

B28714565

ISSN 0101 3084

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

SEPARAÇÃO DE NITRATO EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR TROCA  
IÔNICA, SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA E POR  
CROMATOGRÁFIA DE IONS

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 90

NOVEMBRO 1985

SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO DE NITRATO EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA,  
SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA E POR  
CROMATOGRAFIA DE ÍONS**

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B.11.10

CHROMATOGRAPHY

ION EXCHANGE

NITRATES

SPECTROPHOTOMETRY

URANIUM COMPOUNDS

# SEPARAÇÃO DE NITRATO EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA, SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA E POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS<sup>(\*)</sup>

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

## RESUMO

Descreve-se um procedimento simples e seguro para a separação de nitrato em compostos de urânio por fixação de íon  $UO_2^{++}$  em resina catiônica forte e determinação do íon nitrato no efluente.

Determina-se o nitrato por método espectrofotométrico usando-se o ácido 1-fenol-2,4-dissulfônico, formando-se pela reação de ambos um complexo de coloração amarela, cuja intensidade é maior em meio alcalino. O intervalo de determinação de nitrato por este método é de 1 a 10  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ , requerendo u'a massa de 10 a 100 microgramas de nitrato, facilmente atingível pela concentração via resina catiônica. Embora sensível, este método apresenta vários interferentes, e re eles o urânio-VI, por ser amarelo. Esta dificuldade é contornada pela separação em resina.

Como alternativa usa-se o método da cromatografia de íons, injetando-se no aparelho o efluente da coluna de resina catiônica contendo íon nitrato. Faz-se a determinação por comparação das alturas dos picos nos cromatogramas obtidos com a solução análise e com soluções padrões. O método é muito sensível, reprodutível e conveniente para análises de rotina, permitindo a determinação de frações de parte, por milhão de  $\text{NO}_3^-/\text{U}$ .

O trabalho compara o método colorimétrico com a determinação por cromatografia de íons. A técnica se aplica para as soluções de urânio e compostos de interesse no ciclo do combustível nuclear, especialmente óxidos, diuranatos, peróxidos e tricarbonato de urânio e amônio.

## ION EXCHANGE SEPARATION OF NITRATE FROM URANIUM COMPOUNDS AND ITS DETERMINATION BY SPECTROPHOTOMETRY AND ION CHROMATOGRAPHY

## ABSTRACT

A procedure for the separation of nitrate from uranium compounds by retention of uranyl ion on a cationic ion exchanger and its determination in the effluent is described.

(\*) Trabalho apresentado no XXIII Congresso Brasileiro de Química, realizado em Blumenau, de 10 a 15 de outubro de 1982.

Nitrate is analysed by the spectrometric method with 1-phenol-2,4-dissulphonic acid. This determination covers the 1 to 10  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$  range and requires an amount of 10 to 100  $\mu\text{g NO}_3^-$ .

The main interference is uranium (VI) due its own intense yellow color. This difficulty is overcome by the complete separation of  $\text{UO}_2^{++}$  with the cationic resin.

Alternatively, the ion chromatography technique is used for the determination of nitrate in the effluent of the cationic resin.

The determination was easily made by the comparison of the nitrate peak heights of the analyte and the standard solutions.

The ion chromatography method is very sensitive (0,3  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ ), reproducible and suitable for routine analysis and permits the determination of fraction of part per million of nitrate in uranium.

The results of nitrate determination using both spectrophotometric and ion chromatography techniques are compared. The method is being routinely applied for the quality control of uranium compounds in the fuel cycle, specially uranium oxide, ammonium diuranate, uranium peroxide and ammonium uranyl tricarbonate.

## INTRODUÇÃO

A presença de nitrato em compostos de urânio destinados ao processo nuclear é nociva sob vários aspectos.

O nitrato contribui para a corrosão dos fornos, devido à formação de óxidos nitrosos, quando o  $\text{UO}_3$  é reduzido a  $\text{UO}_2$ . Além disso, a presença de nitrato provoca a formação de nitreto de urânio. Outro inconveniente ocorre no reator com a formação de  $^{14}\text{C}$  pela reação  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  a partir do nitrogênio presente no combustível nuclear.

