

BR8714295



ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V,  
W E Zr EM COMPOSTOS DE URÂNIO

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 91

FEVEREIRO/1988

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 91



ISSN 0101-3084

FEVEREIRO/1986

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V,  
W e Zr EM COMPOSTOS DE URÂNIO**

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.20

EMISSION SPECTROSCOPY  
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS  
URANIUM COMPOUNDS

# DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W E Zr EM COMPOSTOS DE URÂNIO

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

## RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação de Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W e Zr em compostos de urânio. Após a adição de uma alíquota de uma solução de ferro as impurezas são separadas de uma solução de sulfato de urânio pela precipitação com cupferron e posterior extração dos cupferratos com uma mistura de álcool isoamílico e clorofórmio. O ferro aumenta a massa do precipitado e serve como matriz espectrográfica. A fase orgânica da extração é evaporada, seca e calcinada. Pesa-se a massa obtida e completa-se a 20mg com  $Fe_2O_3$ . Adiciona-se, na proporção 1:1 (m/m), grafita contendo 8% de NaF e 200  $\mu g/g$  de Pd (padrão interno). Faz-se a excitação em arco de corrente contínua. Partindo-se de 10g U, os limites de determinação obtidos foram: 0,10  $\mu g/g$  de Nb, 0,20  $\mu g/g$  de Hf, 0,25  $\mu g/g$  de Mo, 1,0  $\mu g/g$  de Ta, 0,16  $\mu g/g$  de Ti, 0,25  $\mu g/g$  de V, 1,0  $\mu g/g$  de W e 0,60  $\mu g/g$  de Zr. Os desvios padrões relativos estão no intervalo de 3,7% a 18%, exceto para o elemento Ta que foi de 37%.

## SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W AND Zr IN URANIUM COMPOUNDS

## ABSTRACT

A spectrographic method is described for the determination of Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W and Zr in uranium compounds. Iron is used both as a coprecipitation agent and as matrix for the spectrographic analysis. The elements are separated from uranium by extraction as the cupferrates with iso-amyl alcohol-chloroform mixture. After evaporation of the solvent and ignition of the residue,  $Fe_2O_3$  is added to this residue as much as necessary to complete 20mg and then blended with another 20mg of previously prepared graphite with 8% NaF and 200 $\mu g/g$  Pd. The excitation is carried out in a direct current arc. For 10g of uranium the limits expressed as  $\mu g/g$  are: 0,1 Nb, 0,2 Hf, 0,25 Mo, 1,0 Ta, 0,16 Ti, 0,25 V, 1,0 W and 0,60 Zr. The relative standard deviations are in the range from 3,7% to 18% but 37% was attainable only for Ta.

## INTRODUÇÃO

Durante as etapas de fabricação do combustível nuclear, os compostos de urânio são submetidos diversas vezes a um controle analítico de qualidade. A espectrografia de emissão é largamente utilizada, principalmente por possibilitar a determinação de um grande número de elementos a nível de traços ( $\mu g/g$ ), requerendo uma quantidade de amostras relativamente pequena.

A técnica espectrográfica de destilação fracionada com carreador é largamente empregada para a determinação direta de diversos elementos em composto de urânio<sup>(4,5,9,13,20,23)</sup>. A determinação por essa técnica analítica de elementos de natureza refratária como Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W e Zr também é utilizada<sup>(10,11,15,18,22,23,26,29)</sup>, porém não é muito sensível e tampouco aplicada a todos esses elementos simultaneamente. Alguns trabalhos<sup>(22,29)</sup> mostram uma maior sensibilidade de detecção para alguns elementos. Todavia, para se obter um limite de determinação menor, necessita-se de uma separação química da matriz interferente.

O método de separação mais comumente utilizado é a extração por solventes. O 2-Tetnoiltrifluoroacetona (TTA) é um reagente empregado na extração de Hf e Zr<sup>(6,8,12,17)</sup>. Para a extração de Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W, e Zr geralmente emprega-se o cupferron (Nitroso-fenilhidroxilamina de amônio)<sup>(2,3,12,14,21,24,25,27)</sup> ou o BPHA (H-Benzoilfenilhidroxilamina)<sup>(3,7,12,19,28)</sup>. O BPHA possui uma maior estabilidade química e térmica que o cupferron mas é um reagente mais específico. Por exemplo, a recuperação de vanádio não é boa em meio fortemente ácido (HCl) que se emprega na análise com BPHA<sup>(3)</sup>. O cupferron, por não ser tão seletivo, possibilita a análise de um maior número de elementos simultaneamente.

O procedimento analítico em que se emprega o cupferron envolve a precipitação dos cupferratos dos elementos de interesse e a extração desses cupferratos com um agente extrator como o clorofórmio ou uma mistura de álcool isoamílico-clorofórmio. O urânio é previamente oxidado ao estado hexavalente para evitar a sua precipitação. A fase orgânica é seca, calcinada e o resíduo é preparado para ser analisado espectrograficamente. Esse resíduo pode ser dissolvido com pequenas quantidades de ácido e analisado pela técnica do disco rotatório, como indicado pela ASTM<sup>(2,3)</sup>. Pode, também, ser analisado por arco de corrente contínua, desde que se tenha feito uma adição prévia de um elemento que também seja precipitado pelo cupferron, como o Fe<sup>(14,25,27)</sup> ou o Bi<sup>(24)</sup>, cujo óxido servirá como matriz espectrográfica.

