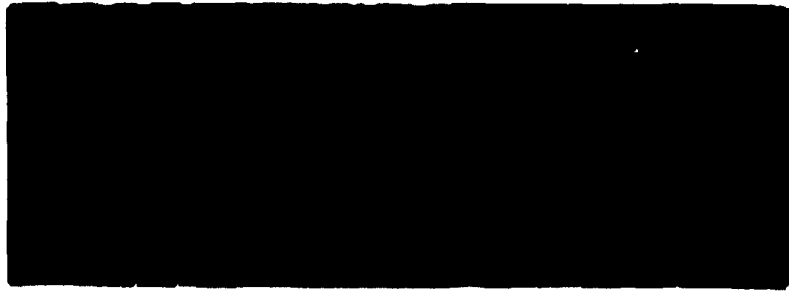


802.252

NUCLEBRAS

Empresas Nucleares Brasileiras SA



CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

CAIXA POSTAL 14131 - 13081-970 - BELO HORIZONTE - BRASIL

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM
COMPOSTO DE URÂNIO NUCLEARMENTE PURO
POR ESPECTROFOTOMETRIA ELETROTÉRMICA

Milton Batista Franco

NUCLEBRÁS/CDTN-531

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE APOIO TÉCNICO

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM
COMPOSTO DE URÂNIO NUCLEARMENTE PURO
POR ESPECTROFOTOMETRIA ELETROTÉRMICA

Milton Batista Franco

NUCLEBRÁS/CDTN-531

Trabalho apresentado no I Congresso Geral
de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 17-20
março de 1986.

Belo Horizonte
1986

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM COMPOSTOS DE
URÂNIO NUCLEARMENTE PURO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Milton Batista Franco

Departamento de Apoio Técnico

NUCLEBRÁS/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Belo Horizonte - MG

Resumo

A espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica foi usada para a determinação de Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Ni em padrões de óxido de urânio. As análises foram feitas sem dissolução e sem separação química prévia do urânio. Para os elementos mencionados, a técnica atende perfeitamente às especificações nucleares para qualificação do urânio nuclearmente puro.

Abstract

Atomic absorption spectrometry, with electrothermal atomization, has been used for the determination of Al, Cd, Cr, Fe, Mn and Ni in uranium oxide standards. The analysis were performed without sample dissolution and without uranium chemical separation. This technique is adequate for the qualification of nuclearly pure uranium, according to the standard specifications.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	4
2	ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA.....	4
3	FORNO DE GRAFITA HGA-70.....	7
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	9
5	PROCEDIMENTOS E RESULTADOS.....	9
6	CONCLUSÕES..	11
7	BIBLIOGRAFIA.....	14

1. INTRODUÇÃO

A produção de urânio de alta pureza depende do material processado e da minimização da contaminação em todos os estágios do processamento, especialmente no momento da fundição. Alta pureza é uma expressão de sentido relativo, na realidade, deve visar a utilização final do produto.

Quando o urânio nuclearmente puro e seus compostos são analisados, devem ser consideradas, além das impurezas que possam prejudicar suas propriedades físicas e químicas, aquelas que interferem nas propriedades nucleares do combustível. A soma das concentrações destas é avaliada em termos de seção de choque para absorção de nêutrons térmicos. Para facilitar a comparação dos teores dos vários elementos, é conveniente tomar um elemento químico que tenha seção de choque de absorção bem conhecida. Como referência, o elemento geralmente usado é o boro. Assim, pode-se caracterizar a capacidade de absorção de nêutrons térmicos de um elemento, expressa em massa de boro natural [1].

O total das impurezas não deve exceder o equivalente em boro de 4 partes por milhão, em peso, em relação ao urânio (Tabela 1).

A espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica é uma técnica que se ajusta perfeitamente às especificações nucleares, não só na análise do combustível como também do rejeito, controle do meio ambiente, materiais estruturais, etc. Além disso, essa técnica permite trabalhar com pequenas quantidades de material e amostras "in natura", diminuindo assim os riscos de contaminações.

2. ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

A chama é o meio mais conveniente usado para produção de vapor atômico em espectrofotometria de absorção atômica, e certamente permanecerá por muito tempo.

