



1171 B

DOSEAMENTO DE FÓSFORO, AO NÍVEL DE PARTES POR MILHÃO, EM COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS, PELO MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA

FAUSTO W. LIMA e LAURA TOGNOLI ATTALA

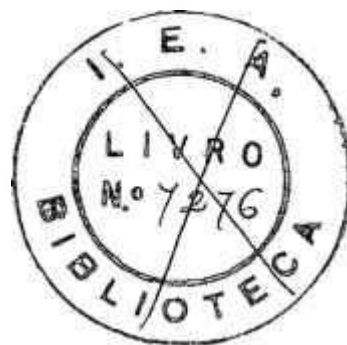
Publicação I E A — N.º
1961

41 ✓

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DOSEAMENTO DE FÓSFORO, AO NÍVEL DE PARTES POR MILHÃO,
EM COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS, PELO METO-
-DO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA.

Fausto W. Lima e Laura Tognoli Attala



PUBLICAÇÃO I.E.A. - N° 41

1961



CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Almirante Octacílio Cunha

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antonio Barros de Ulhôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATOMICA

Diretor Interino: Prof. L. Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Profs. Bernardo Geisel }
Ruy Ribeiro Franco } pelo C.N.Pq.

Francisco J.H. Maffei }
J. Moura Gonçalves } pela U.S.P.

Divisões Científicas:

Física Nuclear - Chefe: Prof. M. D. Souza Santos

Física de Reatores - Chefe: Prof. P. Saraiva de Toledo

Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima

Radiobiologia - Chefe: Prof. R. R. Pieroni

Engenharia de Reatores - Chefe: Prof. L. C. Prado

DOSEAMENTO DO FÓSFORO, AO NÍVEL DE PARTES POR MILHÃO, EM COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS, PELO MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA.

Fausto W. Lima e Laura Tognoli Attala

SUMÁRIO

Desenvolve-se, neste trabalho, a aplicação do Método de Diluição Isotópica para o caso de análises de fósforo quando presente em quantidades correspondentes a partes por milhão, em compostos de urânio. A eficiência do método proposto é verificada por análises de soluções de fosfato de sódio, com quantidades conhecidas de fósforo, e por análises de amostras de urânio também com quantidades conhecidas daquele elemento. Descreve-se, finalmente, o método experimental que deve ser adotado para este tipo de trabalho. Este método vem sendo aplicado para as várias partidas do urânio atômicamente puro produzido na Usina Piloto de Urânio do Instituto de Energia Atômica.

INTRODUÇÃO

O doseamento de impurezas, ao nível de partes por milhão, em materiais nucleares que devam satisfazer as condições de serem atômicamente puros, é feito, em geral, por espectrografia ótica. Sem dúvida, dos métodos existentes, é o mais conveniente para este tipo de problema em virtude de indicar, ao mesmo tempo, vários elementos presentes como impurezas.

A análise desses elementos por métodos químicos clássicos torna-se extremamente penosa e praticamente, inexequível quando se pretende dosar todos os elementos de importância tais como boro, cádmio, lítio, terras raras e outros cuja secção de choque de absorção de neutrons lentos é extremamente alta. É necessário dosar-se também outros elementos que, embora com secção de choque baixa para absorção de neutrons lentos, podem conferir qualidades ao material uranífero que o tornem inconveniente, por exemplo, para as operações metalúrgicas de fabricação dos elementos combustíveis.

2. No caso particular de purificação de urânio e seus compostos acontece, que se pode estar interessado no controle de apenas um elemento numa certa fase do processo de purificação e, nessas condições, a existência de um método analítico rápido, para este único elemento, seria extremamente útil. Neste caso evitar-se-ia uma análise completa espectrográfica que requer equipamento caro e técnica especializada para o caso das impurezas existentes em urânio, técnica essa mais refinada do que as adotadas para as análises espectrográficas comuns (1) e (2).