Torna-se necessário, portanto, um método rápido e preciso para o controle do teor de nitrato em compostos de urânio. Além disso, a determinação de nitrato é importante em outros controles analíticos como, por exemplo, o acompanhamento dos processos de precipitação de peróxido de urânio e como apoio nas caracterizações termoanalíticas.

Os principais métodos de determinação de nitrato baseiam-se na volumetria, gravimetria, gasometria, espectrofotometria, espectrofluorimetria, polarografia e determinação por eletrodo seletivo de íons.

No trabalho de Bolts<sup>(1)</sup> sobre determinações de ânions em soluções e no trabalho de Wirkner<sup>(6)</sup> sobre a determinação de nitrato em soluções de tório, encontra-se uma boa revisão desses métodos para a determinação de nitrato.

Os métodos espectrofotométricos são os mais sensíveis e conseqüentemente os mais usados. Baseiam-se principalmente na nitração ou na oxidação de um composto orgânico, na redução do nitrato a nitrito ou amônia, na formação de um complexo de associação ou na absorção do nitrato na região do ultra violeta.

Segundo vários autores<sup>(2, 3, 5)</sup>, o ácido 1-phenol-2, 4-dissulfônico é o reagente mais usado para a determinação espectrofotométrica de nitrato devido à sua sensibilidade e ao intervalo de aplicabilidade a várias amostras. A reação é altamente sensível. O nitrato juntamente com o reagente forma um complexo de coloração amarela a qual é intensificada em meio alcalino.

As principais interferências citadas na literatura, fora íons coloridos (como o urânio), são as devidas a nitrito, cloreto e matéria orgânica<sup>(2, 3)</sup>, sendo necessária sua separação prévia.

Utilizou-se, no presente trabalho, uma coluna com resina catiônica na forma ácida. O íon urânio é quantitativamente retido na resina e o ânion de interesse e demais ânions presentes na amostra são eliminados da coluna por meio de lavagem com água destilada. No eluído é feita a determinação de nitrato.

Uma nova técnica aplicada à análise de íons em solução é a cromatografia de íon, desenvolvida por Small, Stevens e Bauman<sup>(4)</sup>. Esta técnica combina a capacidade e eficiência da separação de uma resina de troca iônica com a medida condutimétrica para a detecção e determinação.

Nesta técnica usam-se resinas de troca iônica, do tipo peculiar, composta por matriz esférica do poliestireno cruzado com divinilbenzeno para fornecer uma estrutura rígida. Os grupos funcionais, como ácido sulfônico ou aminas quaternárias, são quimicamente ligados à superfície da matriz. As resinas são empacotadas firmemente nas colunas através das quais a solução amostra e o eluente são bombeados sob pressão. Usam-se geralmente duas colunas. A primeira é uma coluna cromatográfica onde se resolve a mistura de íons, com a resina pelicular.

A segunda coluna (supressora, resina convencional) é acoplada em série à coluna de separação. Sua função é reter os cátions ou os ânions indesejáveis que provêm da amostra e do eluente. Por exemplo, numa análise de ânions, a solução e o eluente fluem pela primeira coluna onde os ânions são separados e, ao passar pela segunda coluna, os cátions da solução substituem os cátions  $H^+$  da resina. Assim, as espécies aniônicas saem no efluente como HCl,  $HNO_3$  e outros, em tempos diferentes, e sua presença é acusada pelo condutímetro, sucessivamente.

A título de ilustração, apresenta-se, na Figura 1, um cromatograma obtido com uma solução que contém, por mililitro: 3  $\mu g$   $F^-$ , 4  $\mu g$   $Cl^-$ , 10  $\mu g$   $NO_2^-$ , 50  $\mu g$   $PO_4^{3-}$ , 10  $\mu g$   $Br^-$ , 30  $\mu g$   $NO_3^-$  e 50  $\mu g$   $SO_4^{2-}$ . Pode-se ver que os íons mais interferentes na determinação do nitrato são o  $Br^-$  e o  $SO_4^{2-}$ , pois apresentam picos próximos ao do nitrato. Altas concentrações desses íons podem provocar picos largos que prejudicam a determinação do nitrato. O limite mínimo de determinação estimado para nitrato por esta técnica é 0,3  $\mu g/mL$ .