Neste trabalho estabeleceu-se um procedimento analítico, utilizando-se o arco de corrente contínua como fonte de excitação. Fez-se a precipitação das impurezas com o cupferron e a extração dos cupferratos com uma mistura de álcool isoamílico-clorofórmio. Empregou-se o óxido de ferro como matriz espectrográfica.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes Utilizados:

- Cupferron p. a. MERCK
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a. MERCK
- K MnO<sub>4</sub> p. a. ECIBRA
- Álcool Isoamílico p. a. Q. M.
- Clorofórmio p. a. CARLO ERBA
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb(pó), HfO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta(pó), Ti(esponja), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Pd(esponja) e NaF de pureza espectrográfica da Johnson-Matthey Chemicals Ltd.
- Grafita SP-2 da NATIONAL CARBON Co.

### Preparação das Soluções Utilizadas na Extração:

- Solução de cupferron (80 g/l): dissolvem-se 4 g de cupferron em água, completando-se o volume a 50 ml. Estocar em vidro âmbar e à temperatura <5°C.
- Ácido sulfúrico 6N: diluem-se 167 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em água, completando-se o volume a um litro.
- Solução 7:3 (V/V) de álcool isoamílico e clorofórmio: mistura-se 700 ml de álcool isoamílico com 300 ml de clorofórmio. Saturar a mistura H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N, agitando-se em funil de separação.

- Solução de permanganato de potássio 0,1N: dissolvem-se 3,16 g de  $KMnO_4$  em água, completando-se o volume a um litro.
- Solução de Ferro (1 mg/ml de  $Fe_2O_3$ ): dissolvem-se 100 mg de  $Fe_2O_3$  com mínima quantidade de HCl diluído (1:1 V/V) e dilui-se para 100 ml com água.

#### Preparação das Soluções para as Amostras de Referência:

- Solução de Nb (1 mg/ml): dissolvem-se 100,0 mg de Nb metálico em pó com quantidades mínimas de  $HNO_3$  concentrado e HF concentrado. Dilui-se a 100 ml com  $HNO_3$  concentrado.
- Solução de Hf (1 mg/ml): dissolvem-se 117,9 mg de  $HfO_2$  com 5 ml de HF concentrado e 15 ml de  $H_2SO_4$  concentrado. Evapora-se até secar o material e dissolve-se o resíduo com  $H_2SO_4$  4% (em volume), completando-se a 100 ml.
- Solução de Mo (0,5 mg/ml): dissolvem-se 75,1 mg de  $MoO_3$  com quantidade mínima de  $NH_4OH$  diluído (1:1, V/V), dilui-se para 100 ml com água.
- Solução Ta (1 mg/ml): dissolvem-se 100 mg de Ta metálico em pó com quantidade mínima de  $HNO_3$  concentrado e HF concentrado. Dilui-se a 100 ml com  $HNO_3$  concentrado.
- Solução de Ti (0,5 mg/ml): dissolvem-se 50,0 mg de Ti metálico em 100 ml de  $H_2SO_4$  diluído (1:1, V/V).
- Solução de V (0,5 mg/ml): dissolvem-se 89,3 mg de  $V_2O_5$  em 100 ml de  $H_2SO_4$  concentrado.
- Solução de W (1 mg W/ml): dissolvem-se 126,1 mg de  $WO_3$  com quantidade mínima de NaOH 0,1N e dilui-se a 100 ml com água.
- Solução de Zr (2 mg/ml): dissolvem-se 270,2 mg de  $ZrO_2$  com 10 ml de HF concentrado e aquecimento brando. Após a dissolução adicionam-se 15 ml de  $H_2SO_4$  concentrado e evapora-se à secura. Dissolve-se o resíduo com  $H_2SO_4$  4% (em volume), completando-se a 100 ml.
- Solução de referência I (5  $\mu g/ml$  de Mo, Ti e V; 10  $\mu g/ml$  de Nb, Hf, Ta e W; 20  $\mu g/ml$  de Zr): pipeta-se 1ml de cada solução estoque dos elementos, transfere-se para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume com água.
- Solução de referência II (0,5  $\mu g/ml$  de Mo, Ti e V; 1,0  $\mu g/ml$  de Nb, Hf, Ta e W; 2,0  $\mu g/ml$  de Zr): pipeta-se 10 ml da solução de referência I para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume com água.

#### Procedimento da Extração:

Deve-se tomar um cuidado especial, durante a extração, com a solução de cupferron utilizada para a precipitação dos elementos estudados. Ela só é estável a temperaturas inferiores a  $5^\circ C$  e por períodos inferiores a um mês. Verifica-se sua decomposição pelo aparecimento de um precipitado escuro. Portanto, o seu preparo deve ser sempre recente, mantendo-se a temperatura inferior ou igual a  $5^\circ C$  durante toda a extração. Os passos da extração são descritos em seguida:

- Pesa-se uma massa de óxido de urânio a ser analisado<sup>(\*)</sup> equivalente a 10 g de urânio metálico. Transfere-se para um cadinho de porcelana.
- Adiciona-se um volume de 12 ml de  $HNO_3$  concentrado para a dissolução do composto.
- Aquece-se, lentamente, em chapa aquecedora até a solução secar.
- Deixa-se esfriar e adicionam-se 2 ml da solução de ferro (1 mg/ml de  $Fe_2O_3$ ).
- Coloca-se um volume de 15 ml de  $H_2SO_4$  concentrado e, agitando-se lentamente com uma bagueta, aquece-se o cadinho até a total dissolução do sólido; durante esse tratamento aumenta-se, gradativamente, a temperatura da chapa aquecedora.

(\*) O método analítico descrito aplica-se também à análise de  $UF_4$  e de  $UF_6$ , com tratamento químico adicional<sup>(3,14,24,25,27)</sup> para conversão desses compostos a  $U_3O_8$ . Para urânio metálico é direto, como o método descrito.

