

GR4902439



**DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO TOTAL DE NITRATO EM SOLUÇÕES DE
TÓRIO POR MEIO DE ELETRODO SELETIVO. APLICAÇÃO NA
UNIDADE PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO**

Felicitas M. Wirkner

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 124
IEA - DT - 124**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretti
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Piaroni

**DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO TOTAL DE NITRATO EM SOLUÇÕES DE
TÓRIO POR MEIO DE ELETRODO SELETIVO. APLICAÇÃO NA
UNIDADE PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO**

Felicitas M. Wirkner

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Química Analítica" - Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e defendida em 21 de dezembro de 1978,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B11

Nitrates

Quantitative chemical analysis

Potentiometry

Ion selective electrode analysis

Thorium nitrates

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivo	4
1.2 – Métodos de Determinação de Nitrato	4
1.2.1 – Métodos Volumétricos	4
1.2.2 – Métodos Gravimétricos	5
1.2.3 – Métodos Gasométricos	5
1.2.4 – Métodos Espectrofotométricos	5
1.2.5 – Métodos Espectrofluorimétricos	6
1.2.6 – Métodos Voltamétricos	6
1.2.7 – Métodos Potenciométricos (Eletrodo Seletivo)	7
1.3 – Escolha do Método da Determinação de Nitrato	8
1.4 – Considerações sobre os Eletrodos Seletivos de Íons	8
2 – PARTE EXPERIMENTAL	13
2.1 – Equipamentos	13
2.2 – Reagentes	17
2.3 – Estabelecimento do Método de Determinação de Nitrato	20
2.3.1 – Escolha da Técnica de Medida	20
2.3.2 – Escolha do Reagente de Adição e das Concentrações de Trabalho	20
2.3.3 – Determinação de Nitrato pelo Método da Adição Conhecida. Procedimento ..	20
2.3.3.1 – Ajuste do Percentual da Inclinação Teórica de Nernst	20
2.3.3.2 – Determinação de Nitrato	20
2.4 – Estudo de Interferências na Determinação de Nitrato	21
2.4.1 – Preparação das Soluções Aniônicas	21
2.4.2 – Preparação das Soluções Catiônicas	24
2.4.3 – Determinação de Nitrato Total nas Soluções Interferentes	26
2.5 – Estudo da Influência do pH na Determinação de Nitrato	26
2.5.1 – Procedimento para o Estudo da Influência do pH	26
2.5.2 – Escolha da Faixa de pH para a Medida do Nitrato	26
2.6 – Exatidão e Precisão do Método com Diversos Ajustadores de Força Iônica	26
2.7 – Determinação de Nitrato Total em Soluções de Amostra	27
2.7.1 – Amostra Sintética	27
2.7.2 – Hidróxido de Tório Impuro	27
2.7.3 – Oxicarbonato de Tório	28
2.7.4 – Torta II	28

	Página
2.7.5 – Soluções de Tório Obtidas na Unidade Piloto de Purificação de Tório	28
2.8 – Determinação de Tório nas Amostras Sintéticas, Torta II e Oxicarbonato de Tório ...	28
2.8.1 – Determinação de Tório nas Soluções Provenientes da Amostra Sintética e da Torta II	28
2.8.2 – Determinação de Tório nas Soluções Provenientes do Oxicarbonato	28
2.9 – Procedimento para a Determinação de Nitrato em Soluções de Tório pela Técnica do Eletrodo Seletivo	28
3 – RESULTADOS	29
3.1 – Estudo da Interferência de Ânions	29
3.2 – Estudo da Interferência de Cátions	29
3.3 – Estudo da Influência do pH na Determinação de Nitrato	29
3.4 – Exatidão e Precisão do Método da Adição Conhecida, na Determinação de Nitrato Total em Diversos Ajustadores de Força Iônica	29
3.5 – Determinação de Nitrato Total em Soluções de Amostra	29
3.5.1 – Amostra Sintética	34
3.5.2 – Hidróxido de Tório Impuro	34
3.5.3 – Oxicarbonato de Tório e Torta II	34
3.5.4 – Amostra de Nitrato de Tório da Usina Piloto	34
4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	40
4.1 – Discussão	40
4.2 – Conclusão	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO TOTAL DE NITRATO EM SOLUÇÕES DE TÓRIO POR MEIO DE ELETRODO SELETIVO. APLICAÇÃO NA UNIDADE PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO

Felicitas M. Wirkner

RESUMO

Determina-se o conteúdo total de nitrato em soluções de nitrato de tório com eletrodo seletivo de nitrato de membrana líquida pelo método da adição conhecida em meio de ajustador de força iônica de fluoreto de potássio 0,1 M. Estudou-se a influência do pH e da presença de cloreto, sulfato, fosfato, meta-silicato, tório, terras raras, ferro, titânio, urânio e zircônio, nas mesmas concentrações das soluções aquosas de alimentação no processo de purificação do tório. Experimentou-se o método em amostras sintéticas e em amostras provenientes da dissolução nítrica de hidróxido de tório e oxicarbonato de tório usados como concentrados de tório a ser purificado.

1 - INTRODUÇÃO

Com o crescente consumo de energia elétrica, tornou-se necessário desenvolver e construir usinas núcleo-elétricas. Os combustíveis destas usinas contém ^{235}U como material físsil que provém do urânio natural e ^{233}U , obtido a partir do tório. A fabricação dos elementos combustíveis requer estes elementos químicos em alta pureza, denominados urânio e tório nuclearmente puros. Particularmente para o tório, certas impurezas podem influir no rendimento dos nêutrons, na diluição isotópica do ^{233}U formado no reator nuclear, no seu manuseio durante a preparação do elemento combustível e nas propriedades físicas e mecânicas dos compostos de tório⁽¹⁰⁾.

O método mais empregado para a obtenção de tório nuclearmente puro é a extração por solventes. Na unidade piloto do Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica (CEQ-IEA), purifica-se o tório pela extração de tório em meio HNO_3 , com fosfato de tri-n-butila (TBP) cujo esquema está na Figura 1, estudado por Ikuta⁽⁵⁶⁾. A solução aquosa de alimentação da extração obtém-se a partir da dissolução nítrica de oxicarbonato de tório (concentrado de tório), o qual constitui um subproduto da industrialização das areias monazíticas brasileiras, conforme visto no esquema da Figura 2.

Durante a purificação do tório são necessárias análises químicas, que permitam o controle das diversas etapas do seu processamento, desde as preparações das soluções de alimentação até a obtenção dos produtos finais. Controlam-se as concentrações de ácido nítrico, nitrato de tório e nitrato total nas soluções aquosas de alimentação, de ácido nítrico e TBP no solvente orgânico, a descontaminação das impurezas e a concentração do tório nas diversas fases do processo, e os produtos provenientes da degradação do solvente e corrosão dos equipamentos.

O controle de nitrato total faz-se necessário na preparação e ajustagem da solução gasosa de alimentação da extração e pode servir ainda como método de comprovação da acidez livre em soluções

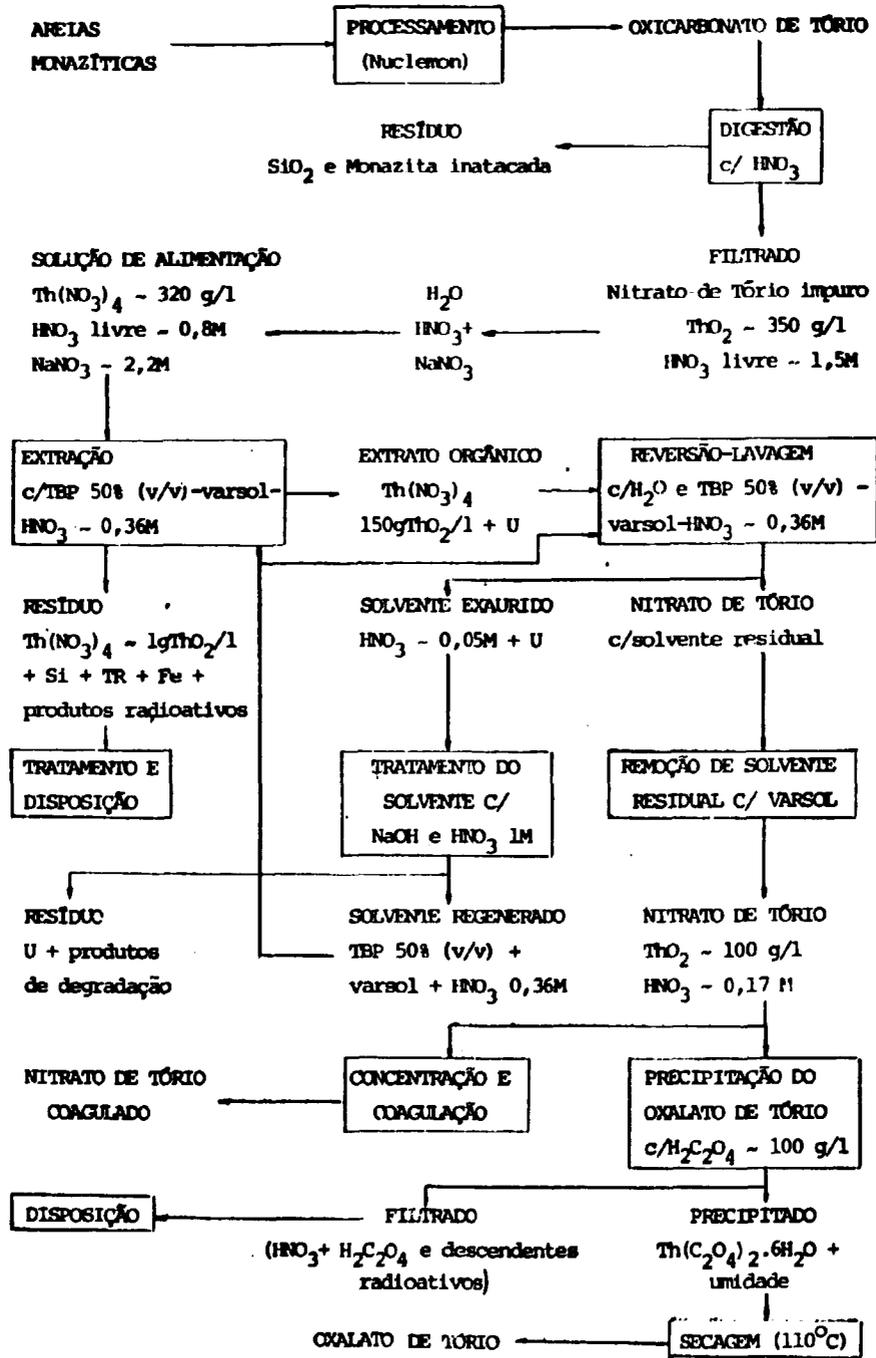


Figura 1 - Esquema da Purificação de Tório na Usina Piloto CEO-IEA⁽⁵⁶⁾.