Tanto o método espectrofotométrico como o método de cromatografia de íons foram examinados, no presente trabalho, para serem aplicados no controle do teor de nitrato em compostos de urânio produzidos e purificados no Departamento de Engenharia Química (MQ) do IPEN. Esses compostos não contém ânions interferentes em teores que possam prejudicar a determinação de nitrato por espectrofotometria.

Faz-se também, neste trabalho, uma comparação dos dois métodos para ser aplicado, no Departamento de Engenharia Química, aquele que apresentar maiores vantagens, principalmente quanto ao fator tempo, no controle rotineiro do teor de nitrato em compostos de urânio.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamento

Espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 356.

Cromatógrafo de íons DIONEX, modelo 10, equipado com uma coluna de separação de ânions com 3 mm de diâmetro e 25 cm de altura e uma coluna supressora de ânions com 6 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

### Reagentes

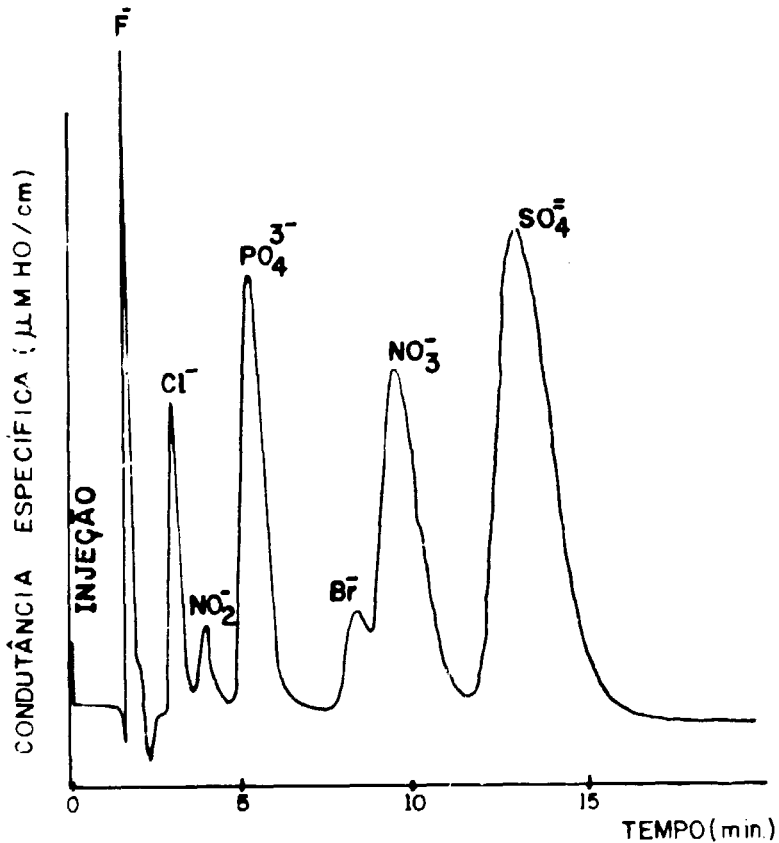
Ácido 1-fenol-2,4-dissulfônico: Dissolver 25 g de fenol P. A. em 220 mL de  $H_2SO_4$  concentrado P. A. (98%). Deixar em banho-maria por duas horas e guardar em frasco bem fechado, para evitar umidade.

Hidróxido de potássio: 12 M.

Solução estoque de nitrato contendo 1 mg de  $NO_3^-$ /mL, preparada por dissolução de  $KNO_3$ .

Soluções padrões de nitrato, preparadas por diluição da solução anterior.

- Ácido sulfúrico P. A.
- Ácido perclórico P. A.
- Resina catiónica Dowex 50W-X12.



Concentrações ( $\mu g/mL$ ):  $F^- = 3$ ,  $Cl^- = 4$ ,  $NO_2^- = 10$   
 $PO_4^{3-} = 50$ ,  $Br^- = 10$   
 $NO_3^- = 30$ ,  $SO_4^{2-} = 50$

Figura 1 Cromatograma Típico de uma Separação de Ânions.