- Seca-se a solução em banho de areia.
- Deixa-se esfriar o sulfato de urânio obtido.
- Uma hora antes de se iniciar a extração, adiciona-se um volume de 50 ml de  $H_2SO_4$  6N, aquecido a aproximadamente  $60^\circ C$ .
- Ainda a  $60^\circ C$ , oxida-se o urânio que ainda estiver no estado tetravalente para o estado hexavalente, com a solução de  $KMnO_4$  0,1N, até a mudança total de coloração. Colocam-se 2 gotas em excesso.
- Transfere-se essa solução para um funil de separação com capacidade para 125 ml. Esse funil, assim como os demais, deve possuir torneira de Teflon para evitar que a solução seja contaminada pela graxa lubrificante utilizada com torneiras de vidro.
- Reduz-se a uma temperatura inferior ou igual a  $5^\circ C$ , em banho de gelo. Essa temperatura deve ser mantida por todos os passos seguintes, até menção em contrário.
- Adiciona-se uma alíquota de 10 ml da solução de cupferron, agitando-se bem a solução. Aparecerá um precipitado de cupferrato de ferro, além dos elementos de interesse Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W e Zr.
- Adicionam-se 20 ml da solução de álcool isoamílico-clorofórmio e agita-se muito bem a solução. O precipitado se dissolve na fase orgânica.
- Deixa-se descansar em banho de gelo aproximadamente por 10 minutos para as fases se separarem.
- Transfere-se a fase aquosa para outro funil com capacidade de 125 ml.
- A fase aquosa é submetida a uma outra extração, com 10 ml de solução de álcool isoamílico-clorofórmio.
- Após a separação das fases, transfere-se a fase aquosa para outro funil e reúnem-se as fases orgânicas.
- Repete-se a extração com alíquotas de 10 ml da solução extratora, até a fase orgânica ficar incolor (3 a 4 extrações são suficientes).
- Lavam-se as fases orgânicas reunidas com 20 ml de  $H_2SO_4$  6N e 2 ml da solução de cupferron.
- Transfere-se a fase orgânica para um cadinho de porcelana (temperatura ambiente).
- Evapora-se, lentamente, em banho-maria, até quase a secura.
- Aquece-se ao redor de  $300^\circ C$  até secar completamente.
- Coloca-se o resíduo em mufla aquecida a  $300^\circ C$  e eleva-se a temperatura gradativamente a  $600^\circ C$  calcinando-se por uma hora.
- O cadinho deve ser tampado ao ser retirado da mufla e colocado no dessecador.

#### Preparação das Amostras de Referência:

Utilizou-se  $U_3O_8$  na preparação das amostras de referência. Esse foi obtido pela purificação de  $UO_2$  (de procedência belga) pelo método de extração descrito, precipitação de diuranato de amônio e sua calcinação (APÊNDICE).

Prepararam-se sete amostras de referência, seguindo-se o procedimento de extração descrito. Adicionaram-se alíquotas das soluções de referência I ou II dos elementos refratários, após a adição da solução de ferro. A Tabela I apresenta a composição das amostras de referência preparadas; as de números 1 a 4 foram compostas duas vezes cada uma.

#### Preparação do Resíduo da Extração para a Análise Espectrográfica:

- Pesa-se o resíduo obtido no procedimento da extração, transfere-se para um almofariz de ágata e completa-se a massa para 20 mg com  $Fe_2O_3$ .
- Adicionam-se 20 mg de grafita em pó, preparada previamente com 8% de NaF e  $20 \mu g/g$  de Pd.
- Homogeneiza-se a mistura cuidadosamente.
- Pesam-se três quotas de 10 mg dessa mistura e transfere-se cada uma para o eletrodo de grafita utilizado para a análise espectrográfica (Tabela II).

Tabela I

Composição das Amostras de Referência, em  $\mu\text{g/g}$ , com Relação à Massa de Urânio

Elemento	Nb	Hf	Mo	Ta	Ti	V	W	Zr
amostra 1	20	20	10	20	10	10	20	40
amostra 2	10	10	5	10	5	5	10	20
amostra 3	3,0	3,0	1,5	3,0	1,5	1,5	3,0	6,0
amostra 4	1,0	1,0	0,50	1,0	0,50	0,50	1,0	2,0
amostra 5	0,50	0,50	0,25	0,50	0,25	0,25	0,50	1,0
amostra 6	0,20	0,20	0,10	0,20	0,10	0,10	0,20	0,40
amostra 7	0,10	0,10	0,050	0,10	0,050	0,050	0,10	0,20

Tabela II

Condições Experimentais Utilizadas para a Determinação Espectrográfica dos Elementos Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W e Zr, Previamente Extraídos do Urânio e Concentrados em uma Matriz de Óxido de Ferro

Espectrógrafo de Emissão .....	Montagem Ebert, Modelo Mark IV da Jarrell-Ash Co.
Rede de Difração .....	590 linhas/milímetro.
Largura da Fenda .....	10 $\mu$
Transmitância do Filtro Óptico .....	27,7%.
Região Registrada de Comprimento de Onda .....	236 a 382 nm, 2ª ordem do espectro.
Distância entre os eletrodos ("gap") .....	4 mm.
Eletrodos .....	Anodo: AGKSP-L 4030 Catodo: barra de grafita (AGKSP-L 3803) com 3 mm de $\phi$ e 4 cm de comprimento. Pedestal: AGKSP-L 3919 Todos da National Carbon Co.
Carga .....	10 mg da mistura (1:1, m/m) entre amostra proveniente da extração e grafita contendo 8% de NaF e 200 $\mu\text{g/g}$ de Pd.
Corrente .....	12A, arco dc, estabilizado em 230 V.
Pré-arco .....	0 segundo.
Tempo de Exposição .....	75 segundos.
Emulsão Fotográfica .....	SA-1 (Kodak).
Revelação .....	3 minutos, 18°C, revelador D-19 da Eastman Kodak.
Microfotômetro Comparador Digital .....	Modelo 23-110, Jarrell-Ash Co.



### Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica

As condições experimentais estabelecidas para a análise espectrográfica estão resumidas na Tabela II.

#### Precisão do Método

Para o cálculo do desvio padrão relativo de cada elemento, preparou-se a amostra de referência nº 3 outras três vezes. O composto de urânio de partida foi o  $U_3O_8$  da Johnson-Matthey. Foram feitas três determinações espectrográficas para cada amostra, resultando, portanto, um total de nove medidas. A partir dos valores nominais da amostra de referência nº 3 e dos valores médios encontrados nas nove determinações, calcularam-se os erros relativos correspondentes.

Os resultados estão na Tabela IV.

#### Resultados e Discussão

Construíram-se as curvas analíticas representando-se os logaritmos das razões de intensidades entre a linha espectral referente ao elemento refratário e uma linha do Pd (padrão interno) versus os logaritmos dos teores desse elemento em  $Fe_2O_3$  (Figuras 1, 2, e 3). Para os elementos Ta e W não se usou padrão interno. A conversão do teor do elemento em matriz de  $Fe_2O_3$  (a) para a matriz de U (b), partindo-se de 10 g de U e completando-se a massa do resíduo a 20 mg de  $Fe_2O_3$ , é dada pela relação:

$$b = \frac{a}{500} \quad (1)$$

As linhas espectrais utilizadas e os intervalos de determinação das impurezas, em relação à massa de U, abrangidos pelas curvas analíticas, estão na Tabela III. Essas faixas analíticas podem ser modificadas, conforme a combinação da massa de partida do composto de urânio com a massa final do óxido de ferro. Por exemplo, partindo-se dos mesmos 10 g de urânio, recolhendo-se as impurezas em 5 mg de  $Fe_2O_3$  e fazendo-se uma única excitação espectrográfica do material, os limites analíticos serão quatro vezes menores.

As curvas analíticas para os elementos Zr e Ti foram corrigidas em relação aos teores residuais constatados no  $U_3O_8$  utilizado para a preparação das amostras de referência (APÊNDICE).

A Tabela IV apresenta os valores do desvio padrão relativo e do erro relativo do método proposto (englobando o procedimento de extração e a determinação espectrográfica). Pela análise do  $U_3O_8$  puro da Johnson-Matthey, constatou-se teores residuais de Nb(0,24 $\mu$ g/g), Ti(0,12 $\mu$ g/g, por extrapolação) e Zr(1,7 $\mu$ g/g); esses valores foram acrescentados aos valores nominais da amostra de referência nº 3.

Verifica-se pela Tabela IV que para os elementos Ta e W os erros relativos foram elevados, assim como o desvio padrão relativo para o Ta. Na faixa analítica estudada, todavia, um erro relativo elevado não é muito significativo. Para os outros elementos, os desvios padrões relativos estão abaixo de 20%, valor aceitável para uma análise espectrográfica por arco de corrente contínua, considerando-se, além do mais, o emprego de um procedimento de extração por solventes.

No Laboratório de Espectrografia do IPEN – CNEN/SP determinam-se o molibdênio e o vanádio por excitação direta da matriz de urânio, utilizando-se o método da destilação fracionada. O molibdênio, por exemplo, tem sido determinado com auxílio do carreador AgCl na proporção de 6% em massa com relação à matriz  $U_3O_8$  mas sua volatilização é irregular e o limite de determinação semi-quantitativa é de 3 $\mu$ g/g. O vanádio é determinado com o emprego de 6% de NaF como carreador; a sua precisão analítica é maior do que para o molibdênio mas o seu limite de determinação também é de 3 $\mu$ g/g.

Tabela III

Linhas Espectrais e Faixa Analítica para a Determinação Espectrográfica de Nb, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W e Zr, a Partir de 10 g de U e Recolhendo-se as Impurezas em 20 mg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Razões das Linhas Espectrais	Faixa de Determinação ( $\mu\text{g/g}$ em U)
Nb 316,340 nm / Pd 324,270 nm	0,10 – 20
Hf 286,170 nm / Pd 324,270 nm	0,20 – 20
Mo 281,615 nm / Pd 324,270 nm	0,25 – 10
Ta 296,332 nm	1,0 – 20
Ti 325,291 nm / Pd 324,270 nm	0,16 – 10
V 313,027 nm / Pd 324,270 nm	0,25 – 10
W 265,654 nm	1,0 – 20
Zr 312,976 nm / Pd 324,270 nm	0,60 – 40

Tabela IV

Desvios Padrões Relativos e Erros Relativos Calculados Sobre os Resultados de Nove Determinações (três amostras de referência de mesmo valor nominal submetidas ao procedimento de extração)

Elemento	Valor Nominal (adicionado) ( $\mu\text{g/g}$ U)	Valor Médio (obtido) ( $\mu\text{g/g}$ U)	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
Nb	3,24	3,76	14	+ 16
Hf	3,00	3,48	14	+ 16
Mo	1,50	1,71	18	+ 14
Ta	3,00	5,00	37	+ 67
Ti	1,62	1,43	5,7	- 12
V	1,50	1,65	3,7	+ 10
W	3,00	4,37	7,9	+ 46
Zr	7,70	7,52	17	- 2,3