O aparecimento de técnicas de atomização por aquecimento através de corrente elétrica decorreu da demanda de maiores sensibilidades e

TABELA 1

EQUIVALENTE EM BORO PARA IMPUREZAS EM URÂNIO [1]

Impurezas	σ_a (10^{-24} cm ²)	Massa atômica	EB (ppm)
Alumínio	0,230	26,98	0,000122
Bário	1,170	137,34	0,000122
Berílio	0,010	9,01	0,000015
Boro	755	10,81	1,000000
Cálcio	0,43	40,08	0,000153
Côdmio	2550	112,40	0,325
Carbono	0,00373	12,01	0,000004
Chumbo	0,170	207,19	0,000011
Cobalto	38,00	58,93	0,00924
Cobre	3,85	63,54	0,000868
Cromo	2,90	52,00	0,000799
Disprósio	1100	162,51	0,0971
Estanho	0,60	118,70	0,000072
Európio	4600	152,00	0,434
Ferro	2,62	55,85	0,000672
Fósforo	0,19	30,97	0,000087
Gadolínio	46000	157,26	4,19
Magnésio	0,069	24,32	0,000040
Manganês	13,20	54,93	0,00344
Molibdênio	2,70	95,94	0,000403
Níquel	4,60	58,71	0,00112
Nitrogênio	1,88	14,00	0,00192
Oxigênio	0,0002	16,00	-
Prata	62,0	107,87	0,00824
Silício	0,13	28,09	0,000066
Samário	5500	150,35	0,525
Tungstênio	19,20	183,85	0,00150
Vanádio	5,00	50,94	0,00141
Zinco	1,10	65,37	0,000241
Zircônio	0,185	91,22	0,000029

 σ_a - Seção de choque de absorção

EB - Equivalente em boro

uso de quantidades menores de amostras. Atomizadores que usam esta técnica são mais difíceis de serem construídos, mais caros e também fisicamente mais volumosos que os nebulizadores/queimadores usados na técnica de chama; além disso requerem bastante energia e um equipamento sofisticado para registrar o sinal analítico [2].

O atomizador eletrotérmico mais usado é o forno de grafita. Ele apresenta grandes vantagens analíticas em relação à chama:

- requer apenas pequenas quantidades de amostras;
- líquidos viscosos, que apresentam dificuldade de nebulização na chama, são facilmente manuseados;
- produzem baixo sinal do ruído de fundo, resultando em uma melhor relação sinal/ruído;
- a eficiência de vaporização e de atomização é normalmente superior àquelas conseguidas no método de chama, em especial nos casos dos elementos que tendem a formar óxidos estáveis. Isto porque nos atomizadores de chama o volume é pequeno, não é necessária a diluição da amostra, o meio é altamente redutor, e a dissociação e vaporização são mais completas;
- há aumento de 10^4 a 10^5 vezes na sensibilidade em relação à chama, isto não só devido às características já descritas, como ao aumento do tempo de permanência do vapor atômico dentro do volume analítico;
- é possível a análise direta de amostras sólidas, sendo esta uma de suas grandes vantagens.

As interferências são o grande problema da atomização eletrotérmica. A produção de uma concentração atômica maior nesses atomizadores, resultando portanto em maior sensibilidade na determinação, significa também maior concentração de interferentes.

As interferências são classificadas como [3] :

- espectrais, causadas por absorção molecular e espalhamento de luz;
- volatilização do soluto, causadas por perdas, através da formação de compostos voláteis nas etapas de secagem e calcinação ou volatilização incompleta, devido à oclusão ou formação de compostos refratários;
- da fase vapor, causadas por alterações no equilíbrio de dissociação/ionização e formação de compostos voláteis.

3. FORNO DE GRAFITA HGA-70

O forno HGA-70 da PERKIN ELMER, usado no trabalho, consiste de um cilindro de grafita de 51 mm de comprimento e 8,6 mm de diâmetro (Figura 1). Este é apoiado nas extremidades por cones também de grafita, conectados a um invólucro metálico refrigerado a água.

A potência elétrica máxima (10V e 500mA) é fornecida ao atomizador através de cabos que saem do módulo de programação do sistema. Ela permite que sejam alcançadas temperaturas de 2500°C em apenas 5 segundos. Um fluxo de argônio ou nitrogênio, fluindo em volta e através do tubo, protege-o da oxidação atmosférica, de maneira que a entrada de ar no atomizador seja bastante reduzida.

O conjunto é posicionado no espectrofotômetro de absorção atômica no lugar do queimador que é usado na chama. Este posicionamento é feito de maneira que o feixe de luz passe pelo centro do forno.