## 1 – Método Espectrofotométrico

### Dissolução da amostra e separação do urânio

Dissolver 5 g do composto de urânio em 5 mL de ácido perclórico concentrado ou em 1 a 2 mL de ácido sulfúrico concentrado com leve aquecimento, se necessário, e completar o volume a 50 mL com água destilada.

Montar uma coluna de 8 mm de diâmetro interno contendo 9,0 mL de resina catiônica. Condicionar a resina com ácido sulfúrico 2 M e lavar com água destilada até o efluente não apresentar mais acidez. Pipetar uma alíquota da solução de urânio que contenha no máximo o equivalente a 1 g de  $UO_2^{++}$  e percolar pela coluna com uma vazão de 1 mL/min. Lavar a coluna com água destilada, recolhendo o efluente em balão volumétrico de 50 mL.

A regeneração da coluna é feita com 50 mL de  $H_2SO_4$  2 M.

### Determinação de Nitrato

Pipetar uma alíquota conveniente (50 a 500  $\mu g$   $NO_3^-$ ) da solução que contém nitrato, adicionar algumas gotas da solução de hidróxido de potássio 12 M até pH 7,0 a 8,5 e evaporar lentamente até secar. Esfriar, adicionar ao resíduo 1 mL de ácido 1-fenol-2,4-dissulfônico e esperar 10 minutos até que se complete a reação. Se necessário, agitar com vareta de vidro. Adicionar água destilada, transferir para um balão volumétrico de 50 mL, adicionar 3,5 a 4 mL de solução de hidróxido de potássio 12 M e completar o volume com água destilada. Fazer a leitura no espectrofotômetro em 405 nm frente a um branco dos reagentes.

## 2 – Cromatografia de Íons

O volume de solução a analisar, injetado no cromatógrafo de íons em cada análise, é de 100  $\mu gL$ , pré-programado pelo próprio equipamento.

A eluição do nitrato é feita com uma solução que contém uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio ( $Na_2CO_3$  0,0024 M +  $NaHCO_3$  0,003M).

A regeneração da coluna supressora é feita com ácido sulfúrico 1 M.

### Curva de Calibração

A partir da solução estoque, preparam-se soluções padrão: com 1 a 100  $\mu g$  de  $NO_3^-/mL$ . Cada uma dessas soluções foi injetada no cromatógrafo e o pico característico dos íons  $NO_3^-$  foi registrado, dependendo das condições da análise, entre 10 a 14 minutos.

Para a quantificação fez-se a medida da altura do pico. De acordo com o manual do equipamento, essa medida contribui com um erro de até 0,5% na precisão dos resultados. Faz-se a curva de calibração para se saber a faixa em que a resposta do detector é linear com a concentração de nitrato.

### Determinação do Nitrato

Fazer a dissolução da amostra e a separação do urânio conforme descrito para o método



espectrofotométrico. Após a separação do urânio, dilui uma alíquota do eluído de tal forma que a concentração de nitrato esteja entre 0,5 a 100  $\mu\text{g/mL}$ .

Para a quantificação dos teores de nitrato na amostra, usar o método de adição padrão ou o método de comparação com padrão externo.

Nas análises executadas neste trabalho, fizeram-se, geralmente, 4 adições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela I correspondem a 6 determinações de nitrato obtidas pelo método espectrofotométrico em uma amostra  $\text{UO}_3$  de procedência belga. O desvio padrão relativo desse conjunto de análises é 1,75%, indicando que o método apresenta uma boa reprodutibilidade.

**Tabela I**

Reprodutibilidade da Determinação de  $\text{NO}_3^-$  em  $\text{UO}_3$  pelo Método Espectrofotométrico, após a Separação do Urânio.

$\text{NO}_3^-$ na solução ( $\mu\text{g/mL}$ )	$\text{NO}_3^-$ na amostra (mg/g U)
5,9	8,9
5,7	8,5
5,8	8,6
5,6	8,5
5,7	8,5
5,7	8,5
Média: $8,58 \pm 0,25$ desvio padrão relativo: 1,75%	

Na Figura 2, apresenta-se a curva de calibração para a determinação de nitrato pelo método espectrofotométrico. Pode-se observar que obedece à Lei de Beer no intervalo de concentração de 1 a 10  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ , sendo que a melhor faixa de trabalho corresponde à concentração de 2 a 8  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ . O limite de detecção é de 1  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ .

O método é relativamente rápido (2 horas, em média), preciso e sensível. Satisfaz, portanto, às exigências de análises de rotina, no controle do teor de nitrato em compostos de urânio.

Na Tabela II apresenta os resultados de 8 determinações de nitrato em amostras de  $\text{UO}_4$ , obtidos por meio do cromatógrafo de íons. Pode-se observar que a reprodutibilidade do método é excelente, pois o desvio padrão relativo desse conjunto de análises é de 0,25%. Na Tabela III estão os resultados de análises de nitrato em várias amostras de  $\text{UO}_3$  e  $\text{UO}_4$ , obtidos pelos dois métodos. Pode-se ver que há boa concordância entre eles.

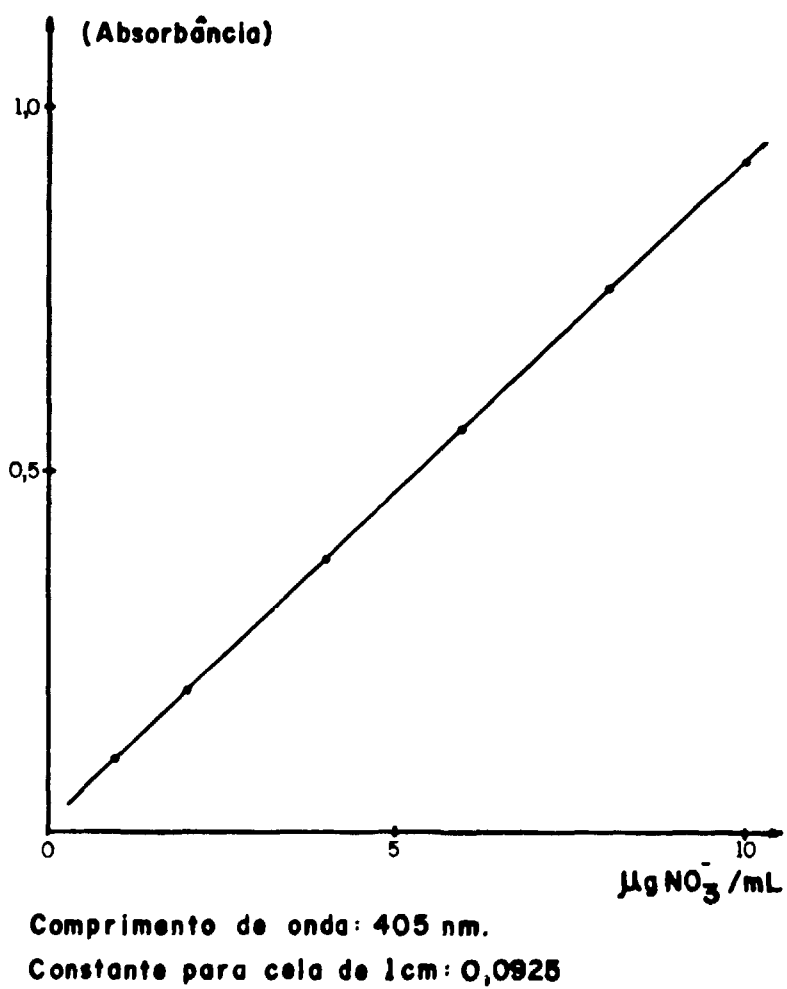


Figura 2 – Curva de Calibração para Nitrato. (Método Espectrofotométrico).

Tabela II

Reprodutibilidade da Determinação de  $\text{NO}_3^-$  em Amostras de  $\text{UO}_4$  pelo Cromatógrafo de Íons, após a Separação do Urânio

$\text{NO}_3^-$ na solução ( $\mu\text{g/mL}$ )	$\text{NO}_3^-$ na amostra (mg/g U)
6,70	106,3
6,70	106,3
6,75	107,1
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3
Média: $106,4 \pm 0,25$ desvio padrão relativo: 0,26%	

Tabela III

Determinação do Teor de  $\text{NO}_3^-$  em  $\text{UO}_3$  e  $\text{UO}_4$  após Separação em Coluna Catiônica pelo Método Espectrofotométrico e por Cromatografia de Íons