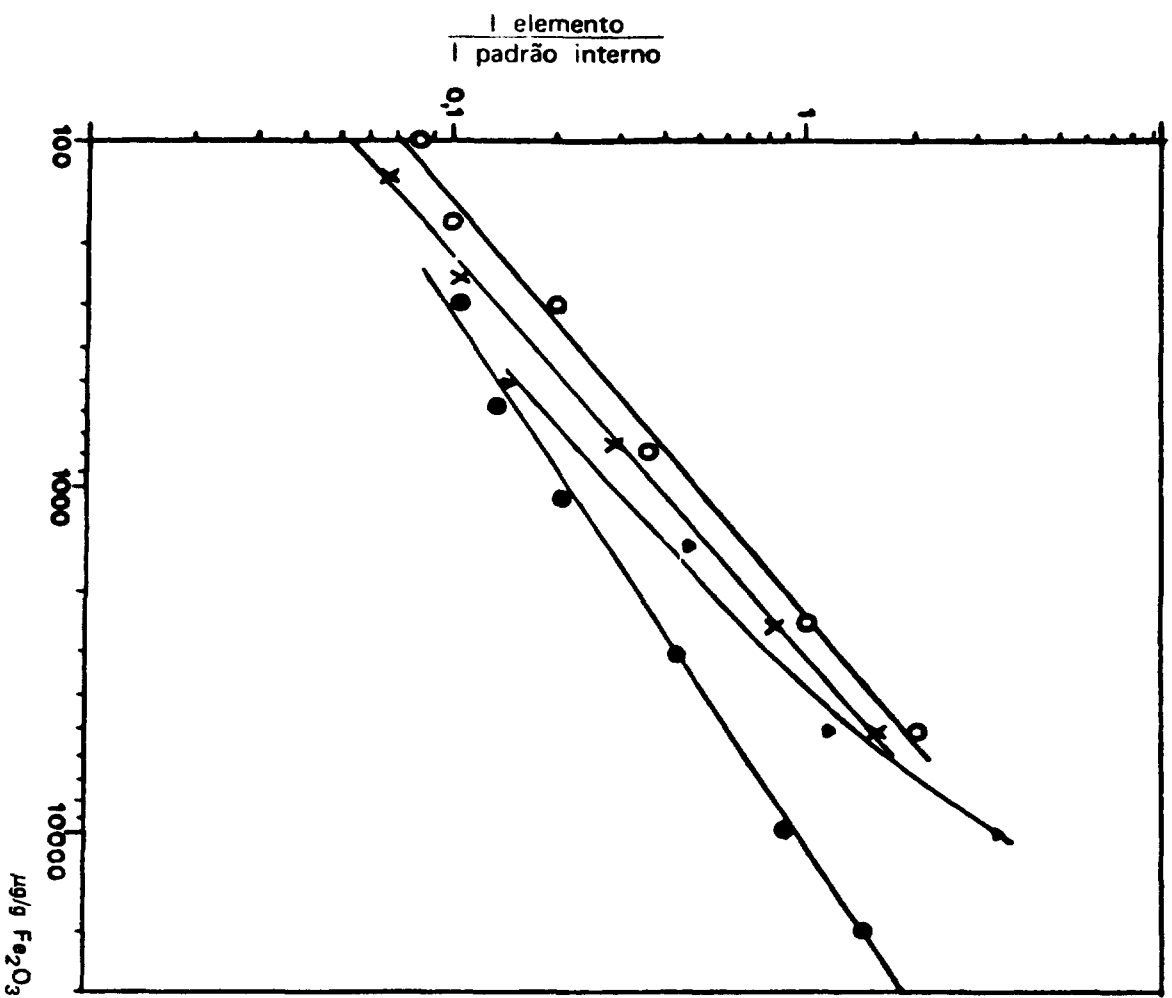


Figura 1 - Análise de Elementos Refratários em Compostos de Urânio. Curvas Analíticas para os Elementos Titânio, Zircônio, Tungstênio e Vanádio em Óxido de Ferro III. Simbologia e Linhas Espectrais Utilizadas:

- Ti 325,291 nm
- Pd 324,270 nm
- Zr 312,976 nm
- Pd 324,270 nm
- △ W 265,654 nm
- × V 313,027 nm
- × Pd 324,270 nm

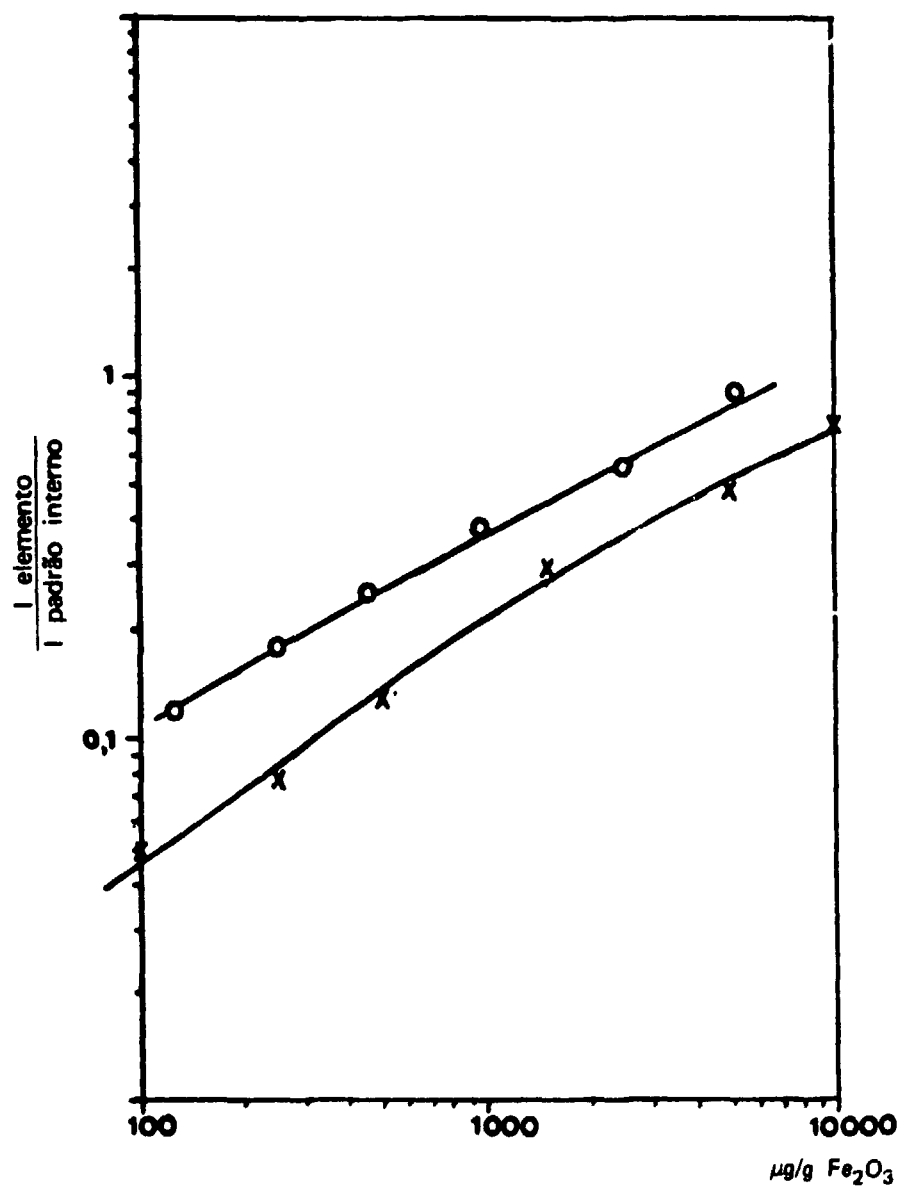


Figura 2 - Análise de Elementos Refratários em Compostos de Urânio. Curvas Analíticas para os Elementos Molibdênio e Háfênio em Óxido de Ferro III. Simbologia e Linhas Espectrais Utilizadas:

O  $\frac{\text{Mo } 281,615 \text{ nm}}{\text{Pd } 324,270 \text{ nm}}$

X  $\frac{\text{Hf } 286,170 \text{ nm}}{\text{Pd } 324,270 \text{ nm}}$

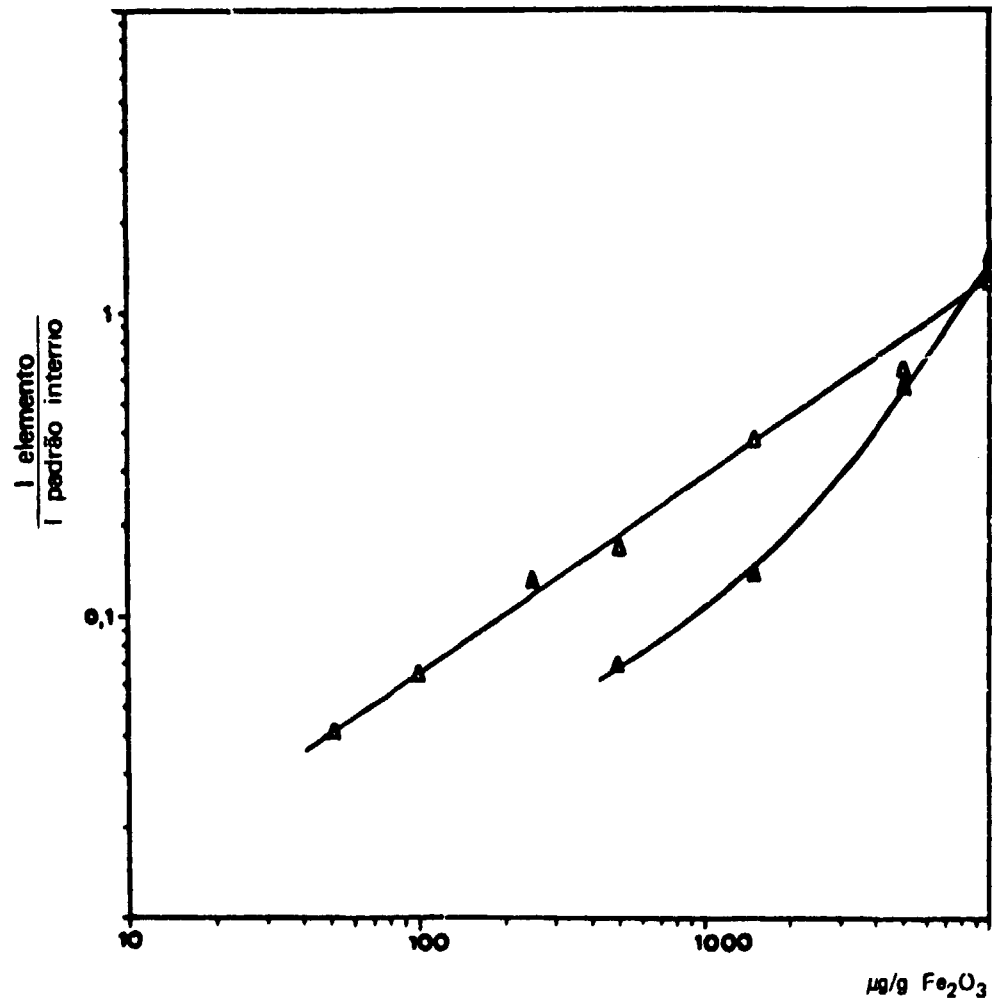


Figura 3 - Análise de Elementos Refratários em Compostos de Urânio. Curvas Analíticas para os Elementos Nióbio e Tântalo em Óxido de Ferro III. Simbologia e Linhas Espectrais Utilizados:

$\Delta$  Nb 316,340 nm  
 $\circ$  Pd 324,270 nm

$\blacktriangle$  Ta 296,332 nm

Os resultados de uma determinação direta de elementos refratários em uma matriz também refratária e de espectro complexo, ficam, em geral, comprometidos pela interferência espectral devido a essa matriz. Além disso, os espectros referentes a muitas impurezas refratárias são carentes de linhas sensíveis. Pelo método descrito, com a separação química prévia das impurezas, esses dois problemas são contornados. O óxido de ferro utilizado como matriz espectrográfica também produz um espectro rico em linhas mas, de qualquer forma, muito mais simples que o do urânio. Além disso, a inexistência de linhas muito sensíveis, referentes a algumas impurezas estudadas, é compensada pelo fator de enriquecimento prévio; assim, as faixas de determinação dos elementos podem ser manipuladas em função da massa inicial de urânio e da massa final de óxido de ferro.

O procedimento apresentado é muito trabalhoso e, além dos cuidados inerentes a qualquer processo de extração, neste trabalho a temperatura é controlada a valores inferiores a  $5^{\circ}\text{C}$  durante praticamente toda a sua execução. Todavia, os limites de determinação mais baixos e a melhor precisão analítica conferem vantagens ao presente método quando comparado com a excitação direta da matriz com carreador.

O emprego de centelha elétrica para a excitação da amostra aumenta a reprodutibilidade analítica e minimiza a interferência causada por pequenas quantidades de urânio que podem ser arrastadas para a fase orgânica, como descrito pela ASTM<sup>(2,3)</sup>. Porém, nesse caso, trabalha-se com quantidades muito pequenas de soluções e isso implica em um manuseio extremamente cuidadoso; solubiliza-se o resíduo com 5 ml de ácido clorídrico e 1 ml de ácido fluorídrico concentrados e evapora-se a  $0,5 \pm 0,2$  ml; essa solução é colocada no eletrodo de disco rotatório. A técnica por centelha não é muito sensível, e os limites e a precisão descritos pela ASTM<sup>(2,3)</sup> não são significativamente melhores do que os que se obtiveram por excitação com arco d.c.

O emprego de uma massa final fixa de óxido de ferro, completando-se a massa do resíduo obtido na extração, é uma estratégia utilizada para evitar erros caso a amostra contenha muito ferro como impureza. Esse artifício mostrou-se muito útil em análises posteriores de urânio metálico, cujo teor de ferro presente nas amostras era da ordem de  $1.000\mu\text{g/g}$ .

## APÊNDICE

Em uma avaliação de impurezas residuais no  $\text{UO}_2$  belga empregado determinou-se  $0,4\mu\text{g/g}$  de Mo e detectou-se os elementos Zr e Ti. Com o propósito de tornar viável a determinação de molibdênio a teores  $<0,4\mu\text{g/g}$ , procedeu-se à purificação de uma quantidade de  $\text{UO}_2$  por um procedimento de extração semelhante ao descrito, exceto por alguns ajustes posteriores.

A solução de sulfato de urânio purificado, resultante das extrações, é seca e calcinada a  $700^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Coloca-se novamente em solução, com concentração aproximada de  $50\text{g/l}$  de U em água e adiciona-se 3% (m/m de U) de EDTA. O procedimento da precipitação do diuranato de amônio (DUA) nesta solução, descrito resumidamente a seguir, foi baseado em Abrão<sup>(1)</sup> e Lima<sup>(16)</sup>.

Coloca-se em um bequer de 2 litros, 350 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1N e aquece-se a  $40^{\circ}\text{C}$ . A essa solução, adicionam-se, simultaneamente, as soluções de  $50\text{g/l}$  de U e  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, empregando-se duas buretas. Mantém-se um pH6, aproximadamente, pela medida constante com um pHmetro. Após o término da adição das soluções, agita-se durante meia hora, decanta-se por mais meia hora, filtra-se em filtro de Buchner e lava-se com solução a 2% de nitrato de amônio. Seca-se e calcina-se o DUA a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas.

A avaliação das impurezas nesse  $\text{U}_3\text{O}_8$  obtido indicou, ainda, a presença de traços de Zr e de Ti, mas não a de Mo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Spero Penha Morato, chefe do Departamento de Processos Especiais pelo apoio na realização deste trabalho, que foi financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A.; ARAÚJO, J. A.; FRANÇA JR., J. M. *Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de uranilo: descontaminação do íon sulfato*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub-278).
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods for chemical, mass spectrometric analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets*. 1983 (ASTM-C696). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 12: nuclear, solar, and geothermal energy, Volume 12.01, p. 167-70.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods for chemical, mass spectrometric nuclear and radiochemical analysis of uranium hexafluoride*. 1983. (ASTM-C-761). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 12: nuclear, solar, and geothermal energy, Volume 12.01, p. 435-41.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods for spectrographic analysis of uranium oxide  $U_3O_8$  by gallium oxide-carrier technique*. 1983. (ANSI/ASTM-E-402). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 12: nuclear, solar, and geothermal energy, Volume 12.02, p. 173-79.
5. ARTAUD, J. L'analyse et le controle analytique en energie nucleaire. Application à l'analyse de l'uranium. *Energ. Nucl., Paris*, 2 (2):93-104, 1960.
6. ATWELL, M. G. & HELLER, H. A. *The determination of microquantities of hafnium and zirconium in uranium and thorium materials*. Cincinnati, Ohio, National Lead Co. 1961. (TID-11209).
7. BURNETT, H. M. et alii. *Separation and spectrochemical determination of 0,5 to 5 ppm niobium, tantalum and titanium in uranium*. Los Alamos, N. M., Los Alamos Scientific Laboratory, 1968. (LA-3985).
8. CHEMICAL preparation procedures. In: *ANALYTICAL chemistry manual of the feed materials production center*. Cincinnati, Ohio, National Lead Company of Ohio, 1964. V.2, 2.1.4.1.1.3. (TID-7022).
9. DALE, L. S. Direct carrier distillation procedure for the spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. *Appl. Spectrosc.*, 28(6):564-8, 1974.
10. DALVI, A. G. I.; DEOGHAR, C. S.; SHESHAGIRI, T. K.; KHALAR, M. S.; JOSHI, B. D. *Determination of refractory elements in  $U_3O_8$  by carrier distillation emission spectrography*. *Talanta*, 25:665-8, 1978.
11. DHUMWAD, R. K. et alii *A direct method for the spectrographic determination of impurities of Hf in  $U_3O_8$  by carrier-distillation technique*. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1980. (BARC-1050).

12. FELDMAN, C. *Survey of sensitivity limits for the spectrographic determination of trace impurities in  $U_3O_8$* . Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1966. (ORNL-TM-1590).
13. GOMES, R. P.; LORDELLO, A. R.; ABRÃO, A. *Estudo da eficiência de  $AgCl$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $NaF$ ,  $LiF$  e  $SrF_2$  como carreadores espectrográficos na análise quantitativa de dezoito elementos micro-constituintes em urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA-Pub-467).
14. HERES, A. *Determination of Sn, Mo, Nb, Ta, Ti, W, V and Zr, impurities in uranium Separation of U by cupferron and spectrographic determination in a iron matrix*. CEA, Centre d'Estudes Nucleaires de Cadarache, France 1973. (CEA-R-4433).
15. KING, H. G. *In-situ characterization of common impurities in uranium metal by spark spectrochemistry*. Oak Ridge, Tnn. Y-12 Plant, 1974. (Y-1937).
16. LIMA, F. W. & ABRÃO, A. *Produção de compostos de urânio atômicamente puros no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1961. p.45. (IEA-Pub-42).
17. MOORE, F. L. Separation of zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. *Anal. Chem.*, 28(6):997-1001, 1956.
18. MORRIS, W. F. Determination of trace impurities in uranium. metal and uranium compounds. In: HARRAR, J. E. ed. *Analytical chemistry quarterly report, April through June, 1970*. Livermore, Ca., Lawrence Lab., 1970. (UCID-15644-70-2).
19. MUZIK, R. J. & VITA, O. A. Spectrographic microdetermination of refractory elements in uranium. *Anal. Chim. Acta*, 57:331-40, 1971.
20. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1950. p. 252-62.
21. PEPPER, C. E. *A review of spectrochemical emission methods and associated problems for the determination of impurities in nuclear grade uranium*. Cincinnati, National Lead Co., 1967. (NLCO-999).
22. PEPPER, C. E. & BLANK, G. R. *Spectrochemical determination of 1 ppm of Ta and W in  $U_3O_8$  using a carrier distillation method*. Cincinnati, Ohio, National Lead Co., 1973. (NLCO-1105).
23. PODOVIK, B. & SPENKO, M. Direct spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. *Anal. Chim. Acta*, 34:294-301, 1966.
24. RODDEN, C. J. Determination of trace quantities of Ga, Mo, Nb, Pd, Ta, Ti, V, W and Zr in uranium compounds by cupferron extraction. In: *CURRENT procedures for the analysis of  $UO_3$ ,  $UF_4$  and  $UF_6$* . Oak Ridge Tnn., Technical Information, Division, 1956. p. 110-4 (TID-7003).
25. SPECTROCHEMICAL determination of refractory elements in uranium bearing materials. In: SPEER, M. A. & SPRINGATE, R. T. eds. *Specifications testing manual. Section 6, Spectrochemical uranium samples*. Weldon Spring, Ma, Mallinkrodt Chemical Works, 1966. p. 375-85. (MCW-1507).
26. SPECTROCHEMICAL procedures. In: *ANALYTICAL chemistry manual of the feed materials production center*. Cincinnati, Ohio. National Lead Company, 1964. V.2, 2.1.5.1.1.5-8 (TID-7022).
27. *THE SPECTROGRAPHIC determination (concentration) of V, Ti, Sn, Zr and Mo in uranium metal, uranium hexafluoride and uranium tetrafluoride*. Harwell, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment 1955. (SCS-M-368).



28. VITA, O. A. *The separation and microanalysis of Nb, Ta, Ti, V and Cr. Application to uranium compounds.* Piketon, Ohio, Goodyear Atomic, 1966. (GAT-524).
29. YUSTES, H. G. & NINTZEL, I. V. *A carrier layer distillation methods in uranium.* In: ANNUAL progress report for the period July 1969 - June 1970. New Jersey, New Brunswick Lab., 1971 p. 53 (NBL-258).