O comando do sistema atomizador é feito por um módulo de programação contendo sete programas, que estabelecem de acordo com as necessidades da amostra, as melhores condições de temperatura e tempo para os estágios de secagem, calcinação e atomização.

O projeto original do sistema HGA vem sendo modificado ao longo do tempo. Os modelos novos apresentam mudanças nos tamanhos do atomizador e do tubo de grafita, nos estágios de temperatura, sistema de purgação, tempo para se atingir a temperatura máxima, e atomização sob condições térmicas mais constantes.

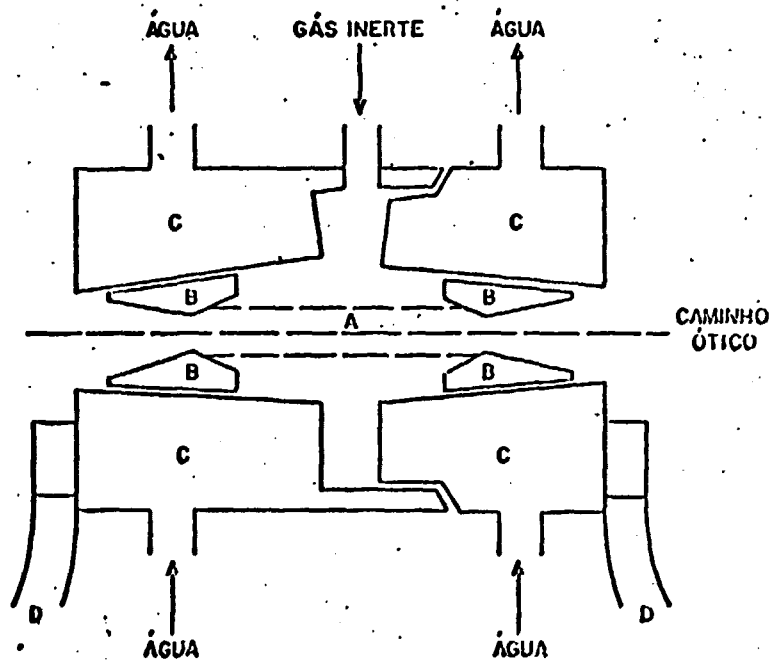


FIGURA 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO HGA-70, PERKIN-ELMER.

- A-CILINDRO DE GRAFITA
- B-CONES DE GRAFITA
- C-INVÓLUCRO METÁLICO
- D-CABOS DE ALIMENTAÇÃO

No equipamento utilizado, foram feitas modificações no sistema de purgação, uso de tubos de grafita pirolisados e plataforma de L'vov [2].

4. PARTE EXPERIMENTAL

- Forno de grafita PERKIN ELMER-HGA-70, acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN ELMER 303, um registrador TEXAS INSTRUMENTS, SERVO RITER II e um corretor de ruído de fundo PERKIN ELMER;
- lâmpadas de cátodo oco PERKIN ELMER, VARIAN e S & J JUNIPPER;
- soluções-estoque de 1 g/l dos elementos a analisar, preparadas a partir de ampolas TITRISOL MERCK;
- argônio para purgação do sistema, fluindo a taxa de 2 l/minuto;
- água de refrigeração, também fluindo a taxa de 2 l/minuto;
- tubos de grafita pirolisados em todas as determinações.

As condições operacionais estão na Tabela 2

A amostragem sólida (0,1 a 10 mg) é feita usando uma barqueta de tântalo para pesagem e colocação da amostra no centro do atomizador. Quando esta é atomizada, se o elemento de interesse estiver presente, será registrado um pico, que comparado a uma curva de calibração $\mu\text{g/ml}$ versus absorvância, dará a concentração deste, na amostra. A determinação dura cerca de 3 horas por elemento, pois cada ciclo de atomização leva de 3 a 4 minutos e são feitas normalmente de 8 a 10 amostragens, além de curvas de adições de padrões.

5. PROCEDIMENTOS E RESULTADOS

Para testar o método de atomização eletrotérmica na determinação de impurezas metálicas em urânio, as amostras do material de referência óxido de urânio do New Brunswick Laboratory RM (NBL-18) e RM

TABELA 2

CONDIÇÕES DE CALIBRAÇÃO DO HGA-70

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da LCO (mA)	Secagem		Calcinação		Atomização	
				Temp. (°C)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Tempo (s)
Al	309-UV	4	30	100	80	1100	90	2700	30
Fe	344-UV	3	14	100	80	1100	90	2600	20
Mn	403-UV	3	30	90	80	700	90	2000	20
Ni	352-UV	3	20	100	80	1100	90	2600	20
Cr	429-VIS	4	30	90	80	800	90	2200	20
Cd	229-UV	4	20	80	60	400	90	1900	20

(NBL-114), com certificados do valor da concentração de impurezas, foram analisadas para Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Ni.