AMOSTRA $\text{UO}_3$ N°	(mg $\text{NO}_3^-/\text{g U}$ )	
	ESPECTROFOTOMÉTRICO	CROMATOGRAFIA DE ÍONS
3	2,8	2,9
4	2,4	2,4
5	2,6	2,7
7	2,4	2,8
8	10,6	10,2
9	3,7	3,5
$\text{UO}_4$		
7	103,5	106,3
43	56,2	59,4
44	38,8	39,7
46	37,7	40,4
51	70,8	76,6
52	72,9	77,4
(80-57)	91,8	96,7

As Figuras 3 e 4 apresentam cromatogramas de efluentes das amostras de  $UO_4$  dissolvidos respectivamente em  $H_2SO_4$  e  $HClO_4$ . Observa-se que a dissolução da amostra de  $H_2SO_4$  não é conveniente, porque os picos dos íons  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  são próximos e um excesso de  $SO_4^{2-}$  pode interferir na determinação da concentração do nitrato.

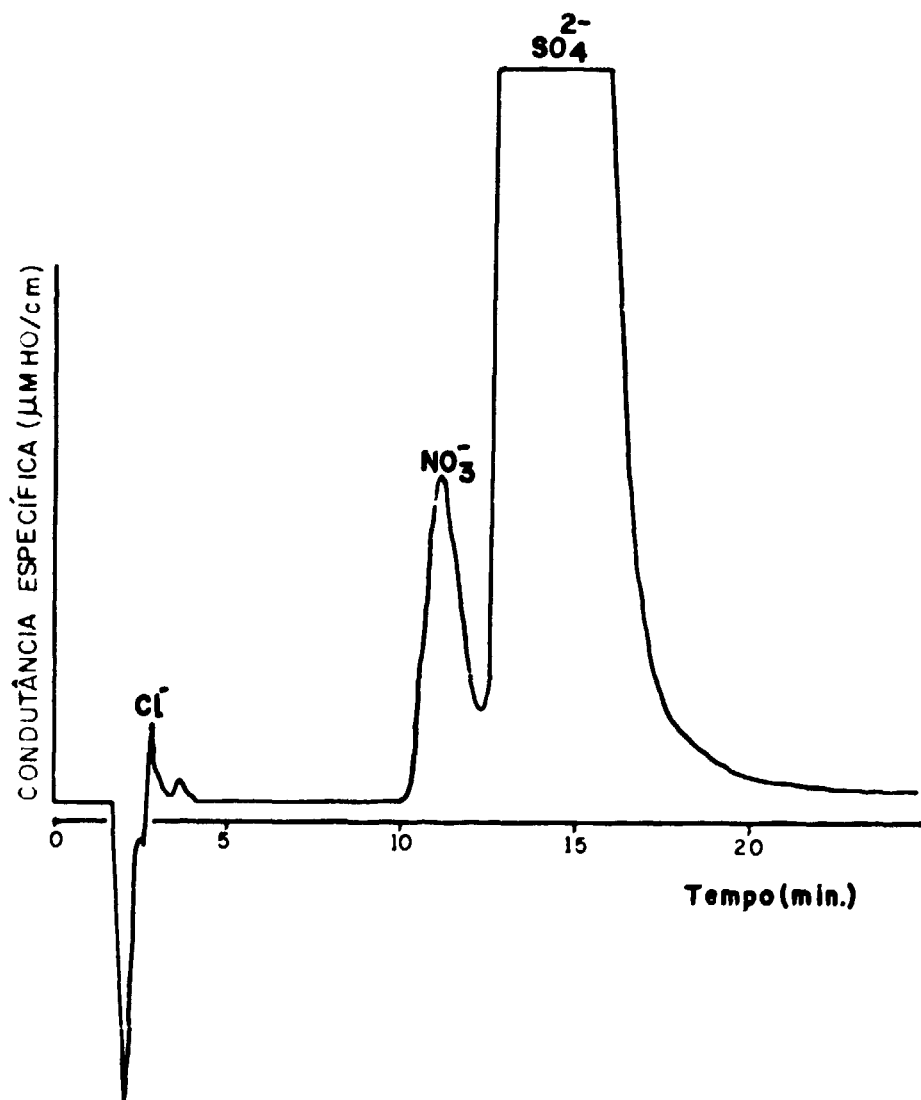


Figura 3 - Cromatograma Obtido com uma Solução de Urânio em  $H_2SO_4$ , após a Separação do Urânio. Amostra:  $UO_4$ .