No estudo que vem sendo desenvolvido, neste Instituto, de produção de compostos de urânio atômicamente puros era de especial importância o controle da quantidade de fósforo presente, em virtude da natureza do processo de purificação ser tal que, a princípio, esperava-se ter alguma dificuldade na eliminação daquele elemento. Não se justificava, para o caso de análises de dezenas de partidas, o envio de todas essas amostras a laboratórios especializados em análises espectrográficas de urânio atômicamente puro, análises estas bastante caras. Por outro lado a possibilidade de obtenção simples de fósforo-32, radioativo, no próprio Instituto (3), levou-nos a procurar um método analítico que pudesse lançar mão da alta sensibilidade inerente aos métodos radioativos para as análises em questão.

Os trabalhos iniciais indicaram que os métodos analíticos comuns, viáveis para o caso, eram tais que não seria possível uma recuperação completa do fósforo no fim das operações analíticas, dando resultados cujos valores eram sempre mais baixos do que os reais. Esta impossibilidade de uma recuperação quantitativa indica que, ao se adotar a técnica de materiais marcados para solução deste problema em particular, seria a de Análises por Diluição Isotópica.

A Análise por Diluição Isotópica (4) consiste em um método tal que o próprio desenvolvimento das fórmulas usadas para os cálculos prevê a perda do material em exame, durante o andamento do processo analítico. Em síntese o método consiste em juntar-se um isótopo radioativo, daquele elemento que se procura analisar, à substância problema; determina-se previamente a atividade específica A do isótopo adicionado, efetua-se o processo analítico durante o qual não há uma recuperação quantitativa da substância ou elemento que está

sendo analisado, mas que pode ser recuperado em grau de pureza, e determina-se a atividade específica B da parte recuperada.

Se A é a atividade específica do material juntado antes do processo analítico, e se a é a sua massa em gramas, a atividade total adicionada é aA. Suponhamos que após o processamento analítico se recupera apenas b gramas do material a ser analisado; a atividade total recuperada será, portanto, menor que a atividade total existente no início do processamento químico, isto é,

$$bB = p a A \quad (1)$$

em que p é um número menor que a unidade.

Por outro lado, se x era a quantidade de substância a ser analisada, à qual se juntou a gramas de material marcado, com um isótopo radioativo do elemento a ser determinado, tem-se que

$$b = p(x+a) \quad (2)$$

O fator de proporcionalidade em (1) e (2) é o mesmo, pois a perda na atividade total de aA para bB é exatamente devida à perda de massa nas operações químicas. Eliminando-se p das relações (1) e (2) tem-se:

$$x = a \left(\frac{A}{B} - 1 \right) \quad (3)$$

Dêssa maneira o conhecimento da quantidade a de elemento juntado e da sua atividade específica A, bem como a atividade específica B de material recuperado, permite o cálculo da quantidade inicialmente existente de material a ser analisado.

O erro que se pode esperar em análises dêste tipo pode ser calculado, da forma clássica, por diferenciação da expressão (3) e divisão, da expressão diferenciada, por x. Obtem-se então:

$$\frac{dx}{x} = \left(\frac{\delta x}{\delta a} \right)_{A,B} \frac{a}{x} \frac{da}{a} + \left(\frac{\delta x}{\delta A} \right)_{a,B} \frac{A}{x} \frac{dA}{A} + \left(\frac{\delta x}{\delta B} \right)_{a,A} \frac{B}{x} \frac{dB}{B} \quad (4)$$

Desde que a massa a pode ser determinada com boa precisão, o erro da/a pode ser desprezado quando comparado com os erros dA/A e dB/B.

4. Resulta então, após a substituição das derivadas parciais pelos seus valores calculados a partir de (3), que o valor absoluto do erro dx/x é:

$$\left| \frac{dx}{x} \right| = \frac{a}{B} \frac{A}{x} \left(\left| \frac{dA}{A} \right| + \left| \frac{dB}{B} \right| \right) \quad (5)$$

Como os erros dA/A e dB/B , que se cometem nas determinações das atividades específicas A e B, são da mesma ordem de grandeza ter-se-á então:

$$\frac{dx}{x} = 2 \frac{a}{x} \frac{A}{B} \frac{dA}{A} = 2 \frac{a}{x} \frac{A}{B} \frac{dB}{B} \quad (6)$$

E finalmente, substituindo-se $\frac{A}{B}$ pelo seu valor tirado da expressão (3) tem-se:

$$\frac{dx}{x} = \frac{dA}{A} \left(\frac{a}{x} + 1 \right) \quad (7)$$

A precisão de x depende, portanto, não sómente da precisão com que as atividades específicas A e B são determinadas, mas também da relação a/x , isto é, de quanto material marcado é juntado, relativamente ao material já existente. Admitindo-se um valor de 1% para relação dA/A obtém-se a seguinte tabela para os erros em x , em função da relação a/x , Tabela 1.