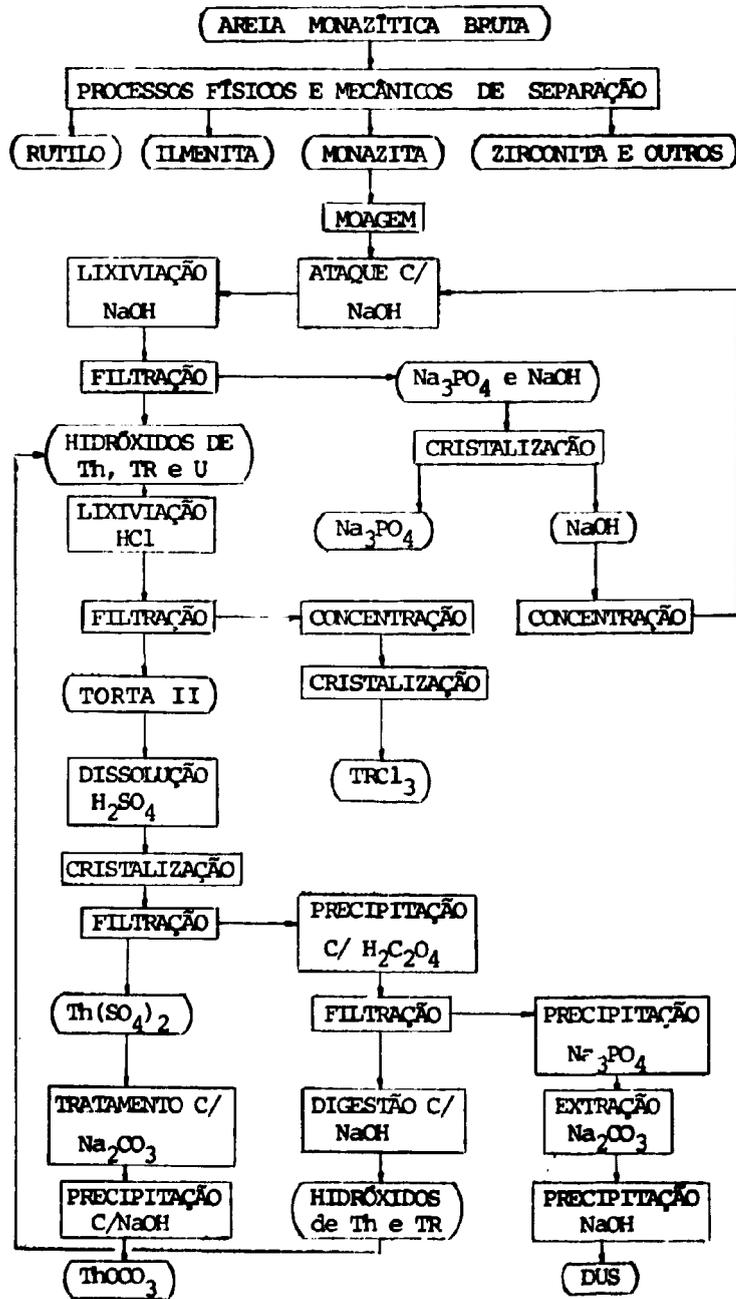


Figura 2 - Esquema das Principais Fases do Tratamento⁽⁵⁶⁾ Industrial de Monazita na Nuclemon, São Paulo.

puras de tório. Entende-se por acidez livre o excesso de ácido além do estequiométrico para formar o sal normal. Para os fons hidrolisáveis, como p.ex., o tório (IV), a acidez livre é o ácido existente na solução após a eliminação dos fons hidrolisáveis por remoção, precipitação ou complexação.

1.1 – Objetivo

Neste trabalho estudar-se-á a determinação de nitrato total em soluções aquosas de alimentação de tório impuro, que se constituem principalmente de nitrato de tório concentrado (320 g ThO₂/l), ácido nítrico ≈ 0,8 M e nitrato de sódio ≈ 2,2 M.

Tem-se como objetivo principal elaborar um método simples e rápido para a determinação do conteúdo total de nitrato com um erro total menor que 5%⁽⁵⁶⁾.

1.2 – Métodos de Determinação de Nitrato

Revisões de métodos para a determinação de nitrato foram publicados por Clear e Roth⁽¹⁶⁾ em 1961 e por Boltz⁽¹¹⁾ em 1973. Destes métodos os principais consistem em volumetria, gravimetria, gasometria, espectrofotometria, espectrofluorimetria, polarografia e determinação por eletrodos seletivos (potenciometria).

1.2.1 – Métodos Volumétricos

A maioria dos métodos de titulação de nitrato envolve a redução de nitrato por diversos agentes redutores e alguns a sua precipitação.

Na redução de nitrato a amônia em meio alcalino por redutores como o alumínio e zinco, o método de Devarda⁽¹⁰⁹⁾ usa uma liga contendo alumínio e zinco, enquanto o de Luger utiliza sulfato ferroso e zinco em pó⁽¹⁵⁾. A amônia formada é destilada e coletada em um volume conhecido de ácido padronizado ou em ácido bórico. O excesso de ácido é titulado com álcali ou o borato formado é titulado com ácido. O método de redução a amônio, de Kjeldahl, modificado pela introdução de ácido salicílico também pode ser usado⁽⁴⁸⁾.

Ions ferrosos reduzem nitrato a óxido nítrico e nitrito⁽⁶³⁾. Nestes métodos o excesso de ferro (II) adicionado é titulado com permanganato ou dicromato⁽²⁾, ou o ferro (III) formado é titulado com sulfato uranoso, cloreto titanoso ou cloreto estanoso. Com a adição de catalizador de sulfato de manganês (II) a titulação direta é realizada em meio ácido fosfórico concentrado com sulfato ferroso⁽⁸³⁾.

A determinação é feita ainda pela redução do nitrato com sulfato titanoso e o excesso deste reagente titulado com sulfato férrico amoniacal utilizando tiocianato de amônio como indicador⁽²⁾.

Nitrato pode ser reduzido por Cr(II) e o excesso titulado fotometricamente com iodato de potássio⁽³⁸⁾. Método baseado nesta redução foi citado ainda por Leonard e colab.⁽⁶⁷⁾.

O mercúrio metálico reduz o nitrato a óxido nítrico e se oxida a fons de mercúrio (II). Estes fons são titulados potenciometricamente usando eletrodo seletivo de iodeto, com iodeto de potássio⁽⁴¹⁾.

Métodos que se baseiam na precipitação de nitrato usam sulfato de difeniltálio (III)^(28,19) e nitrona⁽⁵⁰⁾ como titulante. A titulação é realizada amperometricamente⁽²⁸⁾ ou potenciometricamente com eletrodo seletivo de nitrato^(28,29,50).

Outro método que envolve nitrona baseia-se na adição de excesso deste reagente, o qual, após filtração do precipitado, é determinado bromometricamente ($KBr + KBrO_3$) empregando-se amido como indicador⁽¹⁰⁷⁾.

Precipitados de nitrato recentemente formados com derivados de N-benzil-1-naftilmetilaminas reagem facilmente com hidróxido de sódio e podem ser titulados por este⁽⁵⁵⁾.

Em soluções de ácido acético anidro o íon nitrato pode ser titulado amperometricamente com acetato de bário usando eletrodo indicador de cobre ou prata amalgamado⁽¹¹⁾.

De amostras contendo praticamente somente ânions nitrato podem-se reter os cátions em resina de troca iônica sob forma H^+ e titular o H^+ trocado com solução de álcali⁽¹⁵⁾.

1.2.2 – Métodos Gravimétricos

O método gravimétrico mais conhecido para o nitrato é a precipitação com nitrona (1,4-difenil-3,5-endanilo-4,5-dihidro-1,2,4-triazol). Entre outros⁽⁴⁾ citam-se ainda precipitantes como diclohexilftalato⁽¹⁶⁾ e derivados de N-benzil-1-naftilmetilaminas^(54,55).

1.2.3 – Métodos Gasométricos

Os métodos gasométricos envolvem a redução de nitrato a gases de nitrogênio, óxido nítrico ou óxido nitroso, os quais normalmente são medidos volumetricamente em nitrômetros. As reduções são realizadas com mercúrio metálico, ferro (II), titânio (III) ou hidroquinona⁽³⁾, assim como uréia⁽⁴⁴⁾, iodeto ou iodo⁽⁴⁵⁾, ácido fórmico⁽⁴⁾, ácido sulfâmico⁽⁴³⁾, ácido sulfanílico⁽⁴²⁾ e vanádio (II)⁽⁴⁶⁾. O método de Dumas, que libera nitrogênio gasoso, consiste na combustão de nitrato a $850^\circ C$ ^(48,60).

1.2.4 – Métodos Espectrofotométricos

Para as determinações de traços de nitrato em água, solo, vegetais e alimentos, os métodos espectrofotométricos são os mais usados. Estes métodos são baseados principalmente na nitração de um composto orgânico, na oxidação de um composto orgânico, na redução de nitrato a nitrito ou amônia, ou na formação de um complexo de associação iônica. Medidas da absorção do íon nitrato na região do ultravioleta também são usados⁽¹¹⁾.

Reagentes comumente usados para a determinação direta de nitrato são: o ácido fenol-2,4-dissulfônico, que forma uma coloração amarela com soluções contendo nitrato, onde a interferência de cloreto pode ser eliminado pela adição de sulfato de mercúrio (II)⁽⁸²⁾; 2,4-xilenol, que por nitração forma 6-nitro-2,4-xilenol, cujo sal de sódio dá à solução uma coloração amarela intensa, por destilação em hidróxido de sódio, ou por extração com tolueno seguido pela reversão em solução de hidróxido de sódio⁽⁸⁷⁾; 2,6-xilenol, que forma com nitrato 4-nitro-2,6-xilenol, o qual é medido em UV a 320 nm ⁽⁴⁰⁾, ou extraído com tolueno e reextraído em hidróxido de sódio e lido na região visível⁽¹¹⁵⁾; brucina, que reage com nitrato em meio ácido sulfúrico, formando uma coloração vermelha mudando rapidamente para amarela, que absorve fortemente na região de $400 - 410\text{ nm}$; porém o desenvolvimento da cor depende do tempo de reação e da concentração do reagente⁽⁴⁹⁾; e ácido cromotrópico (ácido 1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno-dissulfônico), que forma uma coloração amarela com nitrato⁽⁷⁾.

Clear e Roth⁽¹⁶⁾ citam ainda métodos que utilizam como reagentes estriquinina reduzida 4-hidroxi-1,3-dimetil-benzeno, sulfato ferroso, ácido pirogalolsulfônico, pirogalol, cetona de Michler (4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona) e absorção em ultravioleta do íon nitrato em ácido perclórico. Tarr⁽¹¹⁶⁾ cita os métodos com ácido 2,4-benzenodissulfônico, ácido 1,5-naftolsulfônico e ácido

sulfosalicílico. Boltz⁽¹¹⁾ cita os métodos com aminopirene e p-diaminodifenilsulfona para macroquantidades, ou difenilamina na presença de p-diaminodifenilsulfona que aparentemente estabiliza a cor. Azul de nilo A foi estudada também como reagente colorimétrico para nitrato⁽⁹⁴⁾.

Nitrato interage com alaranjado de metil, pela irradiação com luz UV, havendo um decréscimo da absorvância deste corante⁽²⁸⁾.

Alguns métodos são baseados na redução de nitrato a amônia, a qual é determinada pelo reagente de Nessler⁽¹¹⁶⁾. Nitrato ainda é reduzido a hidroxilamina por crômio (II) e o crômio (III) formado é medido em 420 nm⁽¹¹⁸⁾.

Os métodos de redução mais adotados são os que reduzem o nitrato a nitrito por intermédio de zinco, cádmio metálico esponjoso⁽³⁹⁾, amálgama de cádmio⁽³²⁾, cobre-cádmio⁽¹¹⁾, hidrazina⁽¹⁰⁵⁾, ou enzima⁽¹⁰⁶⁾, seguida da diazotação de ácido sulfanílico^(39,32) ou sulfanilamida^(105,106) e acoplamento com 1-naftilamina⁽³⁹⁾ ou dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina^(32,105,106). 4-Aminoacetofenona mais azuleno ou ácido 8-anilino-1-naftalenossulfônico foram sugeridos como substitutos dos reagentes de diazotação-acoplamento⁽¹⁰⁵⁾. No lugar da diazotação, nitrito foi determinado pela reação com iodeto e o iodo-amido medido em 580 nm⁽⁷⁰⁾.

Nitrato foi determinado ainda indiretamente pela extração do complexo nitrato de bis(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)-cobre(I) e medida a absorvância em 456 nm⁽¹¹⁾. O cloreto de tetraetilfosfônico forma com o nitrato um complexo de associação iônica, o qual é extraído com clorofórmio. Este complexo é medido no UV⁽¹¹⁾ ou é feita a troca do nitrato pelo complexo vanádico (V)-4-(2-piridilazo)-resorcinol, cujo composto resultante é medido na fase orgânica em 560 nm⁽¹¹⁰⁾. O nitrato pode ser extraído quantitativa e seletivamente com um par iônico com violeta cristal usando clorobenzeno e a absorvância da fase orgânica medida em 595 nm⁽⁵⁾. O efeito inibidor do íon nitrato na formação do complexo rênio- α -furildioxima na presença de cloreto de estanho (II) tem servido como base de um método para a determinação de nitrato⁽¹¹⁾.

1.2.5 – Métodos Espectrofluorimétricos

O nitrato diminui a fluorescência da fluoresceína pela formação de um produto não fluorescente⁽⁷⁵⁾. Foi proposto um método utilizando 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona como um novo reagente fluorimétrico para nitrato⁽¹⁾. Redução de nitrato a nitrito e determinação do nitrito com 2,3-diaminonaftaleno tem sido usado⁽¹¹⁾.

1.2.6 – Métodos Voltamétricos

Métodos polarográficos para o nitrato foram resumidos por Clear e Roth⁽¹⁶⁾. A redução de nitrato é observada no eletrodo gotejante de mercúrio na presença de catalizadores como lantânio (III), zircônio (IV) e urânio (VI)⁽⁷⁸⁾, íon molibdato e complexos de crômio (III) com glicina. Tem sido usada a redução polarográfica de 4-nitro-2,6-xilenol (produzido pela nitração do 2,6-xilenol com nitrato)⁽¹¹⁾. A determinação de nitrato na presença de hidroquinona em soluções de ácido sulfúrico 65-85 por cento foi também investigada⁽¹²⁰⁾. O método da polarografia diferencial de pulso foi utilizado para a determinação de nitrato, baseado no aumento do pico da corrente de redução de itérbio (III) a itérbio (II) pelo nitrato⁽¹⁰⁾.

Outros métodos voltamétricos utilizam redução catalítica do íon nitrato na presença de cobre e cádmio depositado recentemente em um eletrodo de grafita pirolítica⁽⁹⁾ e redução do íon nitrato usando eletrodo de disco de cádmio rotativo⁽²⁴⁾ ou eletrodo de mercúrio de gota pendente com preconcentração do íon nitrato por membrana de troca iônica⁽⁶⁸⁾.

1.2.7 – Métodos Potenciométricos (Eletrodo Seletivo)

Os eletrodos seletivos de membrana líquida para o íon nitrato, contendo como trocador iônico o complexo de níquel(II)-1,10-fenantrolina substituída, da Orion, USA, e o trocador iônico da Corning; encontram-se comercialmente disponíveis. O desempenho do eletrodo da Orion foi avaliado por Potterton e Shults⁽⁹⁵⁾, quanto à faixa de trabalho, exatidão, precisão, tempo de resposta e memória. Moody e colab.^(20,25) incorporaram estes trocadores dissolvidos em solventes orgânicos em uma matriz de cloreto de polivinila (PVC) obtendo uma membrana sólida, a qual é colada na base de um tubo de PVC. Estes eletrodos mantêm comportamento semelhante aos seus respectivos eletrodos de membrana líquida. Ruzicka e colab.⁽¹⁰³⁾ elaboraram eletrodos contendo trocador constituído de batofenantrolina dissolvida em 2-nitro-p-cimol, o qual é absorvido em uma pastilha de teflon-grafita interna ao eletrodo e na membrana porosa de teflon que separa a pastilha da solução de medida. Hulanicki absorveu este trocador líquido em um pino de um polímero sintético poroso que está em contato direto com a solução a ser medida⁽⁵¹⁾. Qureshi e Lindquis⁽⁹⁹⁾ prepararam eletrodos contendo pasta de grafita com o trocador iônico líquido da Orion.

Dobbelstein e Diehl⁽²⁷⁾ desenvolveram um eletrodo de membrana sólida pela polimerização de uma mistura de fenol, formaldeído, amônia e nitrato de níquel, que responde a nitrato e outros íons monovalentes. Estudos foram realizados também em trocadores aniônicos sob forma de nitrato contendo diversos tipos de grupos ativos, capacidade de troca e intumescência⁽⁸⁾. Polímeros de coordenação sintetizados a partir de cloranilo, o-fenilenodiamina e acetato de cádmio e ferro respondem a íons nitrato com alguma seletividade⁽¹⁰⁸⁾. Desenvolveu-se um novo tipo de eletrodo seletivo, cuja membrana consiste de um grão de resina aniônica impregnado com nitrobenzeno. Esta resina contém grupos hidrófobos de amônio quaternário de cadeia alquila longa⁽⁵⁷⁾.