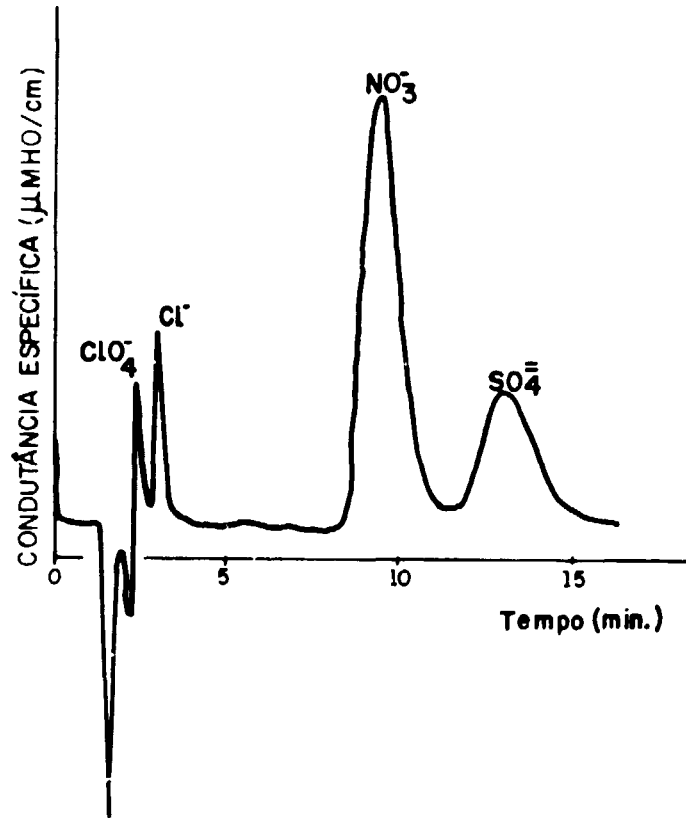


Figura 4 — Cromatograma Obtido com uma Solução de Urânio em  $\text{HClO}_4$ , após a Separação do Urânio. Amostra:  $\text{UO}_4$ .

O íon  $\text{ClO}_4^-$ , conforme a Figura 4, apresenta um pico estreito logo no início do cromatograma o qual não interfere no pico do nitrato. O intervalo de calibração examinado com padrões de concentração de 1 a 100  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$  (Figuras 5 e 6) apresentou linearidade na resposta. O limite de detecção para este método é de 0,3  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$ , na solução injetada no cromatógrafo.

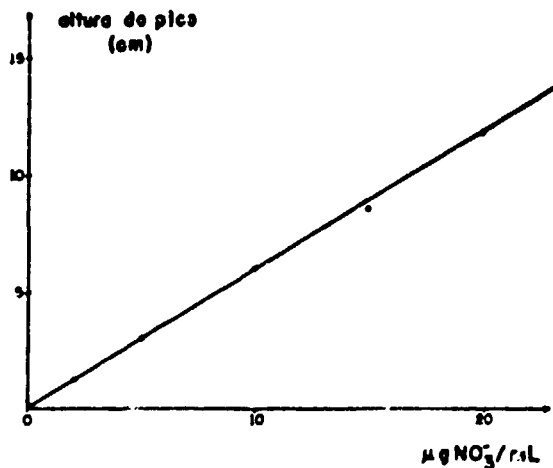


Figura 5 — Curva de Calibração para  $\text{NO}_3^-$  — Método: Cromatografia de Íons.  
Sensibilidade: 10  $\mu\text{MHO}$ . F.S.  
500 mV.

