

RADIO 2011

Método de titulação potenciométrica de alta precisão semi-automatizado para a caracterização de compostos de urânio

Bárbara Fernandes G. Cristiano¹, Fábio C. Dias¹, Pedro D. de Barros¹, Radier Mário S. de Araújo¹, Ricardo T. Lopes², José Ubiratan Delgado¹ e José Wanderley S. da Silva¹

¹Av. Salvador Allende s/n – Jacarepaguá

CEP: 22780-160, Brasil

barbara@ird.gov.br, fabio@ird.gov.br, pedrodio@ird.gov.br, radier@ird.gov.br e delgado@ird.gov.br, wanderley@ird.gov.br

<http://www.ird.gov.br>

²Laboratório de Instrumentação Nuclear,

Caixa Postal: 68.509, Brasil

ricardo@lin.ufrj.br

<http://www.con.ufrj.br>

Abstract. As instalações nucleares brasileiras, conforme a norma CNEN-NN-2.02, devem dispor de sistemas de medição que permitam determinar o seu inventário de material nuclear. Com intuito de avaliar e acompanhar o desempenho dos laboratórios envolvidos nestes sistemas de medição, a realização de programas de comparação interlaboratorial torna-se fundamental. O método de titulação potenciométrica de alta precisão na versão manual é amplamente utilizado na certificação e caracterização de compostos de urânio. A fim de reduzir o tempo de análise e diminuir a influência do analista, uma versão semi-automática do método foi desenvolvida no laboratório de Salvaguardas da CNEN. O método foi aplicado com rastreabilidade garantida pelo uso de um padrão primário de dicromato de potássio. A incerteza padrão combinada na determinação da concentração de urânio total foi da ordem de 0,01%, que é melhor em relação aos métodos tradicionalmente utilizados pelas instalações nucleares que é da ordem de 0,1%.

1 Introdução

As salvaguardas no Brasil são garantidas pela Constituição Federal, que determina que o uso de materiais nucleares seja exclusivamente para fins pacíficos.

Como responsável pelo Sistema Nacional de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) deve estar apta a verificar independentemente os inventários declarados pelos operadores das instalações nucleares.

As instalações nucleares brasileiras, em conformidade com a norma CNEN-NN-2.02, devem dispor de sistemas de medição que permitam determinar o seu inventário de material nuclear [1]. Uma das maneiras de também avaliar e verificar tais sistemas pode ser realizada através da participação dos laboratórios envolvidos em programas de comparação interlaboratorial.

Baseado nesta premissa vem sendo desenvolvido um projeto que visa possibilitar a CNEN caracterizar compostos de urânio a serem usados em programas nacionais de comparação interlaboratorial dos sistemas de medição de material nuclear.

A primeira etapa deste projeto, descrita neste trabalho, teve como finalidade implementar uma versão semi-automatizada do método de titulação potenciométrica de alta precisão com níveis de incerteza adequados para o uso na caracterização de materiais nucleares.

Este método na versão totalmente manual é amplamente utilizado por laboratórios internacionais na certificação e caracterização de compostos de urânio [2].

No entanto, a fim de reduzir o tempo de análise e diminuir a influência do analista, uma versão semi-automática do método foi desenvolvida no laboratório de Salvaguardas da CNEN com precisão e repetibilidade compatíveis com a técnica manual.

2 Metodologia

2.1 Calibração da bureta do titulador potenciométrico

Para a calibração da bureta automática de 10 mL do titulador potenciométrico foram utilizados seis balões volumétricos de 25 mL.

Durante o processo de calibração foram realizadas as pesagens, em balança analítica, dos balões antes e depois da adição de 5 mL de solução padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ 0,01 N). É importante ressaltar que a solução padrão empregada na calibração foi a mesma utilizada na titulação.

As buretas foram calibradas em base de peso para converter o volume, em mL, de solução padrão de dicromato de potássio em massa (g) de titulante.