Para verificar efeitos de matriz, soluções contendo quantidades conhecidas de urânio e das impurezas foram comparadas com as correspondentes soluções padrões destes elementos em meio aquoso. Nenhuma interferência apreciável foi notada, pelo menos a níveis maiores que 10%, em soluções de até 30 mg/ml (Tabela 3).

As soluções de calibração usadas foram mistas, com e sem urânio, e também soluções simples (elemento por elemento). Não se notaram discrepâncias entre elas.

A amostragem sólida foi usada para todas as determinações, eliminando assim tempo de dissolução e manuseio da amostra, e problemas de impurezas dos reagentes. O peso usado foi de 10 mg para todos os casos.

Os resultados analíticos, bem como os resultados certificados de composição das amostras estão na Tabela 4.

6. CONCLUSÕES

O método analítico proposto pode ser convenientemente usado para determinações quantitativas de Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Ni em óxidos de urânio.

As determinações podem ser feitas sem separação química prévia do urânio. Esse tipo de amostragem é mais demorado, pois cada determinação requer várias pesagens e há o risco de amostragem inadequada, quando se trabalha com pesos muito pequenos (em torno de 1 mg).

Foram feitas várias leituras de padrões e amostras, e as medidas de absorvância comparadas com as curvas de calibração (linearizadas pelo método dos mínimos quadrados, após uso do critério de Chauvenet para eliminar pontos estatisticamente não significativos).

O desvio padrão calculado foi multiplicado pelo fator de Student ao nível de confiança de 68,8%, para dar o intervalo de confiança de 1σ.

TABELA 3

EFEITOS DO URÂNIO SOBRE Fe, Cr, Mn, Ni e Cd

Elemento (ng)	Urânio (µg)	Absorbância média	Nº de repetições	Desvio padrão	t tabelado	t calculado
Fe - 2	0	7,61	4	0,37	± 3,18	+ 1,77
	600	8,10	4	0,41		
Cr - 2	0	7,50	4	0,29	± 3,18	+ 0,75
	3000	7,74	4	0,57		
Mn - 1	0	7,10	4	0,27	± 3,18	- 0,68
	3000	6,99	4	0,18		
Ni - 1	0	4,43	4	0,38	± 3,18	- 0,22
	3000	4,38	4	0,24		
Cd - 1	0	5,40	3	0,32	± 4,30	+ 2,24
	3000	5,96	3	0,29		

TABELA 4

PRECISÃO E EXATIDÃO DA ANÁLISE DE ÓXIDO DE URÂNIO

Elemento	Quantidade certificada (ppm)	Quantidade encontrada (ppm)	Desvio padrão	Nº de repetições	Nº de pontos da curva	t tabelado	t calculado
Al	6,6	6,76	1,31	8	7	± 2,37	+ 0,34
Cd	< 0,2	0,014	0,003	10	12	± 2,26	+ 0,73
Cr	3,0	2,9	0,56	9	14	± 2,31	- 0,54
Fe	13,0	12,52	1,00	7	9	± 2,45	- 1,27
Ni	3,1	3,5	0,44	6	10	± 2,26	+ 2,23
Mn	1,1	1,15	0,22	10	10	± 2,26	+ 0,73

O teste t foi aplicado a nível de significância de 5%, para verificar se a quantidade encontrada para cada elemento foi significativa diferente do valor certificado, concluindo-se que os resultados analíticos concordam perfeitamente com as especificações nucleares.

7. BIBLIOGRAFIA

- |1| ALVARENGA, M.G. Especificações internacionais para urânio nuclearmente puro e seus compostos. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1975. (NUCLEBRÁS/IPR/LAQ-07/75)
- |2| FRANCO, M.B. Uso da atomização eletrotérmica para a determinação de impurezas metálicas em compostos de urânio nuclearmente puro. Belo Horizonte, 1985. Tese de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- |3| MATOUSEK, J.P. Interferences in electrothermal atomic absorption spectrometry, their elimination and control. Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 4: 247-310, 1981.