T a b e l a I

Erro percentual, em análises por diluição isotópica, em função da relação entre quantidade de material marcado juntada para quantidade já existente.

a/x	x/x (%)
9	20
2	6
0,5	3
0,1	2,2
0,01	2,02

Vê-se, por esta tabela, que quanto menor a quantidade de elemento marcado juntada ao material a ser analisado, menor o erro na análise. Esta

diminuição, entretanto, é assintótica e uma relação a/x menor que 0,2 já não melhora mais a precisão de análise, de uma maneira apreciável.

MÉTODOS USUAIS DE DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO QUANDO EM PEQUENAS QUANTIDADES.

Os métodos usuais para o doseamento do fósforo, quando a quantidade deste elemento é pequena, requerem cerca de um a dez miligramas de fósforo. Os métodos gravimétricos, que poderiam servir para o caso presente, seriam ou a precipitação do fósforo como fosfomolibdato de amônio e pesagem deste, ou como fosfato amoniaco magnésiano e calcinação deste precipitado para obter o pirofosfato de magnésio (6) (pg.694). O primeiro método leva cerca de cinco horas para a análise completa e o segundo cerca de vinte horas em virtude da necessidade de deixar-se o precipitado de fosfato amoniaco magnésiano em repouso de seis a doze horas.

Nos métodos volumétricos, as titulações de fosfomolibdato de amônio com soda, ou do magnésio do fosfato amoniaco magnésiano com ácido etileno-diaminotetracético (6) (pg.697) e (5) (pg.95) poderiam ser os mais indicados para o caso. O primeiro método leva cerca de cinco horas e o segundo cerca de vinte horas, em virtude de também aqui ser necessário o repouso do fosfato-amoniaco magnésiano.

Entretanto esses métodos aplicam-se bem para quantidades de fósforo de um a dez miligramas, conforme mencionado. Para o caso em discussão, em que quantidades correspondentes a 10 ou 300 partes por milhão de fósforo estão presentes nos materiais uraníferos a serem analisados, seria necessário o uso de grandes massas de urânio para se ter fósforo em quantidades que pudesse ser dosado pelos métodos mencionados. Em particular, para as amostras de urânio já consideradas puras, os métodos em questão mostraram-se como de reprodutibilidade muito pobre dando, além disso, resultados sempre menores do que os reais; - tal fato indicava uma não recuperação total do fósforo nas várias operações analíticas conduzidas, quer nos métodos gravimétricos, quer nos métodos volumétricos mencionados.

Entretanto, sendo o problema da aplicação desses métodos clássicos um problema de não recuperação completa do fósforo, conforme se descreveu,

6.

poder-se-ia aplicar a técnica da Diluição Isotópica e procurar-se adaptar os métodos usados para quantidades maiores de fósforo, que as encontradas no urânio já purificado, para este último.

Para que fosse estabelecido o método a ser aplicado no caso dos materiais uraníferos, conduziram-se primeiramente análises de fósforo, usando-se a técnica em questão, em soluções de fosfato disódico de várias concentrações e comparando-se os resultados obtidos com as quantidades de fósforo inicialmente existentes, obtendo-se assim uma idéia da precisão do método a ser desenvolvido.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os reagentes usados, de grau analítico foram:

Ácido nítrico - Merck A.G. Darmstadt.

densidade = 1,40; diluído a 1:4 volume.

idem densidade = 1,40; diluído a 1:20 por volume.

Hidróxido de amônio - Carlo Erba.

densidade = 0,910, 24° Be, diluído a 1:10 por volume.

Nitrato de amônio - Merck A.G. Darmstadt; solução de 500 g/lit.

Ácido molibdico 85 % - Backer's Analysed.

Soluções de molibdato de amônio - preparada de acordo com Scott (6) (pg. 697).