Outros eletrodos seletivos de nitrato envolvem trocadores líquidos de sais de amônio quaternário Aliquat-336 sob forma de nitrato de metiltricáprilamônio em 1-decanol⁽¹⁷⁾ foi o primeiro a ser estudado e posteriormente foi utilizado misturado em pasta de grafita⁽¹⁰⁴⁾. Nitrato de dimetilhexadecilbenzilamônio em álcool decílico⁽³⁵⁾, nitrato de octiltrimetil amônio em álcool octílico^(34,35), nitrato de tetraheptilamônio em benzeno⁽²²⁾, nitrato de tetraoctilamônio em álcool octílico⁽³⁵⁾ ou em clorobenzeno e nitrato de tetradecilamônio em clorobenzeno⁽³⁷⁾ foram investigados como membrana líquida. Nitrato de tetradecilamônio foi incorporado ainda a PVC formando membrana sólida⁽³⁶⁾ e estudado o seu comportamento em ácido nítrico, tanto na membrana sólida de PVC⁽⁷³⁾ como na membrana líquida⁽⁷²⁾. Eletrodo de membrana sólida que contém nitrato de metiltrinonilamônio introduzido em matriz de PVC⁽¹¹⁴⁾ foi também investigado. Nikol'skii e colab. escreveram uma revisão sobre estes eletrodos seletivos de ânions à base de trocadores iônicos líquidos⁽⁸⁵⁾. Nielsen e Hansen⁽⁸⁴⁾ desenvolveram eletrodos de trocadores líquidos, de nitrato de tetradodecilamônio, nitrato de tetra-tetradecilamônio, nitrato de tetraoctilamônio, nitrato de tetraheptilamônio ou nitrato de trioctilmetilamônio, em tetrahidrofurano e incorporadas em PVC, baseados na teoria dos parâmetros de solubilidades.

Utilizando nitrato de tetraamifosfônio, nitrato de tetraoctilfosfônio ou nitrato de tetraacetilfosfônio em brometo de etila foi estudado também eletrodo gotajante de trocador líquido⁽¹¹¹⁾.

O reagente analítico gravimétrico nítrico dissolvido em álcool benzílico⁽³³⁾ ou em nitrobenzeno⁽¹¹⁷⁾ tem sido usado em eletrodos seletivos de membrana líquida.

Eletrodo de membrana sólida de dietilditiocarbamato de prata que contém íons nitrato absorvidos na membrana foi estudado por Nomura e Nakagawa⁽⁸⁶⁾.

O emprego dos eletrodos seletivos de nitrato foi estudado na determinação de nitratos em vegetais e solos com eletrodo Orion modelo 92-07^(6,76,77,88,93) -eletrodo da Corning⁽¹¹³⁾, eletrodo com membrana de tetraoctilamônio incorporada em PVC⁽¹⁰²⁾; e em água com eletrodo Orion modelo

92-07^(59,66,77,98) e eletrodo de nitrato de Hulanicki^(51,52). O eletrodo de nitrato da Orion 92-07 foi utilizado ainda na determinação de nitrato na presença de nitrito^(31,81), de nitrato em banhos de decapagem⁽¹⁴⁾, de ácido nítrico em oleum⁽¹⁰⁰⁾, de dióxido e óxido de nitrogênio em correntes de misturas gasosas⁽⁷¹⁾ e da atividade de nitrato redutas⁽⁵³⁾. O efeito da radiação γ na resposta deste eletrodo foi estudado ainda por Kubota⁽⁶⁵⁾.

1.3 – Escolha do Método da Determinação de Nitrato

Dos métodos volumétricos o mais simples e rápido é a titulação direta com sulfato ferroso⁽⁸³⁾, porém a padronização da solução tem que ser feita diariamente. Além disso, as soluções aquosas de alimentação de tório a serem analisadas podem conter terras raras com um teor de cério de 40 g/l que podem interferir no método. Os métodos gravimétricos por si já são muito demorados e os gasométricos, além de serem um pouco demorados, são suscetíveis a vazamentos do gás. A voltametria engloba a redução de nitrato e a célula precisa ser previamente purgada com nitrogênio para eliminar o oxigênio. Os métodos de polarografia direta geralmente têm curvas de calibração não lineares e é necessário a separação de cátions polarograficamente ativos. Os métodos espectrofotométricos são um pouco demorados, tem-se o tempo de desenvolvimento da cor e muitas vezes o esfriamento da solução, e/ou separação por extração ou destilação. Além disso a instabilidade de alguns reagentes e o não seguimento da lei de Lambert-Beer por outros, e diversas interferências são algumas desvantagens. Com o eletrodo seletivo pode haver interferências tanto devido a ânions que respondem ao eletrodo, como cátions que formam complexos com o nitrato diminuindo a sua concentração na solução. Como porém o nitrato é o maior constituinte aniônico da amostra e estes eletrodos respondem seletivamente ao nitrato na presença de outros ânions, acredita-se não encontrar interferência séria com este método. Considerando-se ainda que a resposta do eletrodo seletivo é linear (escala logarítmica) numa larga faixa de concentração de nitrato (10^{-4} a 10^{-1} M), o que facilita a sua calibração, optou-se por estudar este método.

1.4 – Considerações sobre os Eletrodos Seletivos de Íons

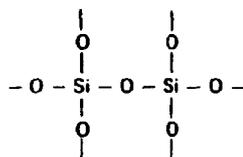
O termo eletrodo seletivo de íons é empregado para uma faixa de eletrodos de membrana que respondem seletivamente a uma ou mais espécies iônicas na presença de várias outras. Por membrana entende-se neste caso uma camada fina de material condutor elétrico que separa duas soluções, através da qual se desenvolve um potencial.

Várias revisões extensas sobre estes eletrodos tem sido publicadas, dentre as quais citam-se as de Covington⁽¹⁸⁾, Koryta⁽⁶⁴⁾ e Moody⁽⁸⁰⁾, as quais cobrem os princípios, desenvolvimento e aplicações.

Historicamente o desenvolvimento dos eletrodos seletivos de íons começou com os eletrodos de vidro para medidas de pH. Ao se variar a composição da membrana de vidro, o eletrodo apresentou seletividades diferentes e surgiram os eletrodos de vidro sensíveis a diversos outros cátions. Baseados nestas observações foram criados posteriormente mais duas classes de eletrodos. Uma contendo membrana de sais inorgânicos insolúveis, como sulfeto de prata e fluoreto de lantânio. A outra contendo membrana de material trocador iônico de cadeia longa, com sais de alquilfosfatos e de tetraalquilamônio e agentes complexantes.

A propriedade comum de todos os materiais que constituem a membrana é a sua capacidade de, quando postos em contato com uma solução eletrolítica contendo íons apropriados, produzirem rapidamente uma mudança de equilíbrio ou um processo de troca iônica através da junção das fases. Os detalhes exatos destes eventos variam com os diferentes materiais.

Uma composição típica da membrana do eletrodo de vidro pode ser representada por $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Cada átomo de silício se encontra no centro de um tetraedro formado por átomos de oxigênio.



Geralmente cada átomo de silício é ligado a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio ligado a dois de silício. Há, porém, alguns átomos de oxigênio que não são completamente ligados a átomos de silício. Onde isto ocorre tem-se uma "posição" negativa no oxigênio não ligado, e uma "vacância" no espaço que teria sido ocupado pelo átomo de silício. Nos vidros usados como membrana dos eletrodos, muitas destas vacâncias são ocupadas por íons de sódio, porém cada íon sódio não é necessariamente ligado a uma posição particular. Desta forma o vidro possui algumas "posições" negativas nos átomos de oxigênio parcialmente ligados, pelas quais os íons de sódio se movimentam no interior da estrutura.

Em ambas as interfaces membrana/solução ocorre a troca de íons H^+ da solução por íons Na^+ da membrana. A quantidade destes hidrogênios trocados é proporcional à atividade dos íons de hidrogênio na solução adjacente e o resultado é o estabelecimento de um potencial de junção de fases em cada uma das interfaces hidratadas da membrana. Para que a diferença entre estes dois potenciais de junção de fases seja mensurável, deve-se ter alguma condutividade elétrica através da camada interna não hidratada da membrana. Isto provavelmente ocorre pela condução iônica dos íons de sódio que se podem movimentar intersticialmente⁽²⁹⁾.

As membranas de sais inorgânicos insolúveis constituem-se de pastilhas de um único cristal (ex. LaF_3), de substâncias policristalinas e de precipitados impregnados em material inerte (AgI em borracha de silicone).

No caso da membrana de monocristal de LaF_3 sensível a F^- este íon é o carregador de carga segundo o mecanismo:

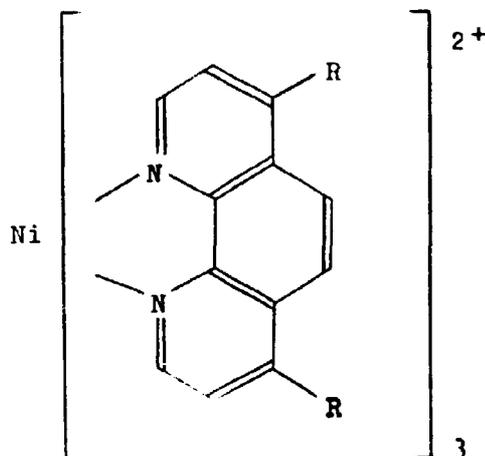


onde o movimento iônico consiste de muitos movimentos diminutos dos íons de fluoreto de uma vacância à vacância adjacente.

As membranas do tipo halogenetos de prata impregnados em borracha de silicone provavelmente exibem adsorção na superfície de partículas minúsculas de alguns íons em comum com o precipitado. Assim, por exemplo, o iodeto de prata é seletivo para íons iodeto.

Os trocadores iônicos orgânicos e os agentes complexantes têm em comum a capacidade de ligar seletivamente certos íons pequenos às "posições" carregadas de sinal oposto ou às "posições" neutras de natureza orgânica. Estas substâncias são geralmente usadas sob forma de uma membrana líquida que separa duas fases aquosas. Alternativamente podem ser incorporadas a cloreto de polivinil (PVC) para formar membranas sólidas. Na interface da membrana ocorre um processo rápido de troca iônica entre íons livres da fase aquosa e os mesmos íons ligados ao grupo orgânico. As substâncias são geralmente dissolvidas em um solvente orgânico apropriado que tenha uma constante dielétrica baixa e imiscibilidade com a água. Nesta classe de eletrodos inclui-se o eletrodo seletivo para nitrato usado neste trabalho. Sua

membrana líquida contém um trocador aniônico que consiste de um complexo de níquel -1,10-fenantrolina substituída, dissolvido em um solvente orgânico, o qual contém "posições" móveis de carga positiva.



Entre as substâncias que possuem "posições" neutras (carregadores neutros) citam-se os antibióticos macrocíclicos que complexam seletivamente alguns íons.

Tem-se ainda uma categoria de eletrodos seletivos modificados, pela adaptação de uma membrana externa à membrana íon-sensível do eletrodo. Esta membrana pode incorporar uma enzima que cataliza a decomposição do material a ser determinado. Assim, por exemplo, uréia pode ser determinada usando-se membrana externa contendo urease, a qual, pela decomposição, forma íons de amônio que podem ser detectados por um eletrodo de vidro seletivo a cátions. Outro tipo de membrana externa é a permeável a gases, os quais, em seguida se dissolvem em uma camada fina da solução apropriada na superfície da membrana íon-sensível, formando íons que são detectados pela membrana interna. Tem-se por exemplo o eletrodo de Severinghaus⁽¹⁸⁾ onde o dióxido de carbono difunde através da membrana externa e se dissolve em uma solução de bicarbonato produzindo mudança na atividade do íon hidrogênio, o qual é detectado pela membrana interna de vidro de um eletrodo para pH.

O sistema que incorpora o eletrodo seletivo é constituído de duas soluções, separadas por uma membrana íon-sensível, nas quais se encontra imerso um eletrodo de referência (Figura 3). O eletrodo seletivo é formado então por um eletrodo de referência, uma solução padrão de referência que contém uma atividade constante do íon a ser medido e da membrana sensível.

A força eletromotriz (fem) da célula é dada por:

$$E = E_{R_1} + E_{M_1} + E_{M_2} + E_j + E_{R_2} \quad (1)$$

onde os potenciais de referência, de junção líquida e da membrana interna do eletrodo podem ser tomados como constantes do sistema, variando somente a atividade a_p e, conseqüentemente, o potencial da membrana externa E_{M_2} . Portanto, a equação anterior pode ser escrita:

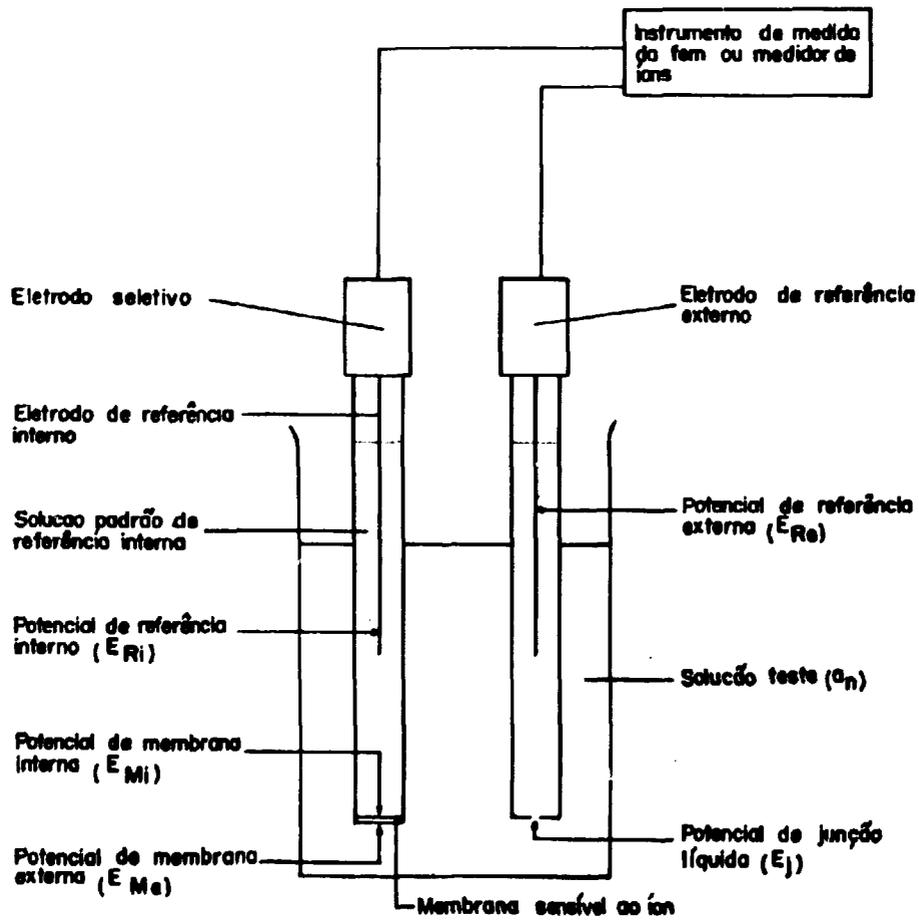


Figura 3 - Circuito Experimental para o Uso de Eletrodos Seletivos.

$$E = E^{\circ} + E_{M_a} \quad (2)$$

e a resposta nernstiana do eletrodo é descrita pela equação:

$$E = E^{\circ} \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_n \quad (3)$$

sendo R a constante universal dos gases, T a temperatura em graus Kelvin, F a constante de Faraday e n a carga do íon. O fator $2,3 \frac{RT}{nF}$ toma o sinal positivo para cátions e negativo para ânions e representa a inclinação teórica de Nernst (S).

Estas membranas dos eletrodos seletivos são, porém, sensíveis em maior ou menor escala a outros íons, portanto, a equação geralmente pode ser modificada para:

$$E = E^{\circ} \pm 2,3 \frac{RT}{nF} \log (a_n + K_{nm} \cdot a_m^{n/m}) \quad (4)$$

a qual é considerada uma norma para eletrodos seletivos de comportamento ideal. K_{nm} representa o coeficiente de seletividade, m a carga e a_m a atividade do íon interferente. Os coeficientes de atividades são determinados por diversas maneiras⁽⁷⁹⁾ e são apresentados como tabelas pelos fabricantes de eletrodos seletivos.

Além da interferência dos íons sensíveis à membrana, outros íons estranhos interferem por causa da variação da força iônica da solução a qual afeta a atividade do íon em questão. Outras interferências podem ocorrer pela complexação do íon, diminuindo a sua atividade.

Erros podem ser causados ainda nas medidas pela variação do potencial de junção líquida, pelo desvio do valor E° em tempos de resposta do eletrodo prolongados e por efeitos de temperatura.

Nas análises químicas determinam-se as concentrações e não as atividades termodinâmicas e sua correlação é dada por:

$$a = \gamma C$$

onde a representa a atividade do íon, C sua concentração e γ o coeficiente de atividade.

O coeficiente de atividade depende da força iônica, da temperatura e da carga do íon medido. Uma equação muito usada para o cálculo do coeficiente de atividade é dada por uma variação da equação de Debye-Hückel:

$$\log \gamma = - \frac{A z^2 \sqrt{\mu}}{(1 + \sqrt{\mu})}$$

onde A é uma constante que para a água a 25°C é 0,511, z a carga do íon e μ a força iônica que é expressa por:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum CZ^2$$

sendo C e Z a concentração e a carga de cada espécie na solução, respectivamente.

Na prática usam-se padrões de calibração apropriados para a amostra em questão, que se comparam com a solução teste nos fatores que causam a diferença entre a atividade e a concentração. Uma técnica comum é adicionar, a todas as soluções, eletrólito suficiente para encobrir a variação que ocorre na força iônica (ajustador de força iônica). Com a ajuda destas soluções de eletrólito calibra-se, na realidade, toda a célula.

Nas calibrações do eletrodo, de E versus $\log a_i$, equação 3, obtém-se uma reta cuja inclinação desvia do valor teórico de Nernst (59,16 mV para cada variação da potência de dez na concentração). Estas calibrações necessitam ser refeitas periodicamente devido a instabilidade do potencial do eletrodo.

Dois métodos simples foram elaborados, nos quais não é necessário a calibração gráfica do eletrodo, fazendo-se somente a leitura de dois potenciais. Estes são, o método de adição conhecida (known addition method⁽⁷⁹⁾), que se baseia na adição de mais quantidade do íon a ser medido; e o método da subtração conhecida, que remove parcialmente o íon em questão pela adição de um agente complexante. A concentração no método da adição conhecida pode ser calculada pela equação:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = -S \log \left(\frac{C_o + C_a}{C_o} \right)$$

onde S é a inclinação teórica de Nernst ou a inclinação previamente determinada para o eletrodo seletivo. C_a é a variação na concentração após a adição conhecida e C_o a concentração inicial a ser determinada.

Os cálculos desta expressão são laboriosos, porém existem extensas tabelas de computadores para os valores de C_a e ΔE . A firma Orion colocou no mercado um analisador de íons específicos que contém uma escala para este método e evita os cálculos demorados. O mesmo aparelho permite também a determinação a ajuste direto da inclinação correta (percentual da inclinação teórica de Nernst) para o eletrodo usando-se duas soluções de calibração.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Equipamentos

- Analisador de íons específicos:

modelo 407 A, marca Orion, U.S.A.⁽⁸⁹⁾, Figura 4. Eletrodo seletivo de nitrato modelo 93-07, marca Orion, U.S.A.⁽⁹⁰⁾, constituído de um corpo de contato e um módulo sensor de membrana líquida, Figuras 5 e 6.

Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção dupla modelo 90-02, marca Orion, U.S.A.⁽⁹¹⁾, Figura 7, operando com solução interna 90 00 02, marca Orion, e solução externa de fluoreto de potássio 0,1 M.

- pHmetro:



Figura 4 – Analisador de Íons Específicos, Modelo 407A Orion⁽⁸⁹⁾.

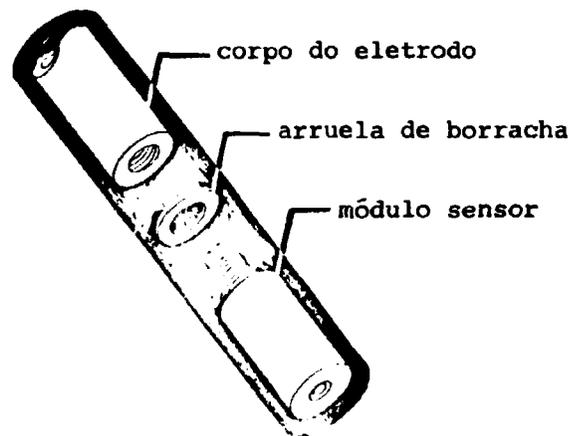


Figura 5 - Eletrodo de Nitrato Orion⁽⁹⁰⁾.

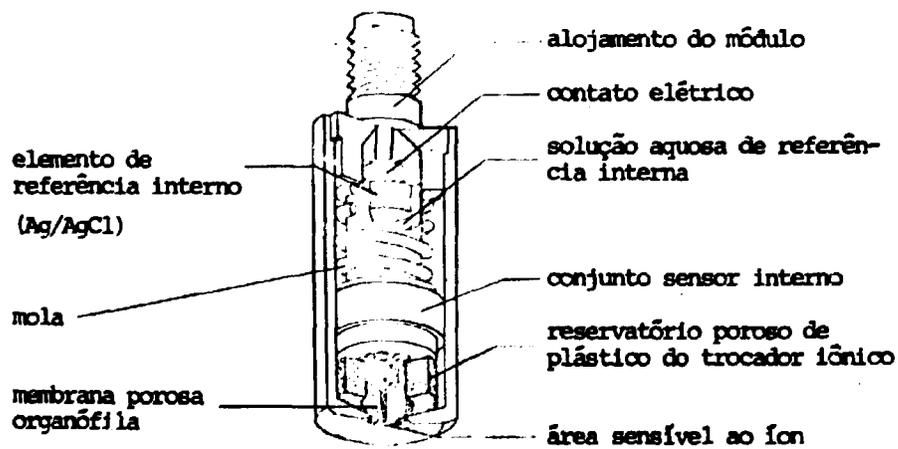


Figura 6 - Módulo de Nitrato Orion⁽⁹⁰⁾.

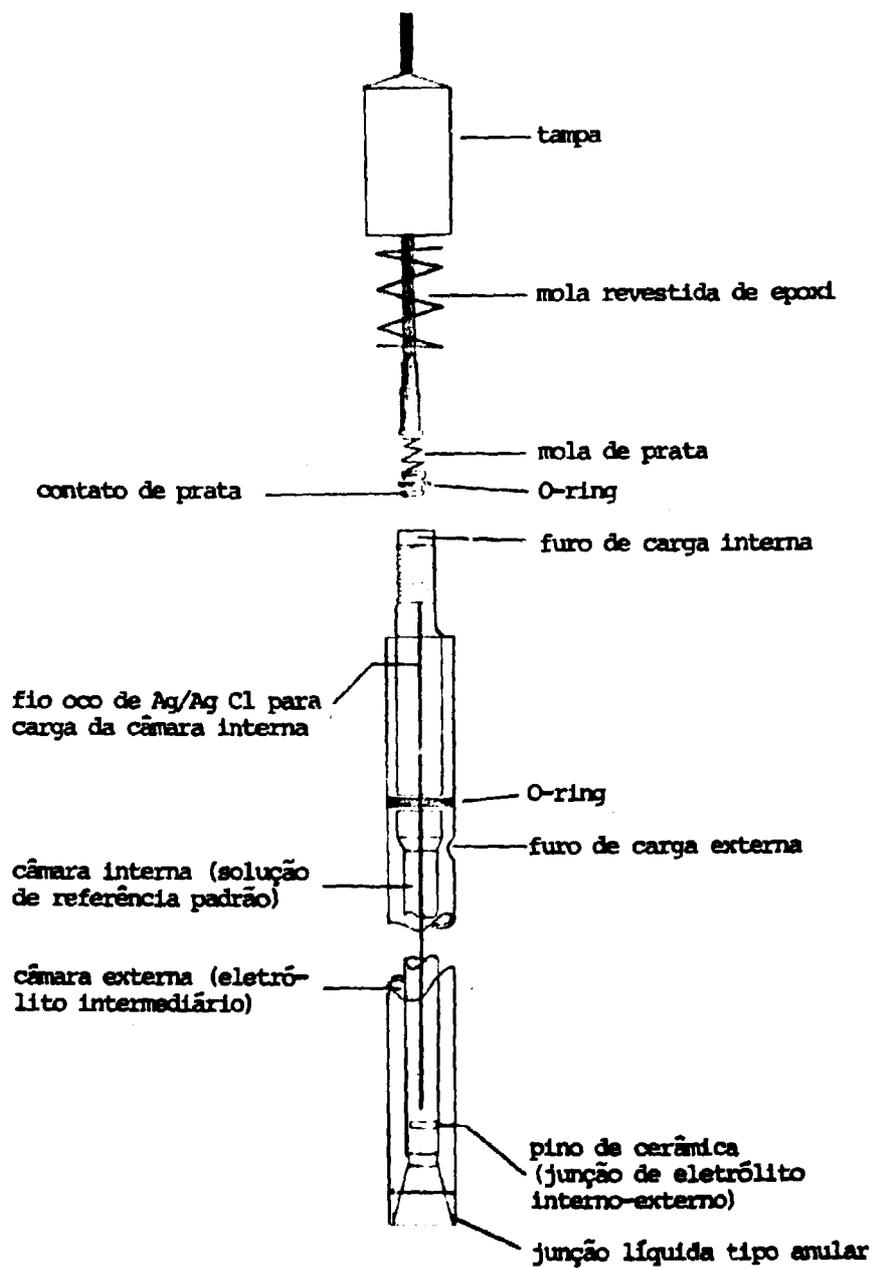


Figura 7 - Eletrodo de Referência de Junção Dupla Orion⁽⁸¹⁾.

modelo E 396, marca Methrom, Suíça.

Eletrodo de vidro combinado modelo EA 121, marca Methrom, Suíça, com solução interna de cloreto de potássio 3 M.

– Agitador magnético

– Colunas de resina iônica:

seringas de plástico medindo 8,5 mm de diâmetro interno e 85 mm de altura, adaptadas na saída com tubo flexível de PVC em U, contendo resina aniônica forte Nalcite SBR⁽⁴⁷⁾ até a altura de 55 mm (3 ml de resina), Figura 8.

2.2 – Reagentes

– Nitrato de tório:

grau nuclear, procedência CEQ-IEA.

– Diuranato de sódio:

grau técnico, procedência Nuclemon, Tabela I.

– Cloreto de terras raras:

grau técnico, procedência Nuclemon, Tabela II.

– Padrão de nitrato:

Ácido nítrico 3,8 M e 0,5 M, padronizados por titulação com hidróxido de sódio.

– Solução de KF 10 M:

Dissolução de 94,5 g de $KF \cdot 2H_2O$, completando-se o volume a 100 ml com água desionizada⁽⁹⁰⁾.

– Solução de KF 10 M + HAc 0,5 M:

Dissolução, sob ligeiro aquecimento, de 94,5g de $KF \cdot 2H_2O$ e adição de 17 ml de CH_3COOH 3 M, completando-se o volume a 100 ml com água desionizada.

– Solução de KF 10 M + HF 0,4 M:

Dissolução, sob ligeiro aquecimento, de 94,5g de $KF \cdot 2H_2O$ e adição de 14 ml de HF 3 M, completando-se o volume a 100 ml com água desionizada.

– Outros reagentes:

grau analítico, marca Baker, Carlo Erba, Merck e Riedel d'Häen.

– Papel indicador universal e indicadores especiais em tiras:

marca Merck.

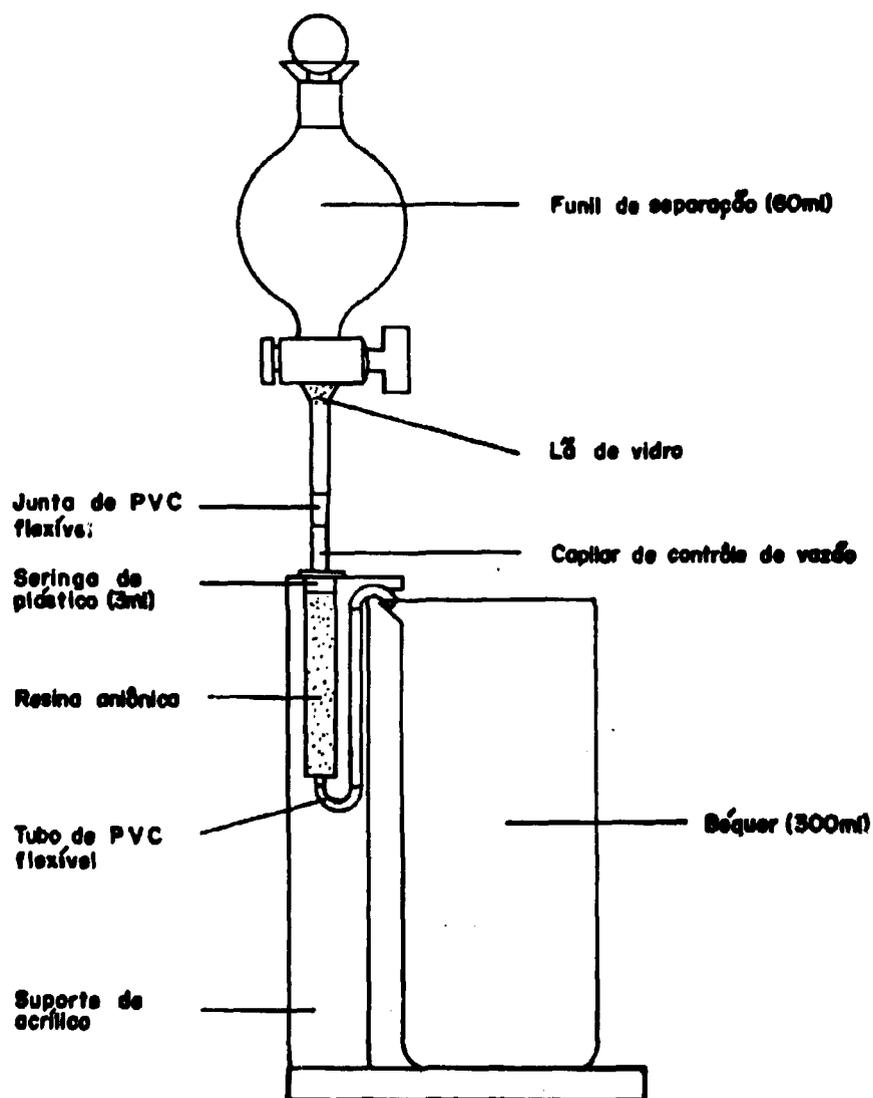


Figura 8 - Conjunto com Coluna de Resina iônica.

Tabela I

Análise Média dos Concentrados de Urânio (DUS)
Produzidos pela Nuclemon⁽¹³⁾

Componente	Concentração %
U ₃ O ₈	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
PO ₄	0,3
SO ₄	1,5
F	0,02
Halogénios	0,015
ThO ₂	3,0
Terras raras	0,2
Sm+Eu+Gd+Dy	0,02 máx.
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
SiO ₂	1,4
Na ₂ O	9,2

Tabela II

Composição Média dos Lantanídeos nos
"Cloratos de TR"⁽¹¹⁸⁾

Elemento	Porcentagem como óxido
Ce	47,0
La	24,0
Nd	18,5
Pr	4,5
Sm	3,0
Eu	0,065
Gd	1,0
Tb	0,1
Dy	0,35
Ho	0,035
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	n. d.
Y	1,4

– Papel de filtro:

marca Whatman, nº 40 e 42.

2.3 – Estabelecimento do Método de Determinação de Nitrato

2.3.1 – Escolha da Técnica de Medida

Entre as diversas técnicas de medida com eletrodo seletivo, citam-se a titulação potenciométrica, titulação gráfica de Gran, leitura direta e o método da adição conhecida.

Destes, os mais simples e rápidos são os dois últimos. No método de leitura direta necessita-se a calibração periódica do aparelho e no método da adição conhecida determina-se o percentual da inclinação teórica de Nernst. Os dois tipos de ajuste do aparelho são semelhantes. Como porém os controles de nitrato são intermitentes, o método da adição conhecida oferece a vantagem do que o ajuste se realiza com menor frequência. Para a calibração usam-se duas soluções padrões de nitrato sendo uma 10 vezes mais diluída que a outra. Na leitura direta as concentrações destas soluções necessitam ser conhecidas exatamente. No método da adição conhecida determina-se previamente a inclinação da reta de calibração. Portanto, as concentrações das soluções de calibração não precisam ser conhecidas exatamente, contanto que se mantenha a diluição 1:10.

2.3.2 – Escolha do Reagente de Adição e das Concentrações de Trabalho

Normalmente usa-se para a adição conhecida solução de nitrato de sódio. Porém, como é mais fácil preparar solução de ácido nítrico e sua padronização por titulação alcalimétrica é simples e faz parte das facilidades do laboratório analítico CEO, preferiu-se usar este reagente. Para ajustar a força iônica da solução a ser medida escolheu-se KF, o qual é recomendado para este eletrodo⁽⁹⁰⁾.

Como o tório, que é o maior constituinte da amostra precipita com KF, fizeram-se testes preliminares da influência deste precipitado na medida do nitrato. Verificou-se que usando soluções de tório ca. 0,5 mM não se obtém oscilações do ponteiro na leitura devido à passagem de partículas do precipitado pela área sensora do eletrodo. Pela composição da solução de alimentação (amostra), esta concentração de tório corresponde a uma diluição da amostra para uma concentração de NO_3^- 3 mM. Para se obter uma leitura aproximadamente no centro da escala, escolheu-se HNO_3 0,5 M como a melhor concentração do reagente de adição.

2.3.3 – Determinação de Nitrato pelo Método da Adição Conhecida

Procedimento.

2.3.3.1 – Ajuste do Percentual da Inclinação Teórica de Nernst

Prepararam-se soluções de nitrato de sódio 0,01 e 0,001 M em meio Ajustador de Força Iônica (AFI) 0,1 M e calibrou-se o aparelho com as soluções à mesma temperatura, sob agitação uniforme e constante⁽⁹⁰⁾. Obtém-se desta maneira a inclinação percentual à temperatura de 25°C.

2.3.3.2 – Determinação de Nitrato

Dilui-se a amostra para se ter uma concentração de nitrato cerca de 3 mM. Pipeta-se uma alíquota de 100 ml para béquer de 150 ml e adiciona-se 1 ml de AFI 10 M. Ajusta-se o aparelho, para a

inclinação percentual previamente obtida e para a temperatura da solução. Após a imersão dos eletrodos, na solução sob agitação, ajusta-se o ponteiro para "∞" no centro da escala. Em seguida adiciona-se 1 ml de ácido nítrico 0,5 M e procede-se à leitura. Calcula-se a concentração na solução diluída por:

$$C = L \times M / 100$$

onde,

C = molaridade de nitrato na solução de medida

L = leitura da escala

M = molaridade do ácido nítrico adicionado

Em seguida multiplica-se a concentração de nitrato obtida pelo fator da diluição.

2.4 – Estudo de Interferências na Determinação de Nitrato

Tomou-se como referência, para o estudo dos interferentes, um outro concentrado produzido pela Nuclemon, Tabela III: a Torta II (hidróxido de tório). Trata-se de um produto mais impuro que o oxicarbonato de tório (Tabela IV), a partir do qual se estudará futuramente no CEQ a obtenção de tório nuclearmente puro.

Tem-se os seguintes componentes na torta II: tório, terras raras, titânio (IV), fosfato, silício, ferro (III), cloreto, zircônio, urânio (VI), carbonato, fluoreto e sulfato. Destes não se estudou o carbonato, o qual, nas condições de dissolução do concentrado com ácido nítrico a quente é eliminado, e o fluoreto, o qual é usado como AFI neste método de análise.

As impurezas contidas nos reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas de alimentação de tório são desprezíveis quando comparadas com os mesmos elementos presentes na torta II.

2.4.1 – Preparação das Soluções Aniônicas

Prepararam-se soluções 0,08 M de cloreto, sulfato e fosfato por diluição dos respectivos ácidos; preparou-se solução 0,08 M de silicato pela dissolução de meta-silicato de sódio em água desionizada.

Fez-se a padronização destas soluções por titulação direta dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico com hidróxido de sódio 0,1 N. Fez-se a padronização da solução de silicato pela adição de ácido sulfúrico 0,1 N e titulação do excesso com hidróxido de sódio 0,1 N⁽³⁰⁾.

As soluções aniônicas foram preparadas a seguir em balões de 250 ml, perfazendo ao total 5 séries de 6 soluções idênticas: para a série de cloreto pipetaram-se 25 ml de HCl 0,08 M e 5 ml do padrão de nitrato (HNO₃ 3,8 M) para balões de 250 ml e completou-se o volume com água desionizada. De maneira idêntica procedeu-se para as séries de sulfato, fosfato e silicato, pipetando-se respectivamente 25 ml de H₂SO₄ 0,08 M, 25 ml de H₃PO₄ 0,08 M e 25 ml de Na₂SiO₃ 0,08 M, e o padrão de nitrato. A quinta série de soluções foi preparada pela adição de 25 ml de todas as 4 soluções aniônicas 0,08 M e o padrão de nitrato, completando-se o volume com água.

Tabela III
Análise Química da Torta II Seca⁽²¹⁾

Constituinte	Concentração (%)
ThO ₂	44,3
Óxidos de terras raras	15,2
TiO ₂	7,1
PO ₄ ³⁻	7,0
SiO ₂	4,4
Fe ₂ O ₃	4,3
Cl ⁻	2,6
ZrO ₂	1,4
U	1,0
CO ₂	0,7
F ⁻	0,4
SO ₄ ²⁻	0,04
C ₂ O ₄ ²⁻	0,0
Perda ao rubro	13,9

Tabela IV

Análise Típica de Oxicarbonato de Tório
Fornecido pela Nucléon⁽⁵⁶⁾

Constituinte	Teor	Constituinte	Teor
ThO ₂	81,99%	Cu	< 0,1 ppm
TR ₂ O ₃	0,40%	Cd	< 0,25 ppm
Fe ₂ O ₃	0,03%	Zn	< 50 ppm
TiO ₂	0,06%	Gd	13 ppm
P ₂ O ₅	< 0,02%	Eu	1,1 ppm
SiO ₂	0,08%	La	93 ppm
UO ₃	< 0,01%	Nd	273 ppm
ZrO ₂	n.d.	Pr	97 ppm
SO ₄ ²⁻	n.d.	Ce	558 ppm
Cl ⁻	n.d.	Sm	69 ppm
Mn	1,6 ppm	Yb	1,3 ppm
B	4,5 ppm	Tb	n.d.
Mg	4,5 ppm	Dy	15 ppm
Cr	< 5 ppm	Ho	10 ppm
Sn	< 0,1 ppm	Er	n.d.
Al	< 5 ppm	Ni	< 5 ppm
Mo	< 10 ppm	Insolúvel em ácido	n.d.
Y	< 50 ppm	Perda ao rubro	6,33 %

2.4.2 – Preparação das Soluções Catiônicas

Soluções 0,08 M de ferro (III) e zircônio (IV), foram obtidas por dissolução direta de cloreto férrico e cloreto de zirconilo em água desionizada.

