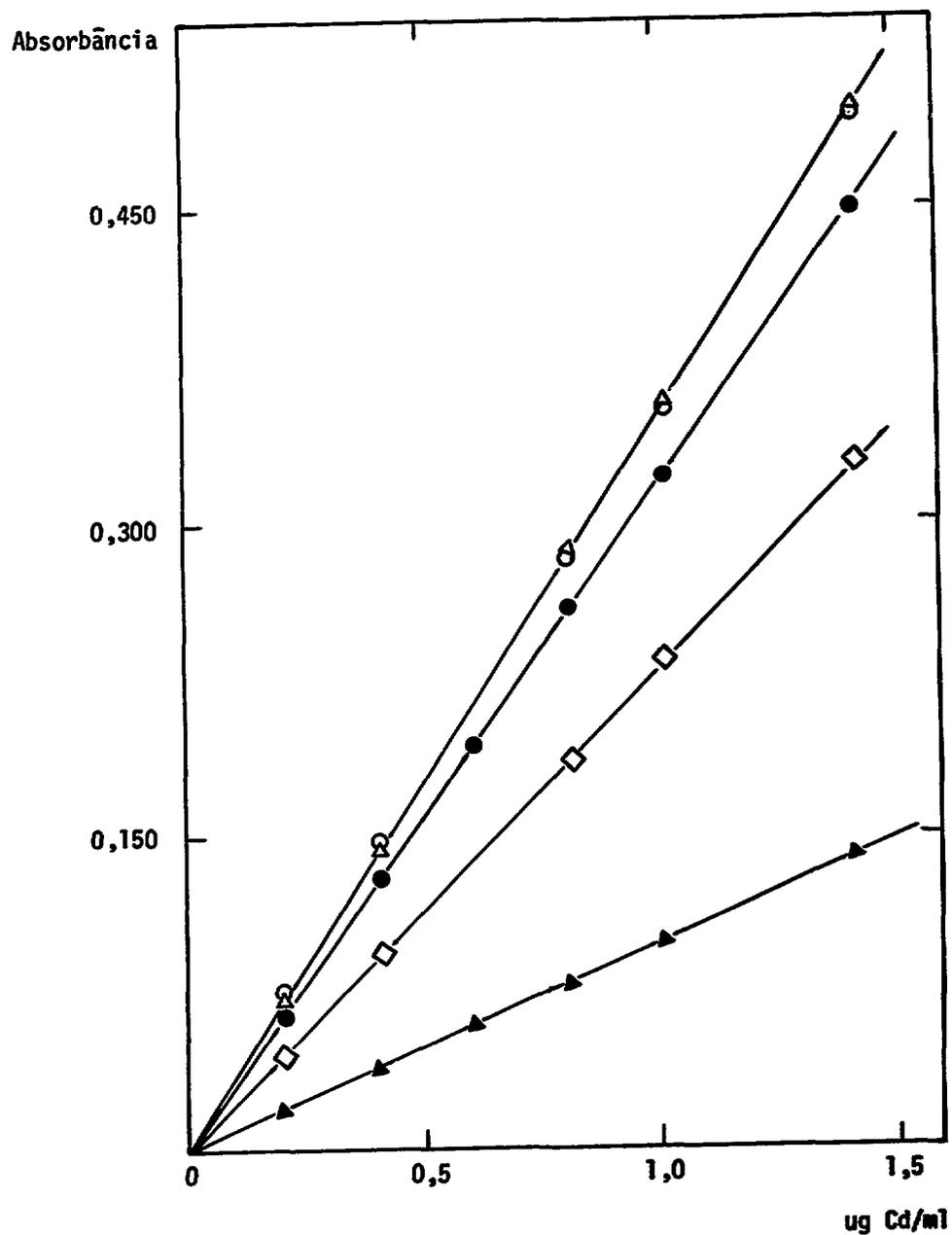


FIGURA I - Curva de calibração para determinação de Cádmiu. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração de Cd em :

- | | |
|--|---|
| △ HCl 0,4 M | ● UO ₂ Cl ₂ -HCl-KI |
| ○ HCl-KI | □ solução aquosa-Cd sem extração. |
| ▲ UO ₂ Cl ₂ -HCl chama ar-H ₂ | |

mentos estudados neste trabalho.

II.3.2. Determinação de Cd em Urânio

Estudo da extração nos sistemas HCl-TOA-benzeno e HCl-KI-TOA-benzeno e determinação direta da FO na espectrofotometria de absorção atômica.

Sabe-se por estudos anteriores de outros autores que o Cd é um elemento bem determinado por EAA^(59, 60, 69, 70).

Experiências preliminares de extração de cloreto de Cd em solução de cloreto de urânio em HCl diluído mostraram que a eficiência da extração do Cd era bem inferior àquela na ausência de U. Para tornar quantitativa a separação do Cd em cloreto de urânio foi tentada aqui a extração de Cd no sistema UO_2Cl_2 -HCl-KI-TOA-benzeno.

II.3.3. Sistema HCl

O DUA é dissolvido em HCl e a solução de cloreto de urânio é levada a um volume final de um litro, com uma acidez 0,4 M em HCl. Dessa solução tira-se alíquotas que contenham 15 g de U, e que são levadas a um volume final para extração de 50 ml (FA).

Esta solução é transferida para um funil de separação onde é realizada a extração dos elementos traços, com 3 x 3 ml TOA-benzeno em três estágios de um minuto cada um.

A amina extrai o clorocomplexo de Cd que é transferido para a FO, esta é lavada duas vezes com HCl 0,4 M volume a volume.

A FO lavada é transferida para um balão volumétrico de 10 ml, através de um papel de filtro previamente embebido em benzeno.

Após a última extração o papel de filtro sofre uma lavagem com benzeno e completa-se o volume da FO que é homogeneizada e levada à queima no EFAA.

Em todas as experiências foram feitos brancos, preparando-se uma extração com TOA-benzeno dos reagentes usados menos o U, obedecendo-se as mesmas condições de trabalho; neste caso não há necessidade da lavagem da FO.

A curva padrão de Cd foi feita obedecendo-se a mesma técnica, onde nas alíquotas de cloreto de urânio foram adicionados padrão de Cd e extraídos pela TOA-benzeno.

O branco neste caso é a FO proveniente da extração com amina de uma solução de cloreto de urânio, sem adição padrão.

Esta experiência no sistema HCl 0,4 M também foi realizada com adições padrões sem a presença de U para se poder comprovar a extração do elemento e a interferência da matriz.

A Figura I indica e compara as curvas de calibração no sistema HCl 0,4 M com e sem a presença de U.

II.3.4. Sistema HCl-KI

Para o sistema iodeto usou-se da mesma solução original de cloreto de urânio 0,4 M em HCl fazendo-se apenas a adição de KI.

Nas alíquotas que continham 15 g em U foram adicionadas 0,2 ml de uma solução de KI (500 g/l), fazendo-se depois a extração dos elementos traços pela TOA-benzeno. Os iodo-complexos de cádmio são transferidos para a fase orgânica.

São feitos três estágios de extração de um minuto. As FO são reunidas e lavadas com HCl 0,4 M - KI por duas vezes e transferidos para um balão de 10 ml através de papel de filtro embebido em benzeno e completado o volume.

São feitos brancos onde se faz extração com TOA-benzeno da solução dos reagentes sem a presença de U.

A curva padrão foi feita da mesma maneira, porém nas alíquotas de cloreto de urânio foram adicionados, além do KI, solução padrão de Cd. O branco nesta curva de calibração foi feito com extração da solução de UO_2Cl_2 -HCl-KI-TOA-benzeno sem adição do padrão de Cd.

Repetiu-se a experiência sem a presença de U, e podemos constatar através da Figura I a influência da matriz na extração do elemento Cd, com e sem a presença de U, para o sistema iodeto.

Através dos resultados obtidos e por intermédio da Figura I podemos verificar a importância do sistema iodeto na extração do

elemento Cd quando na presença de grande quantidade de U, que interfere na extração daquele elemento.

II.3.5. Conclusão

Nossas experiências demonstraram que a extração do iodo de Cd é eficiente, em baixas concentrações de ácido, superando a extração do Cd como cloreto, quando na presença da matriz U.

A determinação de Cd por EAA é excelente na FO, levando a vantagem do aumento da sensibilidade das leituras quando se queima a FO diretamente.

II.3.6. Recomendação do Método

Recomenda-se este método para extração e determinação do elemento Cd, quando na presença de urânio, sendo que o sistema HCl-KI é excelente, tanto na extração como na determinação quando a FO é queimada no EAA, obtendo-se boa reprodutibilidade e sensibilidade nas leituras.

Para os outros elementos em estudo neste trabalho procederemos da mesma maneira usada para extrair e determinar o Cádmiu.

II.4. PRATA

Tal como o Cd, a prata ocorre nos concentrados de urânio a serem purificados e transformados em produtos de pureza nuclear, podendo interferir nos combustíveis nucleares, daí ser seu controle rigoroso.

II.4.1. Característica da Extração

Quando se procura extrair Ag que aparece como impureza microconstituente do DUA usando-se o sistema HCl-TOA-benzeno, encontra-se grande dificuldade e interferência na extração causada pelo aumento da concentração de cloreto que não pode ser evitada ao se dissolver o DUA com HCl.

A Figura II demonstra bem que o sistema clorídrico não

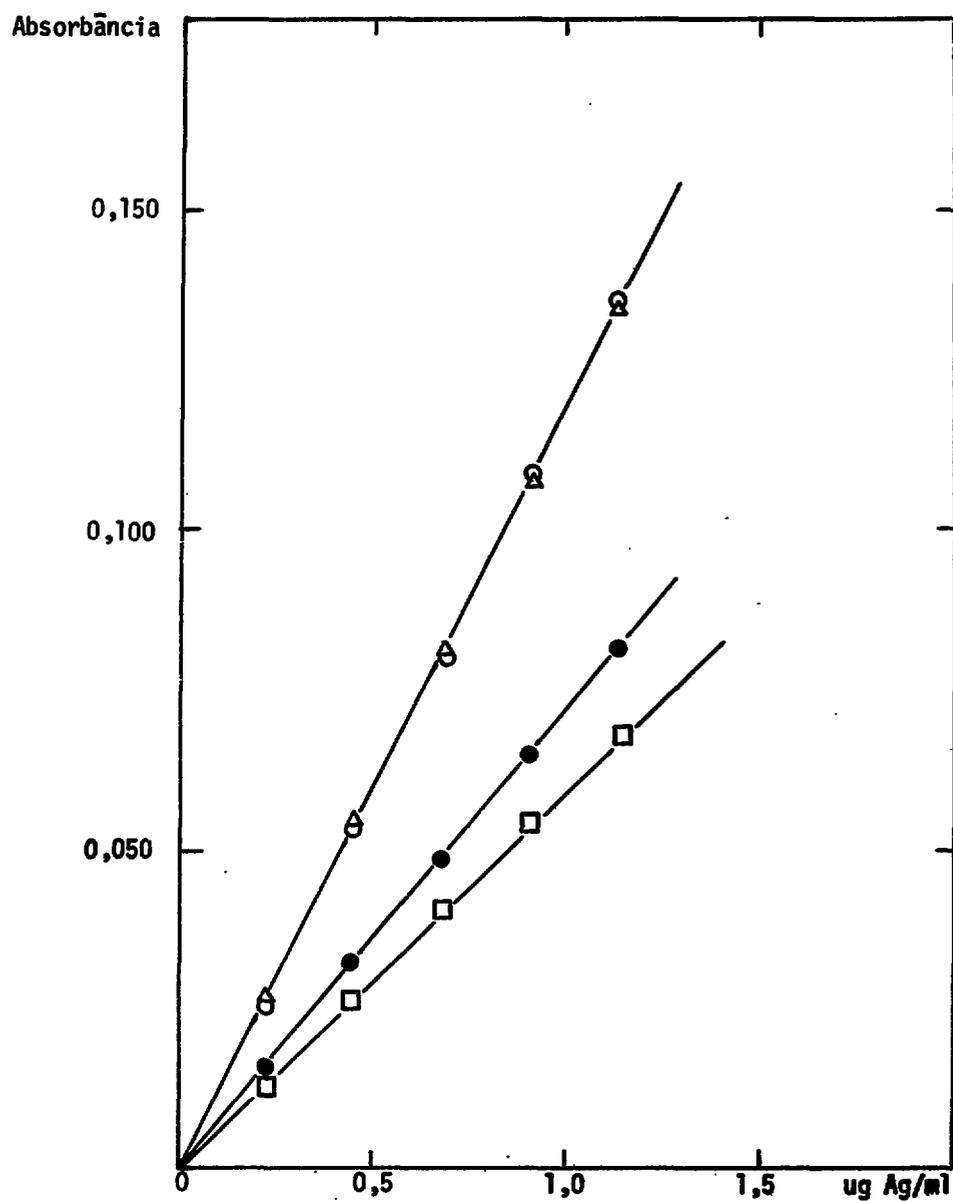


FIGURA II - Curva de calibração para determinação de Ag. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração da Ag em:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| △ HCl 0,4 M | ▲ UO ₂ Cl ₂ -HCl |
| ○ HCl-KI | ● UO ₂ Cl ₂ -HCl-vI |
| □ solução aquosa Ag, sem extração | |
| | chama ar-H ₂ |

funciona na presença de grande massa de U, pois, não se consegue construir uma curva de calibração de Ag nesse meio.

Já que a TOA-benzeno não extrai o clorocomplexo de Ag, procuramos introduzir o sistema iodeto, o qual fizemos com a adição de 100 mg de KI/15 g U, para contornar o efeito da grande massa de U e da concentração de cloreto presente.

O iodocomplexo de Ag é muito bem extraído desta solução de urânio proveniente da dissolução do DUA, contornando desta forma a extração e determinação da Ag, como se pode ver através da Figura II.

No sistema HCl-KI a separação das fases é muito boa, não se notando emulsão, e permite uma boa transferência da Ag para a FO.

II.4.2. Determinação de Ag em Urânio

Prata é muito bem determinada por EAA, como podemos verificar em vários trabalhos já publicados (71 a 79).

Foi feita separação de Ag de uma solução de cloreto de urânio, em experiências que continha o sal DUA dissolvido em HCl 0,4 M, mantendo-se u'a massa de U de 15 g.

Quando na presença de KI a extração era boa, porém, quando não se adicionava KI a extração era pobre ou mesmo não se verificava.

Na determinação da Ag⁽⁷⁸⁾ existem poucos interferentes, que não aparecem no nosso trabalho, e a Figura II demonstra muito bem a vantagem de se queimar a FO em relação à queima da FA.

Procedeu-se da mesma maneira que para o elemento cádmio, sendo que o comprimento de onda usado para Ag foi 3 280,7 Å .

II.4.3. Conclusão

O sistema HCl-KI é sensivelmente melhor na extração da Ag quando na presença de grande massa de U.

Não se deve temer perda de Ag por precipitação de clo

reto ou iodeto, porque a amina consegue dissolvê-los e transferir os complexos para a FO.

A Ag é muito bem determinada por EAA e a queima da FO aumenta a sensibilidade das medidas.

II.5. OURO

Neste trabalho verificamos o excelente comportamento da extração e determinação do Au, tanto no sistema clorídrico como no iodídrico, por aminas de alto peso molecular, bem como estudamos o comportamento da extração na presença de urânio.

II.5.1. Características da Extração

As experiências seguiram o esquema usado para o elemento Cd, trabalhando-se em dois sistemas, HCl e HCl-KI, conforme mostra a Figura III, demonstrando que o Au é bem extraído pela TOA-benzeno em uma concentração 0,4 M em HCl.

A presença de U não interfere na extração deste elemento pela amina como pode-se ver através da Figura III.

II.5.2. Determinação de Au em Urânio

Durante as medidas das FO que continham os cloro-complexo e o iodocomplexo de ouro não se verificou nenhuma irregularidade, obtendo-se boa sensibilidade e reprodutibilidade.

A separação do Au das soluções de cloreto de urânio foram efetuadas como a recomendada para o elemento Cd, e a Figura III demonstra que os dois sistemas funcionam igualmente na extração do Au, com ou sem cloreto de urânio presente.

O comprimento de onda usado nas determinações de Au foi o 243 Å.

II.5.3. Conclusão

Au é bem extraído de soluções de cloreto de urânio, nos

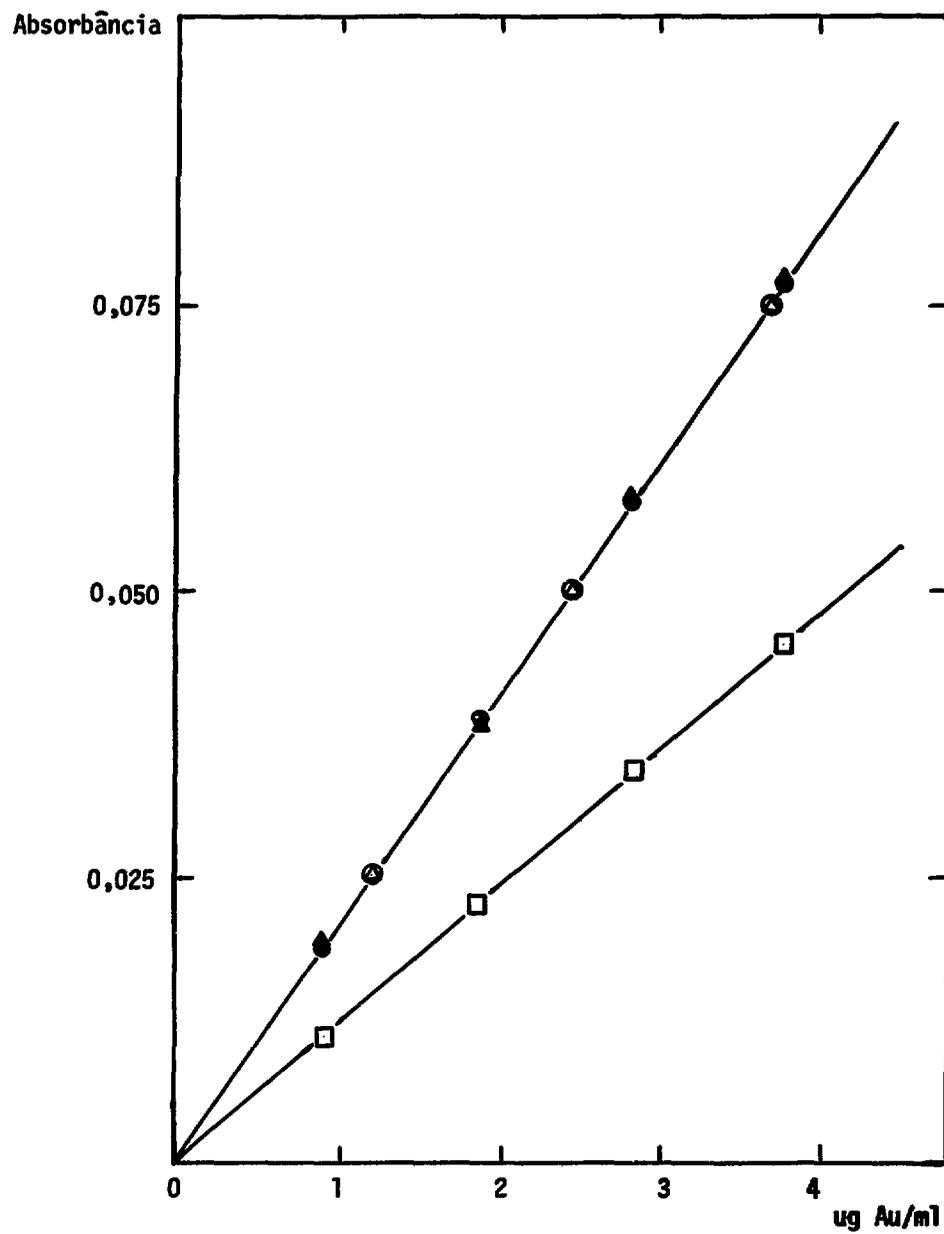


FIGURA III - Curva de calibração para determinação de Au. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração de Au em :

- | | |
|-----------------------------------|----------------------|
| ▲ HCl 0,4 M | ▲ UO_2Cl_2 -HCl |
| ○ HCl-KI | ● UO_2Cl_2 -HCl-KI |
| ◻ solução aquosa Au, sem extração | |
| | chama ar- H_2 |

dois sistemas (HCl e HCl-KI) por TOA-benzeno.

Hã boa sensibilidade e reprodutibilidade nas determinações do Au por absorção atômica.

Como pode ser observado pelas curvas da Figura III ficou evidenciado que a sensibilidade para o ouro na queima direta da fase orgânica é maior que na queima da solução aquosa.

II.6. MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento difícil de ser determinado por absorção atômica, pois seu comprimento de onda mais sensível sofre interferência do ar e dos gases da chama. Sua determinação tem interesse, pois sua presença no DUA pode causar problemas quando o U for usado como combustível nuclear.

II.6.1. Característica da Extração

Abrão ⁽⁹⁾ estudou a extração do Hg em baixas concentrações de HCl e verificou que ele é bem extraído.

As extrações foram feitas como recomendado para o Cd, com 15 g de U e dois sistemas foram explorados, HCl e HCl-KI.

Nas extrações de Hg pela TOA-benzeno não houve emulsão das fases, e as fases orgânicas que continham o iodeto estavam levemente amareladas, sendo isto normal.

II.6.2. Determinação de Hg em Urânio

Seguiu-se o esquema usado para a determinação de Cd.

A linha utilizada para as medidas foi a $2\ 536,5\ \text{Å}$, que não é a mais sensível, porém, e a melhor para se trabalhar, não sofrendo a influência do ar e dos gases da chama que absorvem fortemente em baixos comprimentos de onda, onde está localizada a linha mais sensível para o Hg.

A Figura IV mostra a vantagem que o sistema iodeto leva sobre o cloreto na extração do Hg pela TOA-benzeno.

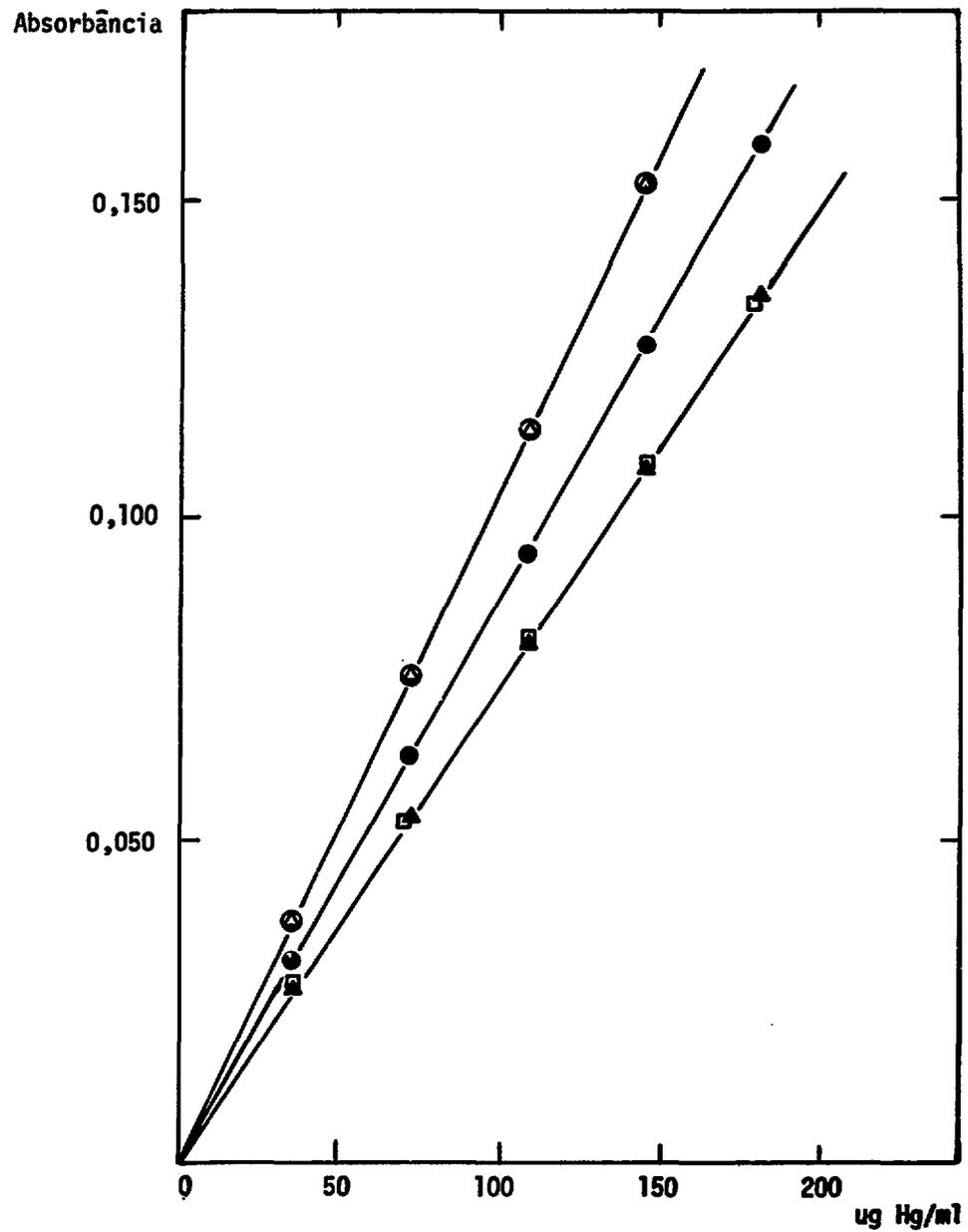


FIGURA IV - Curva de calibração para determinação de Hg. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração de Hg em:

- | | |
|---|--|
| \triangle HCl 0,4 M | \blacktriangle UO_2Cl_2 -HCl |
| \circ HCl-KI | \bullet UO_2Cl_2 -HCl-KI |
| \square solução aquosa Hg, sem extração | |
| chama ar- H_2 | |

Durante as determinações o aparelho se manteve estável e houve reprodutibilidade nas medidas, não se notando nenhuma dificuldade nas determinações.

II.6.3. Conclusão

O iodocomplexo de mercúrio é muito bem transferido para a fase orgânica TOA-benzeno, que ao ser queimada aumenta a sensibilidade para o Hg quando comparada com queima da solução aquosa (Figura IV). A extração do Hg no sistema HCl-KI-UO₂Cl₂-TOA-benzeno é quantitativa.

II.7. CHUMBO

Há interesse em determinar este elemento pois ele aparece nas famílias naturais do urânio, tório, também estando presente na monazita, e em processos nucleares.

II.7.1. Característica da Extração

Abrão (9) verificou que a extração do Pb de uma matriz de tório era melhorada quando se adicionava KI.

O procedimento usado foi extração do Pb pela TOA-benzeno em dois sistemas, HCl e HCl-KI, como o recomendado para o elemento Cd.

Através da Figura V podemos ver que o sistema iodeto é consideravelmente melhor que o cloreto para extrair o Pb, porém, houve uma grande influência da matriz U, mesmo quando se usa iodeto.

A Figura V mostra as diversas curvas de calibração para o Pb. Analisando as curvas HCl 0,4 M e HCl 0,4 M - KI, verificamos que a diferença entre as duas é ocasionada pela relação entre as fases O/A que é de 1:17 respectivamente, por causa da grande massa de urânio que se deve usar para se poder detectar os elementos.

Com esta relação entre as fases a extração do Pb no sistema clorídrico cai abruptamente.

Para verificarmos o que sucedia, voltamos a fazer a extração desse elemento com uma relação entre as fases O/A = 1. Feito isso,

constatou-se que as extrações nos dois sistemas, HCl e HCl-KI eram semelhantes e quantitativas para o Pb em três estágios.

II.7.2. Determinação de Pb em Urânio

As experiências com o Pb foram feitas nos sistemas HCl e HCl-KI, com e sem a presença de U, e a extração foi feita pela TOA-benzeno, como o recomendado para o Cd.

A linha utilizada para se determinar o Pb foi a $2833,1\text{Å}$, que apesar de não ser a mais sensível não está sujeita à influência do fluxo dos gases e dos produtos da combustão do solvente, como ocorre com o comprimento de onda 2170Å que é o mais sensível para o Pb.

A Figura V mostra o conjunto de curvas de calibração para o Pb, que foram feitas de acordo com a técnica usada e recomendada para o Cd.

As determinações foram boas e reproduzíveis com o tipo de chama usada, não se notando nenhuma interferência.

II.7.3. Conclusão

Quando na presença de urânio o sistema iodeto leva uma vantagem muito grande sobre o sistema cloreto na extração do Pb pela TOA-benzeno, como podemos concluir através da Figura V, ao compararmos as curvas $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ e $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-HCl-KI}$.

Quando as extrações são feitas na ausência de U, podemos verificar a grande vantagem em se usar iodeto quando é alta a relação das fases O/A, o que não ocorre no sistema cloreto.

Pode-se determinar muito bem o Pb no comprimento de onda $2833,1\text{Å}$, com a vantagem de se evitar as interferências dos produtos da combustão do solvente.

II.8. BISMUTO

Tal como o chumbo, o bismuto também aparece nas famílias naturais do urânio, do tório e em processos nucleares.

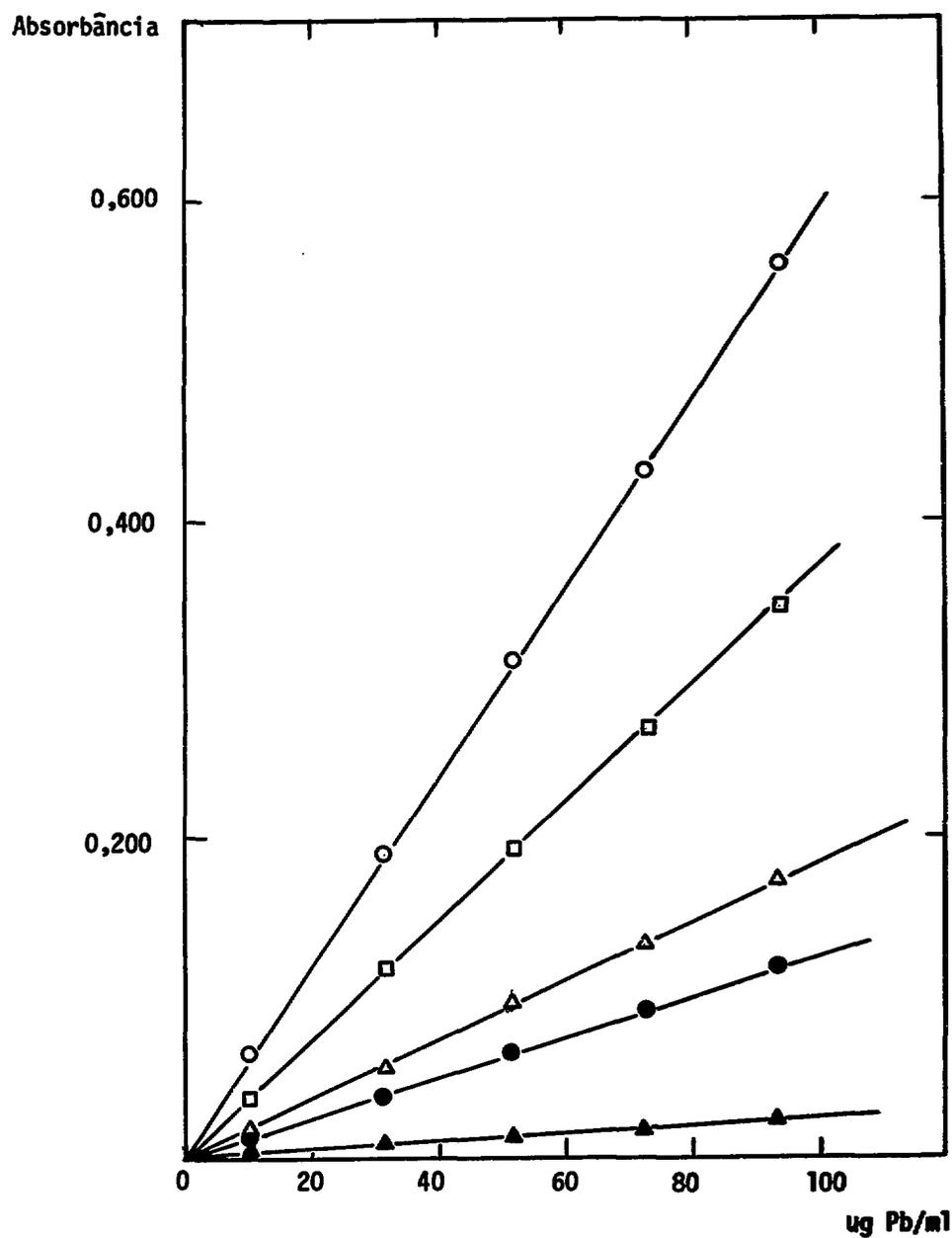


FIGURA V - Curva de calibração para determinação de Pb. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração de Pb em :

- | | |
|-----------------------------------|---|
| △ HCl 0,4 M | △ UO ₂ Cl ₂ -HCl |
| ○ HCl-KI | ● UO ₂ Cl ₂ -HCl-KI |
| □ solução aquosa Pb, sem extração | |
| chama ar-H ₂ | |

II.8.1. Característica da Extração

O Bi foi muito bem extraído quando de suas soluções HCL 0,4 M - KI pela TOA-benzeno.

A extração do Bi se processou como para os outros elementos, seguindo o recomendado para o Cd.

É um elemento muito bem extraído quando na presença de KI, não aparecendo emulsionamento entre as fases. A FO se colore (amarelo laranja) com a presença de iodeto de Bi.

Abrão ⁽⁹⁾ já verificara que o iodeto melhora a extração do Bi quando na presença de tório; isto também acontece quando usamos uma matriz de urânio, como é visto pela Figura VI.

II.8.2. Determinação de Bi em Urânio

A linha usada neste trabalho foi a 3 067,7 Å, que é muito utilizada (59, 77, 80) mas que está sujeita à interferência da absorção do radical OH na chama.

Deve-se tomar cuidado com a forte absorção das bandas OH originárias na chama, e com o acerto do zero do aparelho.

Nas determinações do Bi nos sistemas HCl e HCl-KI, com ou sem a presença de urânio, foram seguidas as recomendações e procedimentos usados para se determinar o Cd.

II.8.3. Conclusão

O sistema iodeto é muito melhor para a extração e de terminação do Bi do que o sistema cloreto, como podemos observar através da Figura VI, quando na presença de grande massa de urânio.

A queima direta da fase orgânica melhora muito a sensibilidade das medidas quando comparada com a fase aquosa.

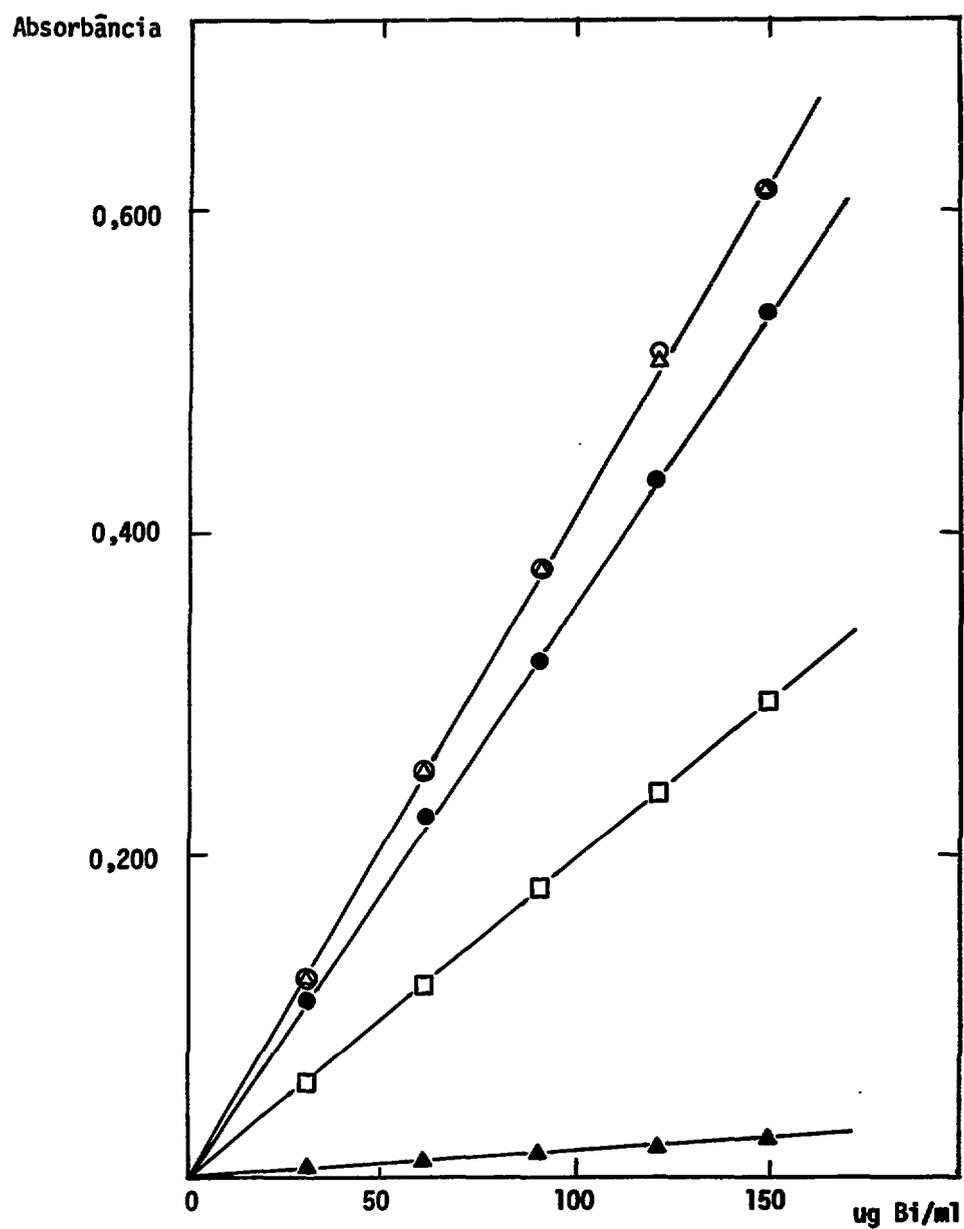


FIGURA VI - Curva de calibração para determinação de Bi. Queima direta da fase orgânica TOA-benzeno.

Extração do Bi em :

- | | |
|-----------------------------------|---|
| △ HCl 0,4 M | ▲ UO ₂ Cl ₂ -HCl |
| ○ HCl-KI | ● UO ₂ Cl ₂ -HCl-KI |
| □ solução aquosa Bi, sem extração | |
| chama ar-H ₂ | |

CAPÍTULO III

SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DOS SEIS ELEMENTOS SIMULTANEAMENTE

III.1. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO CONJUNTA

Quando no início do trabalho se escolheu uma concentração de ácido clorídrico 0,4 M e já se pensava em poder aplicar este método de separação, concentração e determinação para vários elementos que pudessem ser extraídos de soluções de $UO_2Cl_2 - HCl$ 0,4 M.

Depois de várias experiências com vários elementos isoladamente, verificou-se que os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi eram bem extraídos de HCl 0,4 M, na presença de KI, pela TOA-benzeno.

Já com as curvas de calibração para cada elemento e com o conhecimento de como cada um deles se comporta isoladamente na extração pela TOA-benzeno e durante as determinações por absorção atômica, foi iniciada uma série de experiências com os 6 elementos simultaneamente adicionados em uma mesma solução de cloreto de urânio (15 g de U) com uma acidez 0,4 M em HCl, e a adição de 0,2 ml de uma solução de KI (500 g/l).

Nestas alíquotas de cloreto de urânio que continham a massa de 15 g em U e onde foram adicionados os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, reproduzindo os pontos de uma curva padrão para cada um deles, foi feita uma extração com TOA-benzeno em meio HCl-KI.

As diversas fases orgânicas resultantes das extrações que continham os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi foram levadas à queima direta no espectrofotômetro de absorção atômica, para a construção da curva de calibração para cada um desses elementos.

Após as determinações destas FO os resultados obtidos foram comparados com os já anteriormente tabulados para os elementos isoladamente, notando-se que coincidiam entre si.

Da comparação entre os resultados pode-se concluir que os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi não interferem uns sobre os outros durante as extrações com amina e nem durante as determinações por absorção atômica.

Portanto, a extração simultânea dos seis elementos como um grupo pelo sistema HCl-KI-TOA-benzeno vem facilitar a análise e o controle de qualidade do DUA produzido na Divisão de Engenharia Química, diminuindo o custo da análise, tornando o processo rápido, de fácil operação e reprodutível.

III.2. MÉTODO

Dissolve-se o DUA em HCl, controlando-se a adição do ácido para que a solução seja 0,4 M em HCl.

Toma-se uma alíquota dessa solução de cloreto de urânio que contenha 15 g em urânio e eleva-se a um volume de 50 ml.

Adiciona-se 0,2 ml de uma solução de KI (500 g/l) e em seguida efetua-se a extração em um funil de separação com 3 ml de TOA-benzeno em três estágios de um minuto cada.

As fases orgânicas reunidas sofrem uma lavagem com HCl 0,4 M - KI por duas vezes, para eliminar algum urânio extraído.

As fases orgânicas lavadas são reunidas em um balão volumétrico de 10 ml, através de um papel de filtro embebido em benzeno.

Depois de completo o volume com benzeno, a FO é levada diretamente à queima no espectrofotômetro de absorção atômica.

Deve-se regular o aparelho para uma melhor absorção para cada elemento. Altura do queimador, fluxo dos gases, amperagem do cátodo e alta voltagem da fotomultiplicadora devem ser ajustados para cada elemento, reproduzindo-se a regulagem destes parâmetros quando se fez a curva padrão.

O comprimento de onda característico é selecionado e depois de ajustado, espera-se 15 minutos para que o aparelho estabilize para depois queimar a amostra.

O tipo de mistura dos gases usado para as determinações das fa ses orgânicas foi H_2 -ar, que possui uma temperatura ótima para dissoci ar, vaporizar e atomizar os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi.

Deve-se construir curvas padrões para todos os elementos como já foi descrito.

Os resultados das leituras feitas no absorção atômica serão com parados com as curvas padrões, obtendo-se os resultados em ppm do ele mento analisado.

Com este tipo de extração pode-se separar os seis elementos si multaneamente e queimá-los na mesma FO, simplesmente mudando o comprimen to de onda e o cátodo ôco, que são característicos para cada elemento.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO

Neste trabalho foi explorada a hipótese de que a adição de KI contornaria as dificuldades encontradas na extração de certos elementos tais como a prata, que no sistema HCl e na presença de urânio não se consegue extrair com TOA-benzeno, e melhoraria a extração de vários outros, tais como chumbo, mercúrio, ouro, bismuto e cádmio.

De fato, como pudemos verificar, a adição de KI em uma solução de cloreto de urânio melhora em muito a extração dos elementos estudados, quando se usa grande massa de urânio, como é demonstrado através das Figuras de I a VI.

Foi deliberadamente escolhida a tri-n-octilamina, pois ela já é bastante conhecida por atuar muito bem na extração dos elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi e de vários outros elementos em meio clorídrico.

O benzeno foi escolhido dentre vários diluentes por se comportar muito bem, tanto na extração, não apresentando o fenômeno da terceira fase, como na queima das soluções no espectrofotômetro de absorção atômica.

A fase aquosa ficou limitada à presença dos ânions cloreto e iodeto, trabalhando-se com ácido clorídrico em todas as experiências, sendo muito conhecido o poder dos cloretos e iodetos de formarem grande número de complexos aniônicos com vários elementos, o que facilita a extração pela TOA-benzeno.

A grande vantagem em se trabalhar com o sistema HCl-KI é que na extração com TOA-benzeno podemos isolar de uma solução de cloreto de urânio, sem que o urânio seja extraído apreciavelmente, vários elementos numa fase orgânica que poderão ser queimada diretamente no espectrofotômetro de absorção atômica.

Ressaltamos nesta dissertação o conveniente de se usar amina co

mo extrator, tendo ela a vantagem de separar e concentrar vários elementos traços em urânio, em pequenos volumes de fase orgânica que pode ser levada diretamente à queima.

Por outro lado, se usassemos o processo usual de extração com TBP, extraíndo a matriz urânio e deixando os elementos traços numa fase aquosa rica em ácidos e sais, que levada à queima teria pouca sensibilidade e muita interferência nas determinações por espectrofotometria de absorção atômica. Evidenciou-se neste trabalho a enorme vantagem de usar o sistema amina-HCl-KI extraíndo os elementos traços e queimando a FO diretamente, sobre o processo convencional da extração do urânio com TBP, determinando-se as impurezas na FA. A extração com amina permite a separação, concentração e determinação conjunta de um grupo de elementos. O método é rápido e sensível.

Devemos ressaltar que a chama de ar-hidrogênio utilizada no queimador do tipo de consumo total se mostrou muito eficiente nas diversas determinações feitas.

Esta chama é bastante estável e transparente para os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi, facilitando a atomização.

Uma chama de ar-acetileno foi usada em conjunto com este queimador, diminuindo a sensibilidade das medidas dos elementos estudados, por isso foi deixada de lado, preferindo-se trabalhar com a chama de ar-hidrogênio em conjunto com o queimador de consumo total.

Destes estudos resultou um método para determinação analítica de Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi em urânio de elevada pureza, por espectrofotometria de absorção atômica, de fácil execução, assim, se prestando para aplicação de rotina já em uso na DEQ.

Por intermédio, das Figuras de I a VI podemos constatar o aumento da sensibilidade nas determinações dos elementos por absorção atômica quando se queima a fase orgânica amina-benzeno.

Aplicando a técnica aqui descrita foram efetuadas análises nos diversos DUA produzidos pela usina piloto da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

Teste de Reprodutibilidade

Em uma série de dez amostras de cloreto de urânio com uma concentração de 0,4 M em HCl mais KI, contendo cada uma 15 g de U, previamente extraídas as suas impurezas pela TOA-benzeno, foram adicionadas as alíquotas dos diversos padrões dos elementos estudados. Foi feita a extração dos elementos com TOA-benzeno e as FO reunidas foram lavadas com HCl-KI e colocadas em balão volumétrico de 10 ml.

As fases orgânicas foram levadas à queima no espectrofotômetro de absorção atômica. Os resultados desta queima com os seus respectivos desvios ⁽⁸¹⁾ foram tabelados e com os dados obtidos pode-se demonstrar a reprodutibilidade do método ⁽⁸²⁾:

0,67	ppm	Cd/U	±	0,01
1,64	ppm	Ag/U	±	0,06
1,31	ppm	Au/U	±	0,08
191	ppm	Hg/U	±	4
66	ppm	Pb/U	±	8
134	ppm	Bi/U	±	4

No teste aplicado foram usadas quantidades suficientes de padrões dos elementos adicionados nas soluções de cloreto de urânio para ter-se uma boa porcentagem de absorção quando estas soluções eram queimadas no espectrofotômetro de absorção atômica com o intuito de se estudar a reprodutibilidade do método.

Posteriormente, de um mesmo diuranato foram usadas dez amostras para análise de Cd, obtendo-se reprodutibilidade nas determinações:

0,10	ppm	Cd/U	±	0,01
------	-----	------	---	------

Com o método desenvolvido nesta dissertação ficou demonstrado que a determinação conjunta de um grupo de elementos encontrados, como impurezas na concentração de traços em urânio, entre eles Cd, Pb, Ag, Au, Hg, e Bi, é simples, rápida, sensível e reprodutível.

A técnica de extrair os elementos traços preferencialmente deixando o elemento matriz (U) na fase aquosa leva considerável vantagem

sobre o método convencional que extrai a matriz (U) e determina as impu_{rezas} na fase aquosa.

A facilidade de formação de clorocomplexos e iodocomplexos de vários elementos e a facilidade com que são extraídos pelas amins de cadeia longa foi aqui explorada. A interferência do próprio ânion ligante (cloroeto), prejudicando a extração de alguns elementos presentes do urânio foi convenientemente contornada pela adição de pequenas quantidades de iodeto.

A queima da fase orgânica, além de evitar o trabalho e a inconveniência da reextração dos elementos a serem determinados, contribuiu para um aumento de sensibilidade de absorção atômica.

Características dos elementos determinados por absorção atômica em chama H₂-ar em queimador de consumo total (HETCO) - Queima direta da fase orgânica.

ELEMENTO	SISTEMA DE EXTRAÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA USADO (Å)	CORRENTE DO CÁTODO ÓCO (mA)	ALTA VOLTAGEM (v) FOTOMULTIPLICADORA R-106	SENSIBILIDADE (ppm)	
					TEÓRICA (manual) **	PRÁTICA NAS CONDIÇÕES DESSA DISSERTAÇÃO
Cádmio (Cd)	HCl-KI-TOA*benzeno	2288	8	600	0,005	0,02
Prata (Ag)	HCl-KI-TOA-benzeno	3280,7	12	500	0,01	0,1
Ouro (Au)	HCl-KI-TOA-benzeno	2428	9	600	0,1	0,3
Mercúrio (Hg)	HCL-KI-TÔA-benzeno	2536,5	9	600	1	7
Chumbo (Pb)	HCl-KI-TOA-benzeno	2833,1	9	600	0,08	1
Bismuto (Bi)	HCl-KI-TOA-benzeno	3067,7	8	600	0,1	1,5

* TOA- tri-n-octilamina

** Manual do instrumento fornecido pela Jarrel-Ash Co., 1966.

APÊNDICE

As diversas curvas de calibração foram traçadas utilizando - se de uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 9.100 B onde foi feito um programa para se calcular a regressão linear e o coeficiente de correlação dos pontos experimentais das retas, verificando-se a linearidade dos pontos.

Construíram-se as curvas de calibração para os elementos Cd, Ag, Au, Hg, Pb e Bi e suas respectivas equações das retas, onde \underline{X} representa a concentração de Y as absorvâncias, \underline{r} representa o coeficiente de correlação que demonstra a linearidade dos pontos.

Regressão Linear e Coeficiente de Correlação (83)

Este programa calcula a equação da reta que melhor se adapta a um conjunto de pontos dados. A melhor adaptação é determinada pela redução da soma dos quadrados dos desvios dos pontos da reta (mínimos quadrados).

O programa calcula \underline{m} e \underline{b} para a equação:

$$Y = mX + b$$

O programa também calcula o coeficiente de correlação \underline{r} , indicando a qualidade do trabalho realizado.

Nota : $-1 \leq r \leq 1$, onde o sinal correspondente à inclinação \underline{m} . Se $r = 0$, não há nenhuma correlação, e se $r = \pm 1$ há uma perfeita correlação ou um conjunto perfeito.

As equações determinantes são:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$b = \bar{Y} - m\bar{X}$$

onde

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad e \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})(Y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{y})^2}}$$

Equações das Retas

Cádmio

	<u>Com U</u>	<u>Sem U</u>
Cl ⁻	r = 0,9989463 y = 0,10225000X - 0,001390	r = 0,0000600 y = 0,354800X + 0,00232000
I ⁻	r = 0,99920078 y = 0,3202000X + 0,0024600	r = 0,9998995 y = 0,3510500X + 0,0049450

Prata

I ⁻	r = 0,9997856 Y = 0,0757067X - 0,0004285	r = 0,9998828 y = 0,1244907X + 0,0004500
Cl ⁻	r =	r = 0,9999227 y = 0,1254166X - 0,0003000

Ouro

Cl ⁻	r = 0,9999510 y = 0,0160045X - 0,0001906	r = 0,9999510 y = 0,0160045X - 0,0001906
I ⁻	r = 0,9999510 y = 0,0160045X - 0,0001906	r = 0,9999510 y = 0,0160045X - 0,0001906

Mercurio

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- \quad r &= 0,9991435 \\ y &= 0,00075759X - 0,0006960 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9999589 \\ y &= 0,0010747X - 0,0018445 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{I}^- \quad r &= 0,9989536 \\ y &= 0,0008925X - 0,0010953 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9999589 \\ y &= 0,0010747X - 0,0018445 \end{aligned}$$

Chumbo

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- \quad r &= 0,9999507 \\ y &= 0,0002147X + 0,0021037 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9997071 \\ y &= 0,0018471X - 0,0014360 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{I}^- \quad r &= 0,9999023 \\ y &= 0,0012726X - 0,0006325 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9998911 \\ y &= 0,0006009X + 0,0001400 \end{aligned}$$

Bismuto

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- \quad r &= 0,9999854 \\ y &= 0,0015100X + 0,0019351 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9999532 \\ y &= 0,0042817X + 0,0058718 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{I}^- \quad r &= 0,9988878 \\ y &= 0,0034477X + 0,0164348 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= 0,9999315 \\ y &= 0,0042957X - 0,0065704 \end{aligned}$$

REFERÊNCIAS

1. WALKER, C. R., VITA, O. A., GAT-T-1470 (Nov. 1967).
2. BUFFEREAU, M., RABICHET, J., Rept. CEA-R-3870 (1969).
3. HUMPHREY, J.R., ANAL. CHEM. 37, 1604 (1965).
4. SHEPHERD, G.A., JOHNSON, A.J., At. Abs. Newsletter 6, nº5, 114 - (1967).
5. JURSIK, M. L., At. Abs. Newsletter, 6, nº 2, 21 (1967).
6. FLETCHER, W., et al., Report TID 7629 (out. 1961).
7. MIRZA, M. Y., et al., Anal. Chim. Acta 37, 402 (1967).
8. NELSON, A.D., et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 439 (1965).
9. ABRÃO, A., Tese de Doutorado - Inst. de Quim. USP (1971).
10. JARRELL-ASH Newsletter, 11, 1 (1961).
11. WALSH, A., "Advances in Spectroscopy", vol.2, pp1-22, W.H.Thompson, ed. Interscience, N.Y. (1961).
12. MORRISON, G.H., Anal. Chem. 22, 1388 (1950).
13. MARCUS, Y., KERTES, A. S., Ion Exchange and Solvente Extraction of Metal Complexes - Wiley-Interscience, London (1969), 1037 p.
14. MOORE, F. L., Report NAS-NS-3101 (1960).
15. COLEMAN, C. F., et al., Ind.Eng.Chem. 50, 1756 (1958).
16. COLEMAN, C. F., et al., Talanta 9, 297 (1962).
17. BROWN, K.B., CROUSE, D. J., ARNOLD, W. D., USAEC Rept. ORNL-TM-265 (1962).
18. MCDOWELL, W. J., ALLEN, K. A., J.Phys.Chem. 63, 747 (1959).
19. KERTES, A. S., HABOUSHA, Y. E., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1531(1963)
20. BUCHER, J. J., DIAMOND, R. M., J. Phys. Chem. 69, 1565 (1965).
21. DAVIS, M. M., J. Am. Chem. Soc. 84, 3625 (1962).
22. Piepel, N., Chem. Rev. 63, 221 (1963).
23. MAECK, W. J., et al., Anal. Chem. 30, 12, 1902 (1958).
24. IBID., 32, 605 (1960).
25. IBID., 33, 1775 (1961).
26. MOORE, F. L., Rept., AEC-ORNL-1314 (July 17, 1952).
27. IBID., Anal. Chem. 29, 1660 (1957).
28. SATO, T., WATANABE, H., Anal. Chim. Acta 54, 439 (1971).
29. ARNOLD, W. D., CROUSE, D.J., U.S. Atomic Energy Comm. Rept. ORNL - 3030 (1961).

30. BOIRIE, C., Comm. energie atomique (France) Rappt. 1262 (1960).
31. MOORE, F., Anal. Chem. 32, 1075 (1960).
32. HOMER, D. E., COLEMAN, C. F., U.S. Atomic Energy Comm. Rept. ORNL-3051 (1961).
33. KEDER, W. E., SHEPHERD, J. C., WILSON, A. S., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 327 (1960).
34. DE TRENTINIAN, M., CHESNE, A., Rept. CEA-1426 (1960).
35. GOOD, M. L., BRYAN, S. E., J. Am. Chem. Soc. 82, 5636 (1960).
36. DUKE, J. F., STAWPORT, W., Analyst 85, 671 (1960).
37. APPELMAN, E. H., J. Phys. Chem. 65, 325 (1961).
38. ELIEZER, I., Chem. Phys. 42, 3625 (1965).
39. MULLIKEN, R. S., J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952); J. Chem. Phys. 61, 20 (1964).
40. SCHINDEWOLF, U., Progress Report of Feb. 28, p. 23 (1958).
41. TUCK, D. G., DIAMOND, R. M., J. Phys. Chem. 65, 193 (1961).
42. BOYD, G. E., LARSON, Q. V., J. Phys. Chem. 64, 988 (1960).
43. SCHALLIS, J. E., KAHN, H. L., At. Abs. Newsletter 7, n9 4, 75(1968).
44. RUBESKA, I., MOLDAN, B., ANALYST (London) 93, 148 (1968).
45. JARRELL-ASH Newsletter Bull. 82020, pp3 (1961).
46. JONES, W. G., WALSH, A., Spectrochim. Acta 16, 249 (1960).
47. COWLEY, T. G., FASSEL, V. A., KNISELEY, R. N., Spectrochim. Acta 23B, 771 (1968).
48. ELWELL, W. T., GIDLEY, J. A. F., Atomic Absorption Spectrophotometry Marcel Dekker - N. Y. (1969), 138 p.
49. SHIFRIN, N. HELL, A., RAMIREZ-MUNOZ, J., Appl. Spectrosc. 23, 365 (1969).
50. ZACHA, K., WINEFORDNER, J. D., Anal. Chem. 38, 1537 (1966).
51. MAVRODINEANU, R., BOITEAUX, H., Flame Spectroscopy - J. Wiley, N.Y. (1965), 721 p.
52. DEAN, J.A., RAINS, T.C., Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry - Marcel Dekker, N. Y. - (1969), 435 p.
53. CATON, R. D. Jr., BREMNER, R. W., Anal. Chem. 26, 805 (1954).
54. ALLAN, J. E., Spectrochim. Acta. 17, 467 (1961).
55. ROBINSON, J. W., Anal. Chim. Acta 24, 451 (1961).
56. RAWSON, R. A. G., Analyst 19, 630 (1966).
57. FELDMAN, F. J., Anal. Chem. 34, 1175 (1967).
58. RANN, C. S., HAMBLY, A. N., Anal. Chem. 37, 879 (1965)
59. WILLIS, J. B., Anal. Chem. 34, 614 (1962).

60. IBID., Nature 191, 381 (1961).
61. DEAN, J. A., SIMURS, J. C., Anal. Chem. 34, 699 (1963).
62. ALLEN, H.C., et al., Spectrochim. Acta 9, 126 (1957).
63. MORRISSON, G. H., FREISER, H., Solvent Extraction in Analytical Chemistry - J. Willey, N. Y. (1957).
64. RUSSELL, B. J., SHELTON, J. P., Walsh, A., Spectrochim. Acta 8, 317 (1957).
65. MENZIES, A. C., Anal. Chem. 32, 898 (1960).
66. BOX, G. F., WALSH, A., Spectrochim. Acta 16, 255 (1960).
67. SMULEK, W., SIEKIERSKI, S., J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1651 (1962).
68. KALLMANN, S., OBERTHIN, H., LIN, R., Anal. Chem. 30, 1846 (1958).
69. BERMAN, E., At. Abs. Newsletter 6, n^o 3, 57 (1967).
70. FUWA, K., VALLEE, B. L., Anal. Chem. 35, 942 (1963).
71. WILSON, L., Anal. Chim. Acta. 30, 377 (1964).
72. BELCHER, R., DAGNALL, R. M., WEST, T. S., Talanta 11, 1257 (1964).
73. RAWLINGS, B. S., AMOS, M. D., GREAVES, M. C., Nature 188, 137 (1960).
74. GREAVES, M. C., Ibid., 199, 552 (1963).
75. SLAVIN, W., SPRAGUE, S., At. Abs. Newsletter (Jan. 1964).
76. SPRAGUE, S., SLAVIN, W., Ibid., (April 1963).
77. GATEHOUSE, B. M., WILLIS, J. B., Spectrochim. Acta 17, 710 (1961).
78. RUBESKA, I., SULCEK, Z., MOLDAN, B., Anal. Chim. Acta 37, 27 (1967).
79. CHAO, T.T., BALL, J. W., NAKAGAWA, H. M., Anal. Chim. Acta 54, 77 (1971).
80. MARSHALL, D., SCHERENCK, W. G., Appl. Spectrosc. 21, 246 (1967).
81. HOEL, P. G., Elementary Statistics - J. Willey (1968).
82. ROOS, J. T. H., Spectrochim. Acta 24B, 255 (1969).
83. FREUND, J. E., Mathematical Statistics - Prentice - Hall (1962).