Fósforo-32 - Preparado de acordo com Lima, Abrão e Tognoli (3)

Solução de fosfato de sódio marcado com fósforo-32 - Soluções de concentração conhecida (aproximadamente 200 mg/litro), usando-se sempre em cada análise, quantidades inferiores a 5 μg^* de fósforo com atividade da ordem de 2 microcuries por micrograma de fósforo.

Experiências com soluções de concentrações conhecidas em fósforo.

Para se estudar o mérito do método foi preparada uma solução de fosfato disódico contendo cerca de 180 microgramas de fósforo por mililitro. Em uma alíquota de 20 mililitros desta solução dosou-se o fósforo por precipitação como fosfomolibdato de amônio.

* Por facilidade de datilografia a palavra "micrograma" é abreviada como " μg ".

Aos 20 mililitros da solução juntou-se um mililitro de ácido nítrico concentrado, a solução foi aquecida a cerca de 40° centesimais juntando-se em seguida o molibdato de amônio.

O precipitado foi deixado em repouso por duas horas, filtrado em Gooch, lavado com solução de ácido nítrico a 1%, nitrato de potássio a 1% e finalmente com água até não haver mais indicação de acidês no precipitado. Em seguida o precipitado foi dissolvido com uma solução titulada de hidróxido de sódio e o excesso desta determinado por titulação com ácido nítrico, obtendo-se então a concentração da solução de fosfato disódico a qual correspondia a 179,6 microgramas de fósforo por mililitro de solução.

Dessa solução pipetaram-se alíquotas correspondentes a 2 ml, 4 ml e 8 ml as quais receberam as indicações de amostras números 4, 5 e 6. Por outro lado, a solução original de fosfato disódico foi diluída dez vezes tomando-se então alíquotas correspondentes a 2,5 ml, 5 ml e 10 ml constituindo as amostras números 1, 2 e 3.

A cada uma dessas amostras foi juntada a mesma quantidade de solução de fosfato disódico, marcado com fósforo-32, correspondendo a 3 microgramas de fósforo, e com atividade específica de 2 microcuries por micrograma de fósforo.

Para a obtenção de padrões de fósforo-32 preparou-se uma solução contendo a mesma quantidade de fosfato disódico, marcado com P-32, que anteriormente, elevando-se a 50 mililitros e tomando-se então 0,1 mililitros para contagem. A determinação da atividade desses padrões era feita transferindo-se esses 0,1 mililitros para papeis de filtro de um centímetro de diâmetro, secando a solução com lâmpada de raios infra-vermelhos e fazendo as montagens usuais para contagem de partículas beta. Obtinha-se assim o valor da atividade específica A a qual era, para estes casos, de 1 106 500 ipm/micrograma.

As atividades eram, em geral, bastante altas e por essa razão foram feitas as correções usuais devidas ao tempo morto dos sistemas de contagem.

8.

Como as partículas beta do fósforo-32 são bastante duras (1,7 Mev) e como as soluções eram muito diluídas, não surgiram problemas de contagem relativos à auto-absorção. A reprodutibilidade, no que diz respeito à determinação da atividade destas amostras, era muito boa, caindo o erro desta determinação dentro do desvio padrão das contagens.

Em cada uma das amostras preparadas precipitou-se o fosfomolibdato de amônio, filtrou-se em papéis de filtro, pesou-se depois de previamente secos durante doze horas em dessecador com ácido sulfúrico no qual se fez vácuo, e determinou-se o peso desses precipitados de fosfomolibdato de amônio. A determinação do peso dos precipitados era feita após secagem dos mesmos, da maneira que foram secados os papéis de filtro.

A lavagem dos precipitados, antes de secá-los, foi feita com ácido nítrico diluído e água, ou então com ácido nítrico diluído, água e álcool para facilitar a secagem. Os resultados eram os mesmos, conforme se adotava uma ou outra técnica de lavagem, indicando a conveniência de se usar o álcool na lavagem para abreviar o tempo de secagem.

Após pesagem os precipitados eram dissolvidos em hidróxido de amônio diluído e as soluções respectivas levadas a 50 mililitros. De cada solução tomaram-se 0,1 ml para contagem conforme descrito anteriormente.

Determinaram-se então as atividades específicas B, e aplicou-se a relação (3).