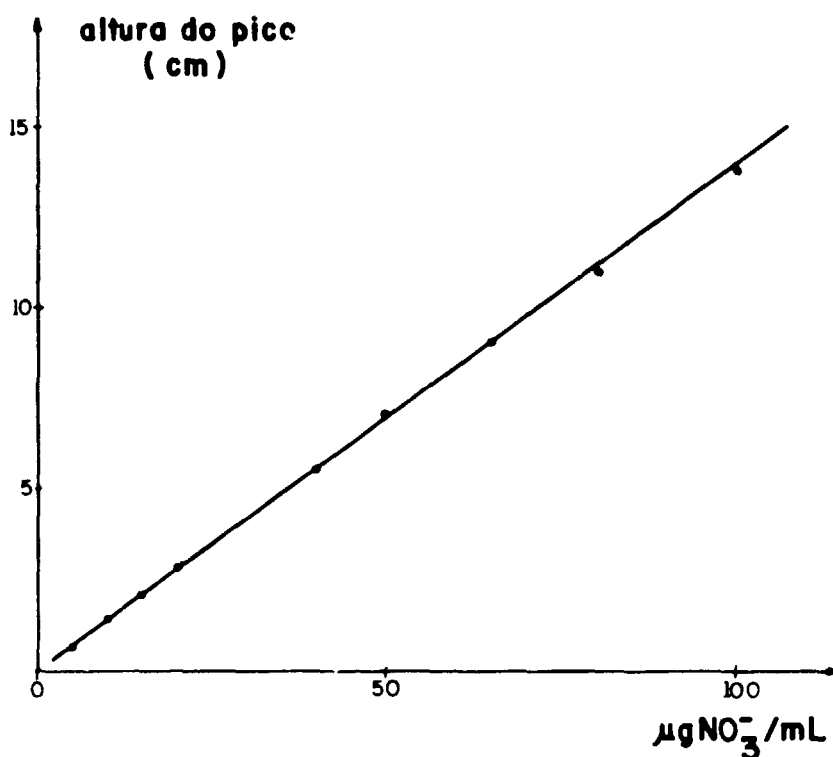


Figura 6 - Curva de Calibração para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -- Método: Cromatografia de íons.  
Sensibilidade: 10 µMHO. F.S.  
2 Volts.

Considerando-se a separação do urânio, a cromatografia de íons requer o mesmo tempo que o método espectrofotométrico. A sensibilidade e a precisão são ligeiramente melhores e apresenta a vantagem de permitir determinações num intervalo maior de concentração de nitrato.

## CONCLUSÕES

Os dois métodos para a determinação de nitrato são convenientes à finalidade para a qual foram desenvolvidos e estão em uso no Departamento de Engenharia Química do IPEN.

Há uma tendência no sentido de substituir a espectrofotometria pela cromatografia de íons, porque esta técnica apresenta outras vantagens além das mencionadas. Uma delas é a de permitir a análise simultânea do nitrato e de outros ânions. O cloreto e fluoreto, que estão sendo analisados pelo método do eletrodo seletivo, poderão assim ser determinados numa única análise. Está sendo estudada a possibilidade da determinação dos ânions em presença de urânio. Teoricamente, esta análise é possível porque o urânio deve ficar retido na coluna supressora de cátions, mas ainda não foram obtidos resultados experimentais suficientes para afirmar essa possibilidade. Se a hipótese for verdadeira, a cromatografia de íons é melhor que a espectrofotometria para a finalidade desejada, porque o tempo exigido para cada análise será reduzido à metade, além de fornecer maior número de informações.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BOLTZ, D. F. Recent developments in methods for the determination of anions, *CRC. Anal. Chem.*, 3:166-9, 1973.
2. MUBARAK, A.; HOWALD, R. A.; WOODDRIFF, R. Elimination of chloride interferences with mercuric ion. in the determination of nitrates by the phenoldissulfonic acid method. *Anal. Chem.*, 49:857-60, 1977.
3. OHWEILER, O. A. *Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica*. Brasília, D. F., Editora da Universidade de Brasília, 1968. v.4.
4. SMALL, H.; STEVENS, T. V.; BAUMAN, W. C. Novel ion exchange chromatographic method, using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, 47(11):1801-9, 1975.
5. SNELL, F. D. & SNELL, C. T. *Colorimetric methods os analysis, including some turbidimetric and nephelometric methods*. V.2, *Inorganic*. New York, Van Nostrand, 1950.
6. WIRKNER, F. M. *Determinação do conteúdo total de nitrato em soluções de tório por meio de eletrodo seletivo. Aplicação na unidade piloto de purificação do tório*. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo).