

BR 7261207



**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA DE Li, Na E Ca EM  
URÂNIO E SEUS COMPOSTOS, APLICANDO-SE A  
TÉCNICA DE DESTILAÇÃO COM CARREADOR**

**Reginaldo Pereira Gomes e João de Brito**

**PUBLICAÇÃO IEA 497  
CEQ - APE 5**

**JANEIRO/1978**

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA DE Li, Na E Cs EM  
URÂNIO E SEUS COMPOSTOS, APLICANDO-SE A  
TÉCNICA DE DESTILAÇÃO COM CARREADOR**

**Reginaldo Pereira Gomes e João de Brito**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**Área de Processos Especiais**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**SÃO PAULO -- BRASIL**

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1977**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

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

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pironi

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

# ANALISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA DE Li, Na E Ca EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS, APLICANDO-SE A TÉCNICA DE DESTILAÇÃO COM CARREADOR

Reginaldo Pereira Gomes e João de Brito

## RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico quantitativo para a análise de Ca, Li e Na em urânio e seus compostos.

Utiliza-se a técnica de destilação com carreador, onde ~~selecionam-se~~ <sup>se leccionam-se</sup> as substâncias que permitem a determinação das impurezas em níveis de traços (micrograma do elemento por grama de urânio). Obtêm-se melhores resultados empregando-se os carreadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ , para determinação de Na e uma mistura de três partes de NaCl e uma parte de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , para determinação de Li e Ca, nas concentrações de 4 a 15%, respectivamente.

Os valores do desvio padrão relativo dos elementos Ca, Li e Na foram 11, 16 e 6,5% respectivamente.

## I – INTRODUÇÃO

O urânio utilizado como combustível nuclear não deve conter certos elementos como impurezas principalmente os de secção de choque elevada como boro, cádmio, prata, lítio, háfnio e alguns lantanídeos (gadolínio, samário, európio e disprósio). Esses elementos, presentes mesmo em frações de micrograma por grama de urânio, absorvem nêutrons térmicos, diminuindo a eficiência do combustível nuclear.

Desde há muito vem surgindo processos de purificação de urânio e, paralelamente, técnicas de análises das impurezas no urânio purificado. A espectrografia de emissão destaca-se entre outros métodos de análise, sendo muito utilizada para a verificação da pureza química do urânio, usado como combustível nuclear.

A Usina Piloto de Purificação de Urânio, em operação no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica transforma o diuranato de sódio bruto, proveniente da monazita, em diuranato de amônio (DUAN) e tetrafluoreto de urânio ( $\text{UF}_4$ ) de elevada pureza química.

O laboratório de espectrografia de emissão óptica, do Centro de Engenharia Química – Área de Processos Especiais, Instituto de Energia Atômica, entre outros laboratórios, analisa os compostos de urânio produzidos (DUAN e  $\text{UF}_4$ ). A princípio desenvolveram-se métodos semiquantitativos, devido a necessidade imediata da realização de tais análises. Posteriormente, estabeleceram-se vários métodos espectrográficos quantitativos. LORDELLO<sup>(7)</sup> determina os elementos lantanídicos em compostos de urânio, efetuando uma separação prévia de tais elementos por meio da técnica de cromatografia em coluna de alumina, em meio fluorídrico<sup>(1)</sup>. GOMES<sup>(6)</sup> desenvolveu um método quantitativo, onde determina dezoito elementos (Ag, Al, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, e Zn) traços em urânio e seus compostos, utilizando a técnica espectrográfica de destilação com carreador.

Além dos compostos de urânio, o mesmo laboratório de espectrografia analisa outras matrizes como tório, que é de muito interesse nuclear, e terras raras, que além de apresentar maior interesse para as indústrias eletrônicas, também é de muita utilidade na energia nuclear. BRITO<sup>(2)</sup> analisa quantitativamente elementos lantanídicos (Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm e Lu) em compostos de tório,

após preconcentração por cromatografia no sistema celulose-ácido nítrico-éter. FRIEDMANN<sup>(4)</sup> analisa quantitativamente os lantanídeos em matriz de terra rara de pureza química.

No presente trabalho utiliza-se a técnica espectrográfica de destilação com carreador, descrita por SCRIBNER e MULLIN<sup>(9)</sup>, em 1946. Esta técnica veio contribuir sobremaneira em análises de impurezas em matrizes refratárias, que apresentam espectro complexo, como é o caso típico do urânio. O carreador é uma substância de volatilização moderada (não refratário) que, adicionado à matriz, dificulta a sua excitação e facilita a destilação das impurezas. Assim registra-se um espectro em condições adequadas de análise, praticamente livre de fundo espectral.

Vários pesquisadores apresentam trabalhos de determinação de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. WATSON e STEELE<sup>(11)</sup> determinam cálcio em urânio em um intervalo de concentrações de 3 a 300 µg de cálcio/g urânio, utilizando NH<sub>4</sub>F como carreador e Al como padrão interno. CAPDEVILA<sup>(3)</sup>, utilizando 9% de uma mistura carreadora constituída de três partes de AgCl e uma parte de AgF, determina cálcio no intervalo de concentrações de 1,5 a 30 µg de Ca/g U. VOGEL et alii<sup>(10)</sup> determinam Na e Li nos intervalos de 10 a 40 e de 1 a 10 micrograma do elemento por grama de urânio, respectivamente, utilizando uma mistura de SrF<sub>2</sub> e AgCl, como carreador. KING e NEFF<sup>(6)</sup> determinam os seguintes elementos com seus respectivos intervalos de concentrações: Ca (10-1000 µg/g), Na (1-100 µg/g), Li (0,2-100 µg/g) e K (6-100 µg/g), usando como carreador 20% da mistura (4 AgCl + 1 AgF).

## II – OBJETIVO

O trabalho que se apresenta tem como finalidade o desenvolvimento de um método espectrográfico quantitativo de análise de Li, Na e Ca em urânio e seus compostos de elevada pureza química, utilizando a técnica de destilação com carreador. Procurou-se atingir baixos limites de detecção, para assim garantir a não interferência daqueles elementos no combustível nuclear.

Realiza-se a análise em matriz de octóxido de urânio (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) por ser um óxido relativamente fácil de se obter e, principalmente para a aplicação da técnica usada. A análise se estende ao urânio metálico e seus compostos, passíveis de conversão a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, como certos óxidos (UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>) e sais (UF<sub>4</sub>, UF<sub>6</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

## III – PARTE EXPERIMENTAL

### III.1 – Estudo dos Carreadores

Para a escolha da melhor substância a ser utilizada como carreador espectrográfico, verificou-se os principais requisitos de um bom carreador. Tais requisitos indicam que um carreador deve:

- 1) Apresentar elevada pureza química, não devendo conter, obviamente, os elementos estudados.
- 2) Ser quimicamente estável ao ar.
- 3) Volatilizar para o interior do plasma de modo a mantê-lo estável durante o período em que se registra o espectro.
- 4) Possuir potencial de ionização suficientemente elevado para fornecer níveis de excitação adequados para os elementos analisados.

Analisando-se esses requisitos selecionaram-se as seguintes substâncias: NaCl, AgF, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgCl e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ensaaram-se também misturas dessas substâncias, como carreadores, com o intuito de conseguir melhorar a sensibilidade da análise.

Experimentaram-se, individualmente, as seguintes porcentagens dos carreadores, em relação ao  $U_3O_8$ : 7% NaCl, 5% AgCl, 15% (3 NaCl + 1  $Y_2O_3$ ) e 20% (4 AgCl + AgF).

Para verificar o comportamento das substâncias escolhidas como carreadores, em relação às impurezas, sob o ponto de vista de sensibilidade das linhas espectrais dos elementos analisados, fez-se a observação da volatilização de cada um dos elementos com o carreador escolhido. Para esta observação utilizou-se a técnica espectrográfica de "placa móvel". Esta técnica utiliza um eletrodo contendo a mistura (120 mg) padrão de  $U_3O_8$ , as impurezas consideradas e o carreador. Posteriormente, excita-se o eletrodo e registra-se o espectro numa placa fotográfica. No presente trabalho, realizou-se a excitação num tempo de 60 segundos, sendo que de 5 em 5 segundos, movimentava-se a placa fotográfica automaticamente. Após os 60 segundos de exposição, tinham-se 12 espectros do padrão onde aparecem as linhas espectrais dos elementos estudados. Após as leituras densitométricas dessas linhas construíram-se as curvas de volatilização de cada um dos elementos, para cada carreador. Analisando essas curvas selecionaram-se os seguintes carreadores: 15% (4 NaCl + 1  $Y_2O_3$ ) para determinação de Ca e Li e 4%  $In_2O_3$  para determinação de Na.

### III.2 – Curvas de Calibração da Emissão Fotográfica

Utilizaram-se neste trabalho placas fotográficas de Ilford tipo R-52 e da Kodak tipo SA-1. Construíram-se as curvas de calibração usando o espectro do elemento ferro, obtido por meio do setor rotatório.

Calibraram-se as regiões de 6500 Å, na placa R-52, para o elemento Li e de 3300 e 4000 Å, na placa SA-1 para os elementos Na e Ca, respectivamente.

### III.3 – Preparação dos Padrões Espectrográficos

Utilizaram-se os padrões espectrográficos de  $U_3O_8$  produzidos pelo New Brunswick Laboratory (New Jersey – USA). São seis os padrões de  $U_3O_8$ , numerados de 95-1 e 95-6, preparados pela adição de impurezas, na forma de solução, a um padrão isento de impurezas. A tabela I indica a concentração de cada elemento analisado em cada um dos padrões.

**Tabela I**  
Padrões espectrográficos de  $U_3O_8$ , com as respectivas concentrações dos elementos estudados

Elemento	Padrão 95-1 ( $\mu g/g$ )	Padrão 95-2 ( $\mu g/g$ )	Padrão 95-3 ( $\mu g/g$ )	Padrão 95-4 ( $\mu g/g$ )	Padrão 95-5 ( $\mu g/g$ )	Padrão 95-6 ( $\mu g/g$ )
Li	25	10	5	2,5	1	—
Ca	25	10	5	5	2	1
Na	400	160	80	40	15	—

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

Adicionaram-se, individualmente, à cada um dos padrões de  $U_3O_8$ , os carreadores  $In_2O_3$  e a mistura de  $(4 NaCl + 1 Y_2O_3)$ , em porcentagens de 4 a 15%, respectivamente. Colocam-se cada uma das misturas em frascos de poliestireno e homogeneiza-se, em vibrador mecânico, durante 10 minutos.

Pesam-se 120 mg de cada mistura homogeneizada e colocam-se em eléctodos de grafita do tipo AGKSP-9066 (Union Carbide Co.). Por meio de um estilete de aço inoxidável, comprime-se a mistura no eléctodo. Este constitui o ânodo no arco elétrico.

### III.5 – Preparação das Amostras

A preparação da amostra para análise consiste primeiramente em converter o urânio e seus compostos, diferentes de  $U_3O_8$ , neste óxido, para posterior mistura com carreadores, conforme descrito em III.4.

É relativamente fácil transformar o próprio urânio e seus compostos em  $U_3O_8$ . A maioria dos compostos (diuranatos, carbonatos e outros óxidos), como o próprio urânio, por simples aquecimento sob lâmpada de raios infra vermelhos, depois em bico de Bunzen e posterior calcinação a aproximadamente  $800^{\circ}C$ , por uma hora, transformam-se em  $U_3O_8$ .

### III.6 – Linhas Espectrais Utilizadas

Em uma análise de traços a linha espectral do elemento que se analisa, deve apresentar boa sensibilidade, isto é, provocar enegrecimento na chapa ou filme fotográficos, mesmo estando em baixas concentrações (micrograma do elemento por grama da matriz ou menos). Deve estar, de preferência, numa região que não apresente fundo espectral intenso e nem interferências de linhas de outros elementos. Esses requisitos devem ser sempre levados em consideração para o bom desenvolvimento de um trabalho de espectrografia de emissão.

Verificou-se as melhores linhas espectrais dos elementos analisados por meio das tabelas de comprimentos de onda e do espectro obtido de um dos padrões de  $U_3O_8$ , contendo os elementos estudados. As linhas escolhidas estão relacionadas na Tabela II.

Tabela II  
Linhas Espectrais Utilizadas Para  
os Elementos Analisados

Elemento	Comprimento de Onda (Å)
Ca	3833,67
Na	3302,99
Li	6707,84

### III.7 – Equipamentos e Acessórios

- a) – Espectrógrafo de emissão óptica:  
Espectrógrafo de montagem tipo "Ebert", da Jarrel-Ash Co., de 3,4 m.
- b) – Microfotômetro:  
Microfotômetro comparador da Jarrel-Ash, sem registrador.

- c) – **Fotoprocessador:**  
Fotoprocessador da Jarrel Ash, com controle termostático.
- d) – **Fonte de excitação:**  
Jarrel Ash Standard Variource.
- e) – **Setor Logarítmico:**  
Modelo da Jarrel-Ash, construído para uma relação de intensidades ( $I_0/I$ ) = 2, com sete degraus e velocidade máxima de 260 rotações por minuto.
- f) – **Chapas fotográficas:**  
Chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1) e Ilford R-52, ambas de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento.
- g) – **Rede de difração:**  
Com 15000 linhas por polegada, com máscara de 3 cm de abertura, colocada na frente da rede de difração.
- h) – **Eléttodos:**  
Eléttodos de grafita, grau AGKSP, de elevada cristalinidade e condutividade térmica, procedentes da National Carbon Company. Os modelos usados foram:
- |           |   |         |   |      |
|-----------|---|---------|---|------|
| – Ânodo   | : | AGKSP   | – | 9066 |
| – Cátodo  | : | SPKL    | – | 4236 |
| – Suporte | : | AGKSP-L | – | 9919 |

#### 1.8 – Condições Experimentais

- a) – **Ângulos da rede de difração:**  
– Ângulo 1000 para o elemento Na  
– Ângulo 1176 para o elemento Li  
– Ângulo 1300 para o elemento Ca
- b) – **Tempo de pré-exposição:**  
5 segundos
- c) – **Tempo de Exposição:**  
35 segundos
- d) – **Corrente Eléttica:**  
10 ampéres, arco de corrente contínua, estabilizada em 230 volts
- e) – **Carga no Ânodo:**  
120 mg ( $U_3O_8$  + carreador)
- f) – **Fenda do Espectrógrafo:**  
10 micra de largura para o Li e Na.  
25 micra de largura para o Ca
- g) – **Distância entre os Eléttodos e a fenda do Espectrógrafo:**  
47 mm.
- h) – **Distância entre o Cátodo e o Ânodo:**  
4 mm.



- i) - **Tempo de Revelação:**  
3 minutos a 18°C (revelador D-19, da Eastman Kodak Co.).
- j) - **Banho Paralisador:**  
Stop Bath da Kodak, por alguns segundos.
- k) - **Fixação:**  
Fixer da Kodak, durante 5 minutos.
- l) - **Lavagem:**  
Água desionizada, durante 15 minutos.
- m) - **Secagem:**  
35 minutos em temperatura ambiente.
- n) - **Largura da Fenda do Microfotômetro:**  
5 micra.
- o) - **Altura da Fenda do Microfotômetro:**  
0,7 milímetros

### III.9 – Curvas Analíticas

Aos valores de transmitância (T) obtidos das linhas espectrais, nas exposições das amostras de  $U_3O_8$ , contendo quantidades conhecidas dos elementos analisados, aplicou-se a transformada de Seidel ( $S = \frac{100}{T} - 1$ )<sup>(8)</sup>, que torna mais extensa a parte retílinea da curva. Por meio destes valores obtém-se as curvas analíticas dos elementos colocando-se em gráfico os logaritmos dos valores de intensidades contra os logaritmos das concentrações correspondentes. Ilustram-se estas curvas nas figuras 1 e 2.

## IV – RESULTADOS E CONCLUSÃO

### IV.1 – Limites de Detecção

Procurou-se selecionar, entre os carreadores estudados neste trabalho, os que permitiram atingir os limites de detecção mais baixos,

A Tabela III apresenta os limites de detecção e as escalas úteis de concentração dos elementos analisados.

**Tabela III**  
Limites de Detecção dos Elementos Ca, Li e Na, Analisados,  
como Impurezas, em Urânio de Elevada Pureza

Elemento	Carreador	Limite de Detecção ( $\mu\text{gEI/gU}$ )	Intervalo Útil de Concentração ( $\mu\text{gEI/gU}$ )
Ca	16% ( $3\text{NaCl} + 1\text{Y}_2\text{O}_3$ )	1	1 – 25
Li	15% ( $3\text{NaCl} + 1\text{Y}_2\text{O}_3$ )	1	1 – 10
Na	4% ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )	15	15 – 400

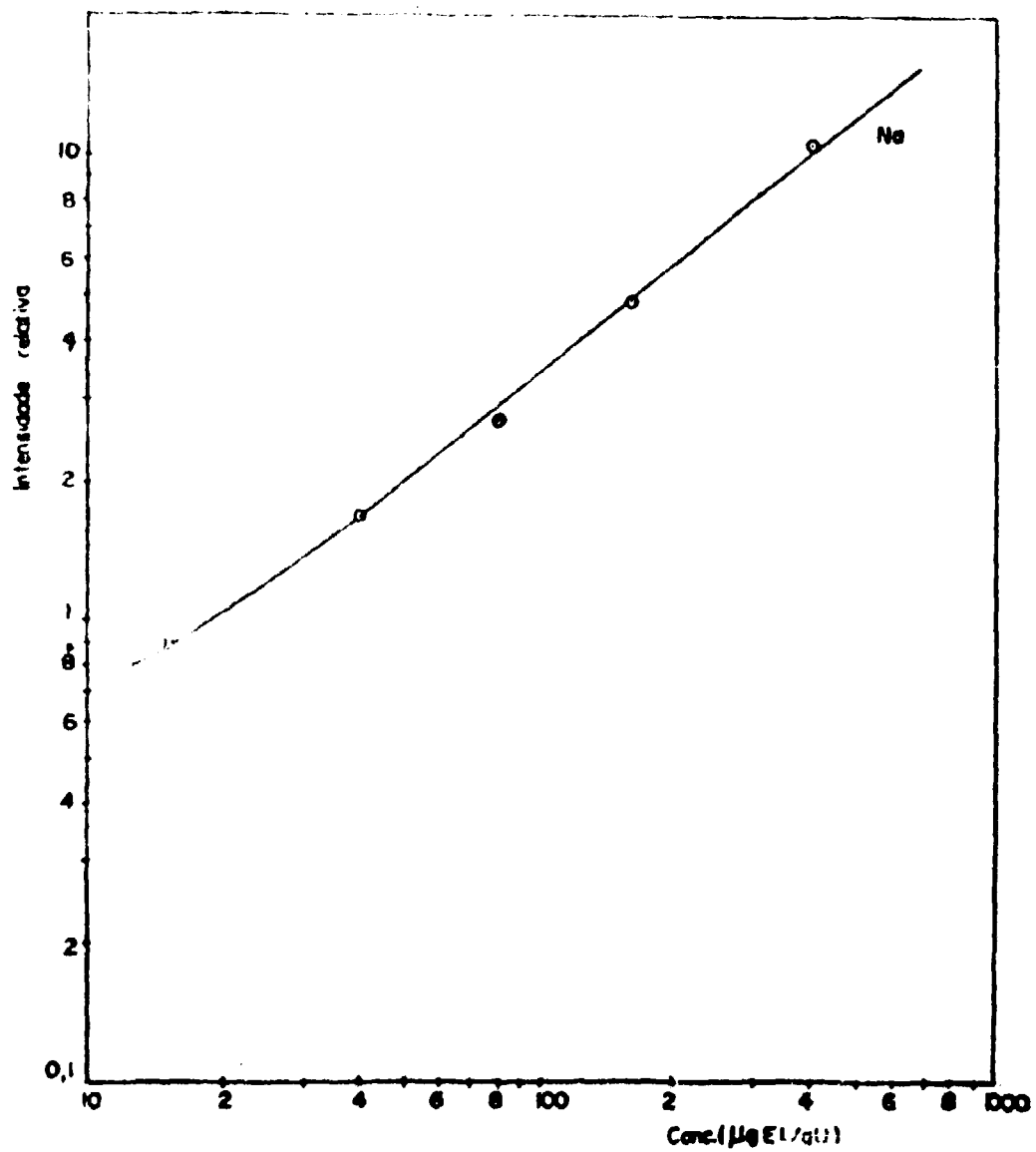


Figura 1 -- Curva Analítica do Elemento Na (3302,99 Å)

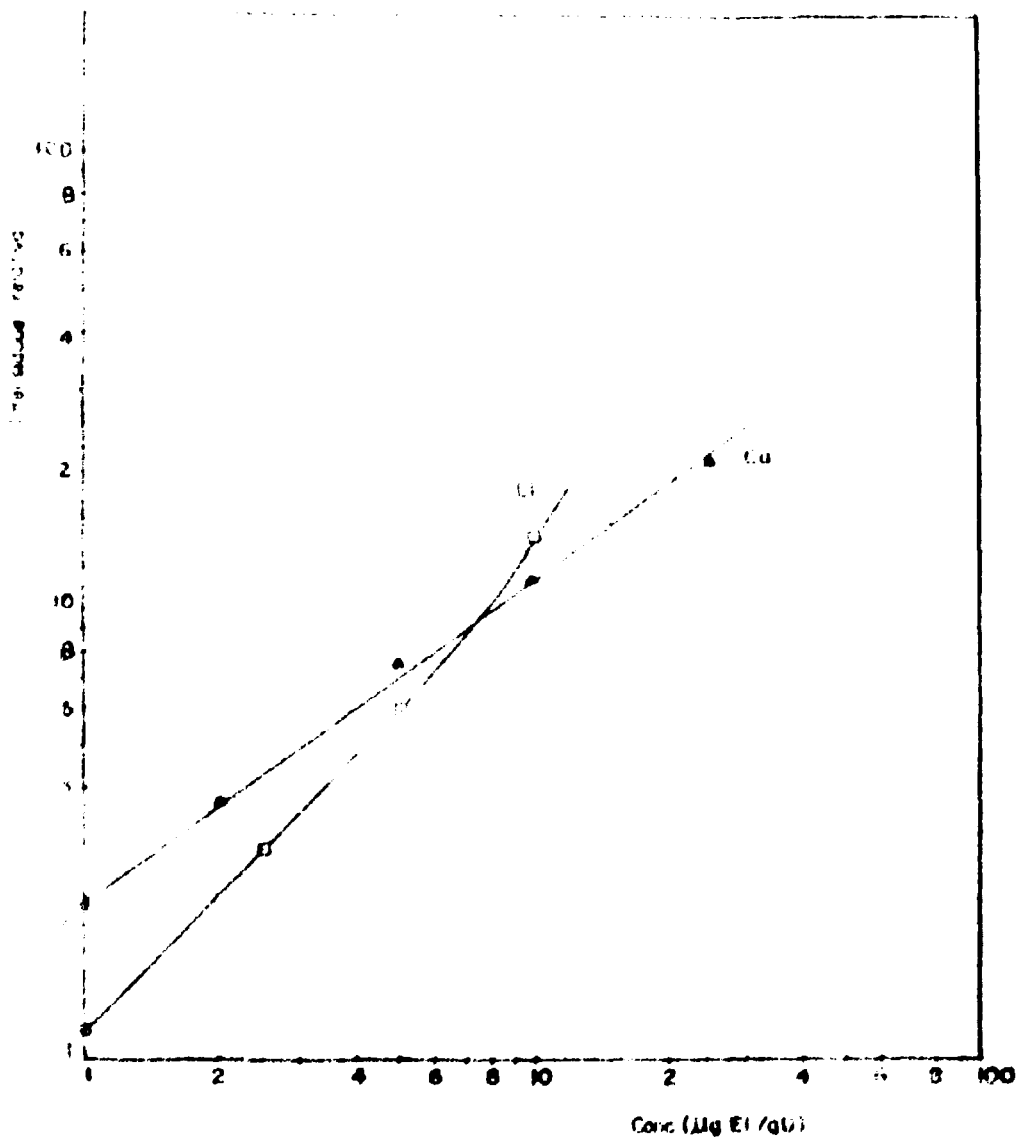


Figura 2 - Curvas Calibradas dos Elementos Ca(3933,67 Å) e Li(6707,84 Å)

#### IV.2 - Precisão do Método Proposto:

Calculou-se a precisão do método proposto, por meio do desvio padrão ( $\sigma$ ) e do desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) ( $\nu$ );

Ilustram-se os resultados destes cálculos na Tabela IV.

**Tabela IV**  
Precisão do Método Proposto para os Elementos Ca, Li e Na

Elemento	Nº de Determinações (n)	Média das Determinações ( $\bar{x}$ )	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	Desvio Padrão Relativo ( $\nu$ )
Ca	15	29,5	1,35	11
Li	16	5	0,8	16
Na	15	30	2	15

#### IV.3 - Consideração Final

No trabalho apresentado procurou-se analisar quantitativamente os elementos Ca, Li e Na, como impurezas em urânio e seus compostos, em limites de detecção os mais baixos possíveis. Observando os resultados, chegou-se à conclusão que para os três elementos, principalmente para o Li, que entre os três é o que provoca maior absorção de nêutrons, os limites de detecção conseguidos satisfazem perfeitamente o objetivo desejado, ou seja, o controle da pureza de urânio nuclearmente puro.

#### ABSTRACT

A spectrographic method for the quantitative determination of Ca, Li and Na in uranium base materials is described. The carrier distillation technique is used and a study is made for the selection of best carrier compounds. In  $U_3O_8$  matrix, the best results are obtained with 4%  $In_2O_3$  for the determination of Na and a 15% mixed carrier (3 NaCl + 1  $Y_2O_3$ ) for the determination of Ca and Li.

The minimum determination limit for Ca and Li is 1 ppm while for Na it is 15 ppm. The precision of the method is calculated and the relative standard deviation is found to be 11, 16 and 6,5% for Ca, Li and Na respectively.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem aos Senhores Doutor Claudio Rodrigues e Mestre Antonio Roberto Lordello, respectivamente Diretor da Área de Processos Especiais do Centro de Engenharia Química e Chefe do Laboratório de Espectrografia de Emissão, pelas sugestões e colaboração no desenvolvimento do presente trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid: preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jun. 1970. (IEA-217).

2. BRITO, J. *Determinação espectrográfica de algumas terras raras em tório e seus compostos: pré concentração por cromatografia no sistema celulose-HNO<sub>3</sub>-éter*. São Paulo, 1975 (Dissertação de Mestrado).
3. CAPDEVILA PEREZ, C. *Nuevas aportaciones e la determinación espectrográfica de impurezas en materiales de urânio por el método de destilación fraccionada con portador*. Madrid, Junta de Energía Nuclear, 1967. (JEN-191-DQ/1-65).
4. FRIEDMANN, R. *Controle do fracionamento de terras raras em uma unidade piloto pela técnica de espectrografia óptica de emissão*. São Paulo, 1977. (Dissertação de Mestrado).
5. GOMES, R. P. *Eficiência de algumas substâncias como carreadores espectroquímicos: aplicação na análise quantitativa de deztoito elementos traços em urânio e seus compostos*. São Paulo, 1976. (Dissertação de Mestrado).
6. KING, H. G. & NEFF, C. M. A new carrier for uranium oxide. *Appl. Spectrosc.*, New York, 17:51-3, 1963.
7. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de cromo, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado).
8. LOURENÇO, O. B. *Análise espectroquímica de emissão*. São Paulo, USP, Instituto de Química, 1973 (Apostila de curso, QFL-707).
9. SCRIBNER, B. F. & MULLIN H. R. Carrier distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium base materials. *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, Washington, 37:379-89, 1946.
10. VOGEL, R. S. An investigation of carrier compounds for the spectrochemical analysis of uranium by carrier distillation. In: PROCESS development quarterly progress report., Feb. 1962. Weldon Springs, Mo., Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, Feb. 1962. (MCW-1471) p.7-13.
11. WATSON, A. E. & STEELE, T. W. The carrier-distillation method for determination of impurities in uranium. In: ATOMIC ENERGY BOARD, Pelindaba. *A discussion on the programme of the Extration Metallurgy Division, 1st to 3rd December, 1965*. Pelindaba, South Africa, n. d. (PEL-12.) v. 5. p. 567-69.