O fator de calibração da bureta (f_b) foi definido pela média da razão entre o peso líquido da solução padrão de dicromato de cada balão volumétrico e o volume de 5 mL. Os cálculos foram realizados conforme equação a seguir:

$$f_b = \frac{B_i - T_i}{V_{fixo}} \quad (1)$$

onde:

f_b : é o fator de calibração da bureta (g/mL);

B_i : é o peso bruto (balão volumétrico + solução padrão $K_2Cr_2O_7$) em gramas;

T_i : é a tara do balão volumétrico (g);

V_{fixo} : volume fixo de 5 mL

O coeficiente de variação das medidas é um indicador de repetitividade da bureta e, portanto constitui um indicador de qualidade da calibração. Este deverá ser sempre menor ou igual a 0,022 % conforme estabelecido na literatura [3,4].

A incerteza do fator da bureta é do tipo A e foi obtida a partir do desvio padrão da média das seis pesagens realizadas.

2.2 Método de titulação potenciométrica de alta precisão semi-automatizado

O método visa à determinação da concentração de urânio total por titulação potenciométrica. É aplicável para análise de U metálico, UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , UF_6 e outros materiais nucleares.

A técnica utilizada na caracterização de materiais nucleares é baseada em procedimentos químicos (ensaios destrutivos). E o método, por ser seletivo, permite determinar urânio sem separação química em soluções contendo ferro, plutônio e nitrato.

Para aplicação do método foram requeridas, como amostras desconhecidas, cerca de 2,5 g de um material de referência certificado de óxido de urânio (U_3O_8).

Para assegurar a estabilidade adequada à pesagem, este material de referência foi colocado em mufla à 800 °C por 1 h, conforme descrito no próprio certificado.

A abertura da amostra ocorreu em meio de ácido fosfórico no qual os íons de urânio são estáveis [5]. Inicialmente, as amostras foram quimicamente tratadas não apenas para ajustar os estados de oxidação, mas também para deixar o urânio como o único titulável.

O urânio em solução foi reduzido a U (IV) em H_3PO_4 concentrado por reação de oxirredução com Fe (II). O excesso de Fe (II) foi removido pela oxidação seletiva com o HNO_3 em presença de Mo (VI) em meio de ácido sulfâmico. Após esta etapa, a amostra foi diluída com água purificada gelada, em torno de 4 °C, e sulfato de vanadila, adicionado para aumentar a taxa da reação da titulação.

Para a determinação do U (IV), foi adicionado inicialmente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na forma sólida. Com a aproximação do ponto final seguiu-se a titulação por meio da adição de uma solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 N até o potencial de 130 mV.

O titulante é adicionado manualmente na forma sólida, garantido uma reação com mais de 99% do urânio presente. E o restante é titulado automaticamente pelo volume da solução do titulante.

O sistema de titulação utilizado na adição da solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 N, além da bureta do instrumento e sua parte eletrônica, consistia de um fio de Pt-Rh (90:10) usado como eletrodo indicador e um eletrodo de referência de sulfato mercurioso.

A concentração de urânio foi obtida a partir da quantidade total (sólido e solução) do padrão primário de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumido na titulação, conforme fórmula a seguir:

$$U_{AP}(\%) = \frac{100 \cdot E_D \cdot P_D}{E_U \cdot F_D} \cdot \left[\frac{W_{di} + f_b \cdot \frac{w}{W} \cdot V_{di}}{W_{si}} \right] \quad (2)$$

onde:

E_D : é o fator empuxo relativo a pesagem do dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

P_D : é a pureza do material de referência certificado de dicromato de potássio;

E_U : é o fator empuxo relativo a pesagem do urânio (U_3O_8);

F_D : é o fator equivalência, baseado na reação de oxirredução entre o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o U;

W_{di} : é a massa de dicromato de potássio sólido, obtido pela diferença entre o peso bruto e a tara, para cada alíquota i (g);

f_b : é o fator de calibração da bureta (g/mL);

w : é a massa de $K_2Cr_2O_7$, obtido pela diferença entre o peso bruto e a tara do balão volumétrico, necessário para o preparo da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,01N (g);

W : é a massa da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,01N, obtido pela diferença entre o peso bruto e a tara do balão volumétrico (g);

V_{di} : é o volume da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,01N adicionado a cada amostra (mL);

e
 W_{si} : é a massa de padrão de U_3O_8 , obtido pela diferença entre o peso bruto e a tara, para cada alíquota i (g).

Sendo que, para o cálculo da incerteza padrão combinada da concentração média das alíquotas analisadas foi utilizada a seguinte equação:

$$U_{AP\text{ média}}(\%) = \frac{1}{n} \cdot \frac{100 \cdot E_D \cdot P_D}{E_U \cdot F_D} \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{W_{di} + f_b \cdot \frac{w}{W} \cdot V_{di}}{W_{si}} \right]. \quad (3)$$

Os valores de pureza e peso específico do dicromato de potássio foram retirados do respectivo certificado.

Para o peso específico dos pesos da balança adotou-se o valor de 8000 Kg/m³. Entretanto, o peso específico do ar foi obtido através da equação recomendada pelo CIPM [6,7].

A rastreabilidade da medição foi estabelecida através do $K_2Cr_2O_7$ (NIST SRM 136e), único material de referência certificado envolvido na aplicação do método, utilizado tanto na forma sólida como também na solução titulante. E a comparabilidade das medições realizadas foi feita com os materiais de U_3O_8 (NBL CRM 129-A).

Este dicromato de potássio utilizado está em conformidade com a especificação da American Chemical Society para materiais de pureza analítica e satisfazem os critérios de padrão primário da Analytical Chemistry Section (Seção de Química Analítica) da International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) [8].

3 Resultados

Logo nos primeiros resultados foi observado que a semi-automatização do método fez com que os tempos de titulação reduzissem consideravelmente. Enquanto que o tempo de titulação para análise de óxidos pela forma manual leva em torno de 15 a 20 minutos, estas análises, na forma semi-automática, ocorreram no tempo de aproximadamente 5 minutos.

Para as cinco amostras de U_3O_8 analisadas foram obtidas as suas concentrações, conforme equação 2; os resultados obtidos, com suas respectivas incertezas, são apresentadas na Tabela 1.

O teste de Grubbs, para rejeição de dados, foi aplicado aos resultados de concentração de urânio total obtidos, sendo que nenhum foi rejeitado.

Conforme apresentado na Tabela 1, o método apresentou repetitividade melhor do que 0,01 %, representado pelo valor de coeficiente de variação calculado para 5 determinações. O valor obtido para este coeficiente de variação foi de 0,0039 %.

Tabela 1. Resultados de concentração de urânio total para alíquotas padrão de U_3O_8

Concentração de urânio total (U_{AP})	
Sequência de medições	Valor \pm Incerteza expandida (U_{AP} , % p/p, $k=2$, 95 %)
$U_3O_8 - 1$	$84,7701 \pm 0,0106$
$U_3O_8 - 2$	$84,7622 \pm 0,0106$
$U_3O_8 - 3$	$84,7631 \pm 0,0106$
$U_3O_8 - 4$	$84,7627 \pm 0,0106$
$U_3O_8 - 5$	$84,7661 \pm 0,0106$
Média ($U_{AP, final}$, % p/p)	84,7648
Desvio Padrão (% p/p)	0,0033
Coefficiente de Variação (%)	0,0039

Com o intuito de analisar a exatidão do método, foi feita a comparação entre a média dos resultados obtidos pela titulação realizada neste trabalho com o valor certificado do material de referência de U_3O_8 , conforme Tabela 2. Esta comparação fornece uma visão satisfatória do quão próximo o resultado obtido estava do valor de referência.

Tabela 2. Comparação do resultado com o valor certificado de U_3O_8

	Neste trabalho (%, $k=2$, 95 %)	MRC - U_3O_8 (%, $k=2$, 95 %)	Diferença (%)
$U_3O_8 - 1$	$84,7701 \pm 0,0106$		0,0003
$U_3O_8 - 2$	$84,7622 \pm 0,0106$		0,0090
$U_3O_8 - 3$	$84,7631 \pm 0,0106$	$84,7698 \pm 0,0090$	0,0079
$U_3O_8 - 4$	$84,7627 \pm 0,0106$		0,0084
$U_3O_8 - 5$	$84,7661 \pm 0,0106$		0,0044
Média	$84,7648 \pm 0,0100$		0,0059

O valor certificado para o material de referência de U_3O_8 (NBL CRM 129A), usado nas análises deste trabalho, é de $(84,7698 \pm 0,0090)$ %.

Assim, os resultados determinados para concentração de urânio em cada alíquota, apresentados na Tabela 2, encontram-se consistentes quando comparados ao valor declarado no certificado de U_3O_8 . Isto significa que, mesmo para a análise de uma única alíquota, foi obtido um resultado satisfatório. O mesmo acontece com a média das determinações, que possui valor bem próximo ao de referência, mesmo considerando a contribuição da incerteza expandida.

Para cada medição também foram determinados os valores das componentes de incerteza, associando-se a cada um deles uma incerteza padrão.

Para um melhor acompanhamento e efeito comparativo, foi ilustrado nas Figuras 1 e 2 os parâmetros de entrada que mais contribuíram no valor final da incerteza inerente à concentração de urânio total, obtida tanto pela média dos resultados de medição ($U_{AP, final}$) quanto para cada determinação (U_{APi}), respectivamente.

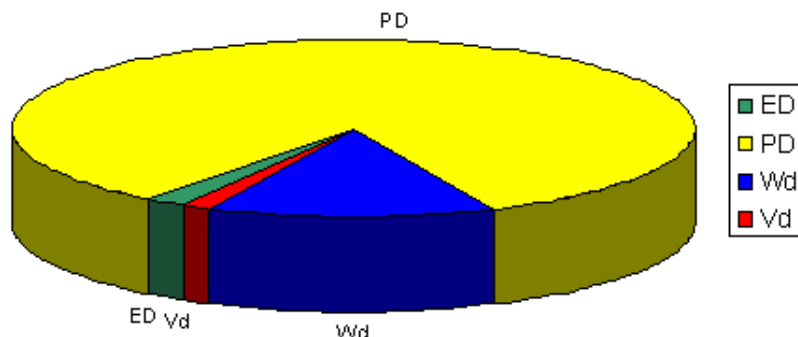


Fig. 1. Gráfico ilustrativo da contribuição dos parâmetros de entrada na incerteza padrão de cada determinação da concentração de urânio total

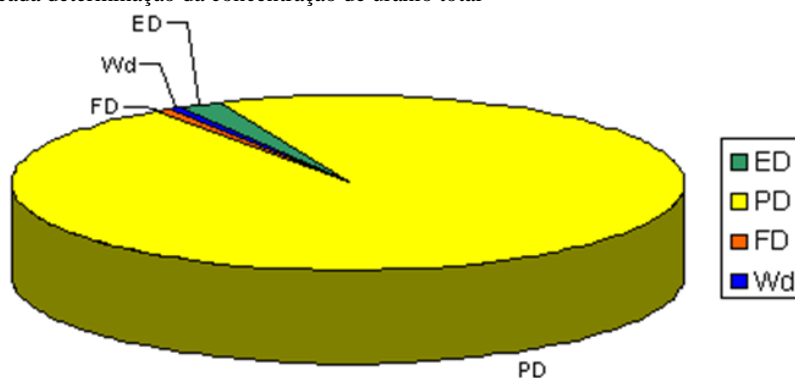


Fig. 2. Gráfico ilustrativo da contribuição dos parâmetros de entrada na incerteza padrão da concentração final de urânio total

Em ambos os casos, a estimativa de incerteza do mensurando é dominada pela incerteza do parâmetro de entrada P_D , isto é, a pureza do dicromato de potássio fornecida pelo certificado do material de referência NIST SRM 136e. Isto significa que a maior contribuição da incerteza, cerca de 82 % e 92 %, conforme apresentado nas Figuras 1 e 2, respectivamente, provém do certificado do material de referência utilizado.

A segunda maior contribuição, apresentada na Figura 2, vem do empuxo (E_D) referente ao processo de pesagem deste MR de dicromato de potássio que foi utilizado (quase que 99 %) na sua forma sólida na determinação do urânio. Isto implica poder afirmar que o empuxo, para o método adotado, tem uma importância significativa na estimativa da incerteza.

Já se pode ver na Figura 1, a segunda contribuição que se destaca, com cerca de 13 %, é a massa do MR de dicromato de potássio sólido (W_d) usado como titulante majoritário na determinação da concentração de urânio.

Cabe destacar que a pesagem deste dicromato de potássio foi realizada por gravimetria em uma balança analítica com resolução de 0,001 mg e, portanto, com uma incerteza padrão na ordem de 10^{-5} , conforme certificado de calibração deste instrumento. É bem provável que o uso de uma balança de pior resolução nas

medições mudaria toda a representação gráfica e talvez fizesse com que a pesagem do dicromato se tornasse a principal contribuição de incerteza do método.

A princípio, a incerteza do volume de titulante utilizado parecia ser a principal contribuição de incerteza, isto porque a determinação da concentração de urânio foi realizada através de uma titulação. Porém, o volume não aparece entre os quatro principais parâmetros de entrada na contribuição de incerteza da concentração final (Figura 2) e representa apenas 1,5 % na determinação de cada alíquota de padrão (Figura 1). Seu bom resultado é consequência da realização da calibração da bureta em base de peso no processo de conversão do volume medido para unidade de massa.

4 Conclusão

A utilização de um sistema semi-automatizado do método de titulação potenciométrica de alta precisão foi capaz de reduzir a influência do analista e diminuir o tempo de análise, com níveis de exatidão e repetitividade compatíveis com a técnica totalmente manual.

A determinação de um material de referência de U_3O_8 , usado como uma amostra desconhecida, teve seu resultado final para a concentração média de $(84,7648 \pm 0,0100) \%$ para um nível de confiança de 95 %, consistente com o valor certificado $(84,7698 \pm 0,0090) \%$.

A incerteza padrão combinada na determinação da concentração de urânio total foi da ordem de 0,01%, o que significa que a técnica estudada obteve uma ordem de grandeza melhor em relação aos métodos tradicionalmente utilizados pelos laboratórios das instalações nucleares que tem uma incerteza padrão combinada, da ordem de 0,1%. Com isso tem-se a incerteza na determinação da concentração de urânio total compatível com a precisão e a confiabilidade necessária para a utilização do método semi-automático de titulação potenciométrica na caracterização de compostos de urânio que poderão ser utilizados na organização de programas de comparação interlaboratorial no Brasil e na melhoria do processo de avaliação dos sistemas de medição utilizados nas instalações nucleares.

Referências

1. Comissão Nacional de Energia Nuclear: Controle de materiais nucleares, CNEN-NN-2.02, 1999.
2. New Brunswick Laboratory: Determination of Uranium by the New Brunswick Laboratory High Precision Titrimetric Method – Gravimetric version, NBL-SA-U(E)-2.2, 2006.
3. New Brunswick Laboratory: Determination of uranium by ferrous reduction in phosphoric acid and titration with dichromate (NBL titrimetric method), NBL-SA-U(E)-1, 2007.
4. KUHN, E.; DERON, S.; AIGNER, H., et al.: Destructive Analysis of Safeguarded Materials, IAEA/RL/62, pp 1-45, Jul. 1979.
5. PALEY, P.N.: Determination of small quantities of uranium in ores, Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, v.8, pp. 225-233, Geneva 1956.
6. GIACOMO, P.: Equation for the determination of the density of moist air (1981), Metrologia, v. 18, pp 33-40, 1982.
7. DAVIS, R.S.: Equation for the determination of the density of moist air (1981/91), Metrologia, v. 29, pp 67-70, 1992.
8. Sodium carbonate as a primary standard in acid-base titrimetric, The Analyst, v.90, n° 1070, pp. 251-255, May1965.