Conforme se observa dos dados constantes da Tabela 2 os resultados relativos às amostras 4, 5 e 6 são os mesmos, dentro da precisão do método, quer se lave os precipitados com água, quer se lave com álcool. Adotando-se a técnica de lavagem com álcool, tornou-se possível abreviar de cerca de seis horas o tempo das análises.

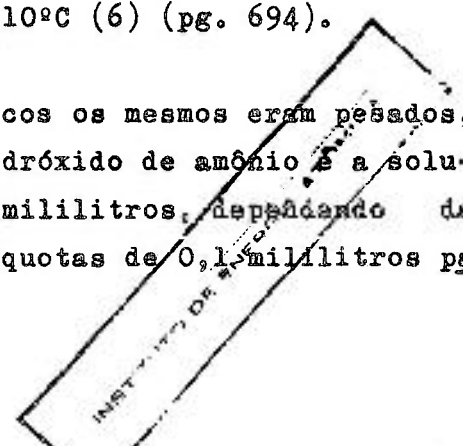
TABELA 2

Quantidades de fósforo encontradas e comparadas com as quantidades previamente colocadas, $A=1\ 106\ 500$ ipm/micrograma; $a=3$ microgramas.

Amostras	Lavagem do ppt	P existente (ug)	B ipm/ug	P encontrado (ug)
1	alcool	44,9	76 837	40,2
2	alcool	89,8	37 394	85,8
3	alcool	179,6	18 292	178,2
4	água	359,2	9 899	332,4
4	alcool	359,2	9 290	354,3
5	água	718,4	4 380	754,8
5	alcool	718,4	4 343	763,5
6	água	1 436,8	2 305	1 437,0
6	alcool	1 436,8	2 276	1 455,0

No decorrer das experiências notou-se que a absorção de unidade pelos papeis de filtro, durante as pesagens, poderia afetar consideravelmente os resultados. Decidiu-se então centrifugar-se os precipitados de fosfomolibdato de amônio em tubos de vidro de cêrca de 15 mililitros de capacidade em vêz de filtrá-los. Os precipitados eram então lavados nos próprios tubos de centrifugação, lavagem êsta que, nêsse caso, pode ser feita mesmo com água. A água sobrenadante era então removida e o precipitado transferido, com auxílio de algumas gotas de água e um capilar de vidro, para tubos de vidro com as dimensões aproximadas de 2 centímetros de altura e 0,5 centímetros de diâmetro, fechados numa das pontas. Êstes pequenos tubos, contendo os precipitados de fosfomolibdato de amônio, eram colocados em tubos grandes de centrifugas, acolchoados com algodão e centrifugados durante cêrca de dois minutos. A água sobrenadante era removida e os precipitados, dentro dos pequenos tubos de vidro, eram secos em estufa, durante duas horas, a 110°C (6) (pg. 694).

Depois que os precipitados estavam sêcos os mesmos eram pesados, dissolvidos, nos próprios tubos, com solução de hidróxido de amônio e a solução transferida a balões volumétricos de 25 ou 50 mililitros, dependendo da atividade, completava-se o volume e tomavam-se alíquotas de 0,1 mililitros para contagem.



10.

A grande vantagem da separação dos precipitados por centrifugação, e não por filtração, é que neste último caso a secagem dos precipitados, era extremamente demorada (cêrca de doze horas em dissecador a vácuo e com ácido sulfúrico), além de haver sempre a possibilidade de êrro devido à absorção de umidade, pelo papêl de filtro, durante as pesagens.

Com a finalidade de verificar-se a precisão do método quando se adotava a técnica de separação dos precipitados de fosfomolibdato de amônio por centrifugação, e não por filtração, prepararam-se soluções contendo várias quantidades de fósforo e procedeu-se a análise, em que a técnica da centrifugação foi adotada. A Tabela 3 traz os resultados descritivos da experiência.

TABELA 3

Análises de soluções de fosfato disódico. Precipitados de fosfomolibdato de amônio separados por centrifugação. -
A=1 585 300 μg ; a=1,5 μg .

Amostra	P(existente) ug	B μg	P(encontrado) ug
1	25	75 460	30
2	50	42 041	55
3	100	20 031	117
4	200	11 256	209
5	400	6 036	392

Observa-se, da Tabela 3, que a precisão é a mesma obtida para o caso da Tabela 2, para as mesmas massas de fósforo e que portanto as análises poderiam ser abreviadas em cêrca de oito horas evitando-se a secagem e pesagem dos precipitados nos papêis de filtro, técnica inerentemente precária. Por essa razão, no caso das amostras de urânio, adotou-se em definitivo a separação do precipitado de fosfomolibdato de amônio por centrifugação e não por filtração.

Análise de fósforo nas amostras de urânio

A verificação da aplicabilidade do método descrito para o ca

so de amostras de urânio, propriamente ditas, foi feita dosando-se o fósforo, em urânio ainda não purificado, pelo Método de Diluição Isotópica e pelos métodos clássicos, sem material marcado. Neste caso, de amostras de urânio não puro, os métodos clássicos de precipitação de fósforo como fosfomolibdato de amônio ou como fosfato amoníaco magnesiano são aplicáveis em virtude da quantidade de fósforo existente ser grande; pode-se assim verificar o mérito do método proposto no presente trabalho comparando-se os resultados obtidos pelos métodos clássicos e pelo Método de Diluição Isotópica.

Tomaram-se 25 gramas de U_3O_8 o qual foi dissolvido em 30 mililitros de ácido nítrico 1:1. A solução foi elevada a 100 mililitros recebendo a designação de solução A.

Dêsta solução A tomaram-se duas alíquotas de 10 mililitros (2,5-gramas de U_3O_8) e dosou-se o fósforo por precipitação de fosfomolibdato de amônio, dissolução dêste com amoníaco, precipitação de fosfato amoníaco magnesiano e titulação do magnésio, no precipitado, com EDTA (5), obtendo-se respectivamente 230 ppm e 213 ppm, dando a média de 221 ppm em fósforo.

Quanto ao Método por Diluição Isotópica o mesmo foi aplicado dosando-se o fósforo, da amostra de U_3O_8 , já no primeiro precipitado de fosfomolibdato de amônio, pela fórmula (3) e, em seguida, no precipitado de fosfato amoníaco magnesiano, aplicando-se a mesma fórmula (3). No primeiro caso pesava-se o fosfomolibdato de amônio para obter-se a massa \underline{b} , de fósforo recuperado, e no segundo dosando-se o magnésio, do fosfato amoníaco magnesiano, com EDTA(5).

Para um controle rigoroso do método proposto, no caso do fósforo presente nas amostras de urânio, tomaram-se 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 mililitros da solução original A, os quais receberam as designações respectivas de amostra 1 a amostra 8. A cada dêssas amostras juntaram-se 10 ml de solução de fosfato disódico marcado com fósforo-32, sendo a quantidade total de fósforo, nessas soluções de fosfato marcado, de 0,1 ug/ml. As amostras foram então analisadas, conforme já descrito, aplicando-se a fórmula (3).

Os resultados da Tabela 4 indicam as quantidades de fósforo encontradas em cada uma das amostras, bem como as correspondentes partes por milhão referidas a U_3O_8 , quando se calculou o fósforo pesando-se os precipitados de

12.

Fosfomolibdato de amônio e quando o cálculo do fósforo foi feito por intermédio dos precipitados de fosfato amoníaco magnésiano.

TABELA 4

Análises de fósforo em amostras de U_3O_8 , pelo Método de Diluição Isotópica.

Método I - fosfomolibdato de amônio.

Método II - fosfato amoníaco magnésiano.

Amostra	Quantidade de U_3O_8 tomada (g)	Método I	Método II
		ppm	ppm
1	0,5	233	295
2	1,0	273	282
3	1,5	223	-
4	2,0	239	271
5	2,5	215	274
6	3,0	226	283
7	3,5	216	268
8	4,0	215	259

Como se pode ver pela última coluna da Tabela 4, a titulação do magnésio do fosfato amoníaco magnésiano pode conduzir a resultados altos se o precipitado for mal lavado. Por outro lado, lavando-se demais o precipitado, uma parte deste se dissolve o que causa erros na titulação principalmente no caso de amostras de urânio com fósforo da ordem de 30 ppm.

Comparando-se os resultados da Tabela 4 com o obtido pela análise clássica, sem se usar material marcado, i.e., 221 ppm, verifica-se ser desnecessário, e até inconveniente com a técnica da Diluição Isotópica, ir-se até a fase da precipitação do fosfato amoníaco magnésiano.

O mesmo processo analítico descrito para as amostras de urânio - não purificado foi aplicado para o caso de urânio já purificado, obtendo-se os resultados constantes da Tabela 5. Neste caso adotou-se apenas a fase de precipitação de fosfomolibdato de amônio.

TABELA 5

Análise de fósforo em amostras U_3O_8 já purificado,
pelo Método de Diluição Isotópica.

A=1 445 650 ipm/ug a=2ug

Amostra	U_3O_8 (g)	B ipm/ug	Massa de P ug	ppm
1	1,172	59 402	44,6	38
2	1,758	49 124	60,8	35
3	2,344	40 249	69,8	30
4	2,930	29 557	95,8	33
5	4,395	19 020	137	31
6	4,395	15 242	171	38

Dois amostras que foram analisadas espectrograficamente pelo New Brunswick Laboratory, da Comissão de Energia Atômica Americana, antes da purificação do fósforo, foram também analisadas pelo método proposto no presente trabalho. Os resultados constam da Tabela 6.

TABELA 6.

Análise de amostras U_3O_8 antes da purificação do
fósforo (partes por milhão).

	M E T O D O	
	Espectrografia	Presente trabalho
Amostra 1	500	573
Amostra 2	400	353

A reprodutibilidade do método proposto, verificada com as amostras de fosfato disódico (Tabelas 2 e 3), com as amostras de urânio impuro -

14.

(Tabela 4) com as amostras de urânio analisadas espectrograficamente (Tabela-6) permitem o estabelecimento do método analítico propriamente tido.

MÉTODO

Quantidades correspondentes a 3 ou 4 gramas de U_3O_8 já purificado, são dissolvidas em 25 mililitros de ácido nítrico 1:4, num copo de 100 mililitros. Adiciona-se cêrca de 10 mililitros de solução de fosfato disódico marcado, com atividade da ordem de 5 microcuries/mililitro, e com a concentração de fósforo total i.e., marcado e não marcado, da ordem de 0,5 miligramas/litro; tem-se assim elementos para o cálculo da massa a da expressão (3). Aquece-se a 30-35°C juntando-se então 5 mililitros da solução de molibdato de amônio; se for necessário, para provocar a precipitação adiciona-se de 2 a 4 mililitros de solução de nitrato de amônio. Deixa-se em repouso por meia hora filtrando-se em seguida o fosfomolibdato de amônio em papel Whatman nº 42 equivalente. Lava-se o precipitado três vêzes com 10 mililitros de ácido nítrico 1:20. Dissolve-se o precipitado, no copo em que foi feita a precipitação, com hidróxido de amônio 1:10. Filtra-se para eliminar o urânio que acompanhou o fósforo na primeira precipitação, acidula-se com ácido nítrico 1:4 e adicionam-se mais 3 mililitros da solução de molibdato de amônio para a segunda precipitação. Deixa-se em repouso por meia hora, centrifuga-se o precipitado e lava-se o mesmo quatro vêzes com água centrifugando-se cada vêz e desprezando-se os sobrenadantes. Adiciona-se de 2 a 3 gotas de água e transfere-se a suspensão do precipitado para um tubo de vidro préviamente tarado, de 5 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento, fechado numa das pontas.

A transferência da suspensão do precipitado de fosfomolibdato de amônio é feita por intermedio de um conta-gôtas terminando em capilar, não havendo necessidade de uma transferência quantitativa.

O pequeno tubo de vidro é adaptado na centrífuga colocando-se-o dentro dos tubos comuns daquela e calçando-o com algodão. Centrifuga-se por cêrca de três minutos, remove-se o líquido sobrenadante, sêca-se o precipitado, dentro do pequeno tubo de vidro, em estufa a 110°C durante duas horas, deixa-se esfriar em dissecador e pesa-se em balança microanalítica, determinando-se a massa b de fósforo recuperado ($b=0,0165$ massa do precipitado de fosfomolibdato de amônio).

Dissolve-se o precipitado em hidróxido de amônio 1:10, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 25 mililitros, eleva-se o volume, pipeta-se 0,1 mililitros dessa solução, transfere-se para papeis de filtro de 2,5 cm de diâmetro, seca-se com lâmpada de raios infra-vermelhos e monta-se para contagem, obtendo-se o valor B' ipm. A atividade específica B, da formula (3), é calculada como

$$B = \frac{25}{0,1} \frac{B'}{b}$$

Por outro lado, a atividade específica A, da formula (3), é obtida transferindo-se um volume conhecido, correspondente à massa a de fósforo, da solução original de fosfato disódico marcado, para os papeis de filtro de contagem, secando-se e contando como antes. Se A' é a atividade correspondente à massa a,

$$A = \frac{25}{0,1} \frac{A'}{a}$$

De posse dos dados a, A e B aplica-se a expressão (3).

DISCUSSÃO

No caso de concentrações baixas de fósforo nas amostras de compostos de urânio a serem analisadas (de 10 a 50 partes por milhão) o método proposto parece ser o único de caráter prático, pois com exceção das análises por espectrografia ótica os métodos clássicos exigiriam o manuseio de amostras de urânio de mais de 100 gramas.

O tempo de cada análise é bastante curto, especialmente levando-se em conta a dificuldade inerente aos métodos analíticos de micro quantidades. As análises completas podem ser conduzidas em cerca de cinco horas. O método é simples não exigindo técnica especial nenhuma de parte do analista. A aparelhagem necessária é a aparelhagem comum que se pode encontrar nos laboratórios analíticos e de contagem de radioatividade. Os erros de análises são da ordem de dois a três por cento o que é excelente precisão em virtude do nível de con-

16.

centração das quantidades de fósforo presentes.

Conforme foi mostrado é desnecessário uma recuperação quantitativa do fósforo nas várias fases das análises, em particular no retomar-se os precipitados após centrifugações, o que simplifica em muito o andamento do trabalho.

O único requisito essencial é o isolar-se os precipitados de fósforo em estado de pureza, sem contaminação que possa influir na contagem ou pesagem dos precipitados. Isso não constitui dificuldade em virtude da atividade correspondente ao fósforo marcado ser bastante alta quando comparada com a atividade dos descendentes de urânio que eventualmente pudessem contaminar os precipitados finais de fósforo. Pelo fato de ser desnecessária uma recuperação quantitativa, é possível o manuseio e lavagens tais, dos precipitados, que eliminem quantidades de outras matérias, as quais, eventualmente, pudessem afetar a pesagem dos precipitados contendo fósforo. É apenas necessário que se pese os precipitados de fósforo em balanças micro analíticas o que não constitui dificuldade alguma e nem introduz complicações adicionais no método.

REFERENCIAS

- 1) Rodden, C.J., The role of the analyst in the preparation of the high purity Nuclear materials, J. Chem. Educ. 36, 458 (1959)
- 2) Scribner, B.F. and Mullin, D.R. J. Research Nat. Bur. Standards, 37 379 (1946).
- 3) Lima, F.W., Abrão, A., Tognoli Atalla, L. Produção de fósforo-32 livre de carregador usando-se sulfatos como material para irradiação. 3º Simpósio Pan-Americano de Aplicações Pacíficas de Energia Nuclear. Petrópolis, julho de 1960. Publicação IEA= nº 37.
- 4) Radin, N.S, Nucleonics, 1, nº 2, 48 (1947).
- 5) Schwarzenbach, G. - Complexometric Titrations Methuen e Co. Ltd. London - 1957.
- 6) Scott, W.W. - Scott's standard methods of chemical analysis. Edited by N. Howell Furmann, fifth edition- D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey, New York, 1955.

--- --

ABSTRACT

Application is made of the method of isotopic dilution to the case of phosphorus analysis when this element is present at the level of parts per million, in uranium compounds.

The efficiency of the method is checked by analysis of samples - of sodium phosphate with known amounts of phosphorus, as well as by analysis - of samples of uranium also with known amounts of that element.

The experimental method adopted is described. This method is being used to analyse the various batches of atomically pure uranium produced by the Uranium Pilot Plant of the Instituto de Energia Atômica.