Obteve-se a solução de lantanídeos 0,08 M por diluição da solução de "cloretos de terras raras" 1,6 M, da Nuclemon. O conteúdo total em lantanídeos foi previamente determinado por titulação complexométrica com EDTA. Entende-se por "cloretos de terras raras" cloretos de lantanídeos, ítrio e escândio.

Na preparação da solução de titânio 0,08 M, 250 mg de TiO_2 /ml de H_2SO_4 18 M foram aquecidas em banho de areia até obter-se uma pasta amarela⁽¹¹²⁾. Deixou-se esfriar, adicionou-se lentamente água desionizada e deixou-se em repouso o tempo necessário para a solubilização. Filtrou-se por papel Whatman nº 42.

Para as soluções de tório 0,13 M e 0,15 M, partiu-se de solução de nitrato de tório nuclearmente puro. Para eliminar o nitrato precipitou-se o tório com hidróxido de sódio e após filtração e lavagem, dissolveu-se o precipitado em HCl concentrado a quente. Repetiu-se este procedimento duas vezes. Após determinação prévia do teor de cloreto de tório assim obtido fez-se a devida diluição.

As soluções contendo o nitrato padrão e os cátions individualmente (Fe, Zr, Ti, Th), foram preparadas a partir da precipitação, com hidróxido de sódio até leve expesso, de 6 alíquotas de 25 ml das soluções de cada elemento. As terras raras foram precipitadas com bicarbonato de sódio até pH 6,0 – 6,5⁽⁹²⁾.

Decantou-se e lavou-se várias vezes cada um dos precipitados com água desionizada⁽¹¹²⁾, até teste negativo de cloreto (com nitrato de prata) ou teste negativo de sulfato (com cloreto de bário) no caso do titânio. Realizaram-se estes procedimentos, desde a precipitação até a lavagem no menor tempo possível, para facilitar a posterior dissolução. Em seguida procedeu-se à dissolução à temperatura ambiente com 5 ml (20 ml para o zircônio) de HNO_3 3,8 M (padrão de nitrato). Transferiu-se cada solução para balões de 250 ml através de filtração por papel Whatman nº 42 e após lavagem com água desionizada completou-se o volume.

Prepararam-se soluções de urânio pela dissolução direta de ca. 0,7 g de diuranato de sódio da Nuclemon com 5 ml de ácido nítrico 3,8 M, filtrou-se e lavou-se o papel de filtro como no caso anterior.

Padronizou-se cada solução catiônica empregando-se métodos de titulação complexométrica com EDTA e de oxiredução, constantes da Tabela V.

Realizou-se todas as titulações complexométricas controlando-se o pH durante as titulações, com pHmetro, ajustando-se as soluções, com ácido clorídrico ou hidróxido de amônio diluído, quando necessário. Adicionou-se o indicador somente próximo ao ponto final da titulação.

Às alíquotas de terras raras adicionou-se 1 ml de cloridrato de hidroxilamina 10% para reduzir Ce (IV) a Ce (III).

Na titulação do zircônio obteve-se melhores resultados, evitando-se a hidrólise, pela adição do excesso de EDTA às alíquotas em pH 1-2 e neutralização durante a titulação com hidróxido de amônio gelado.

As soluções de titânio sofreram hidrólise, apresentando-se turvas, após envelhecimento de um dia. A adição de qualquer reagente (EDTA, H_2O_2 , HNO_3) provocou a formação nítida de precipitação. Conseguiu-se fazer a titulação destas soluções pelo aquecimento prévio das alíquotas com ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio, até as soluções se apresentarem límpidas.

Tabela V

Métodos Empregados na Padronização das Soluções Catiônicas

Elemento	Titulação	Titulante	Indicador	Ref.
Tório (IV)	direta pH 2,5 – 3,0	EDTA 0,025 M	Alaranjado de xilenol	(96)
Terras raras (III)	direta pH 5,8 – 6,0	EDTA 0,025 M	Alaranjado de xilenol	(69)
Zircônio (IV)	indireta excesso de EDTA pH 1,2 – 1,8	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,025 M	Alaranjado de xilenol	(96) (61)
Titânio (IV)	indireta excesso de EDTA pH 1,2 – 1,8	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,025 M	Alaranjado de xilenol	(98) (97)
Ferro (III)	indireta excesso de EDTA pH 2,5 – 3,0	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,025 M	Alaranjado de xilenol	(96)
Urânio (VI)	indireta red. U(VI) e U(IV) e tit. de Fe(II)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 M	Difenilamino sulfonato de bário	(12)

2.4.3 – Determinação de Nitrato Total nas Soluções Interferentes

Para a determinação de nitrato nas soluções pipetou-se uma alíquota de 20 ml (5 ml para o zircônio), de cada solução que contém o padrão de nitrato, para balão de 500 ml contendo 4 ml de hidróxido de sódio 0,1 M (a neutralização parcial com NaOH forma nitrato de sódio usado como agente salino nas soluções de alimentação de tório) e completou-se o volume com água desionizada. Destas soluções transferiu-se uma alíquota de 100 ml para béquer de 150 ml, adicionou-se 1 ml de fluoreto de potássio 10 M (AFI) e procedeu-se às medidas conforme já descrito no item 2.3.3.2.

Em paralelo procedeu-se identicamente com soluções contendo somente ácido nítrico puro (solução de referência).

Para estas determinações mediu-se posteriormente o pH das soluções em meio fluoreto 0,1 M antes e após a adição de 1 ml de ácido nítrico 0,5 M (adição conhecida), com papel indicador em tiras.

2.5 – Estudo da Influência do pH na Determinação de Nitrato

Em experimentos preliminares para a determinação de nitrato em meio AFI de fluoreto de potássio 0,1 M, com soluções de tório provenientes da adição de excesso de torta II na sua dissolução com ácido nítrico, obteve-se valores de nitrato muito altos. Com a substituição do AFI por fluoreto de potássio contendo EDTA, sulfato de potássio ou dihidrogenofosfato de potássio, obteve-se valores próximos ao do nitrato adicionado. Utilizando-se hidrogenofosfato de potássio como AFI (pH mais alto), obteve-se novamente valores altos, tanto da solução contendo tório, como da solução de referência. Concluiu-se desta forma que a medida de nitrato é influenciada pela variação do pH e fez-se um estudo sistemático desta variação.

2.5.1 – Procedimento para o Estudo da Influência do pH

Para o estudo da influência do pH na determinação de nitrato prepararam-se diversas soluções de ácido nítrico ca. 3 mM alcalinizadas com hidróxido de sódio em meio K F 0,1 M. Para tal, pipetaram-se 20 ml de ácido nítrico 0,15 M para copo de 800 ml, adicionou-se água desionizada até aproximadamente 500 ml e alcalinizou-se até valores de pH próximos aos obtidos em ensaios preliminares (pH 2,5 – 10,5). Transferiu-se as soluções para balões de 1000 ml, completou-se o volume e mediu-se o pH destas soluções com pHmetro. Em seguida pipetaram-se alíquotas de 100 ml para copos de 150 ml e adicionou-se 1 ml de K F 10 M. Para se conhecer a variação do pH, num dos copos de cada série mediu-se o pH sem a adição de HNO₃ 0,5 M do método da adição conhecida. Com os demais fez-se a medida do teor de nitrato, após a qual mediu-se o pH final de uma das soluções de cada série com papel indicador em tiras.

2.5.2 – Escolha da Faixa de pH para a Medida do Nitrato

Verificou-se que a variação do pH em soluções de K F 0,1 M, devida à adição de 1 ml do HNO₃ (método da adição conhecida), praticamente não interfere no resultado do nitrato, em pH abaixo de 5. Trabalhou-se então entre a faixa de pH 2,0 a 4,4. Limitou-se o estudo a esta faixa de pH, porque o pH 4,4 corresponde às soluções que contêm somente HNO₃ (sem neutralização).

2.6 – Existência e Precisão do Método com Diversos Ajustadores de Força Iônica

No estudo das interferências o aparelho foi ajustado com soluções de nitrato de sódio com pH aproximadamente 7. As soluções de nitrato contendo os interferentes catiônicos e aniônicos foram

medidas em pH variando de 6,5 a 4,4. Como se verificou posteriormente que há influência do pH nas medidas de nitrato, experimentou-se o método com diversos AFI na calibração do aparelho e na medida do nitrato.

Para se garantir pH menor que 5 nas soluções a serem medidas em meio fluoreto, experimentou-se como ajustadores de força iônica soluções de KF contendo HF ou HAc. Preparou-se então, além da solução KF 10 M, solução de KF 10 M e 0,5 M em HAc e solução de KF 10 M e 0,5 M em HF, conforme descrito no item 2.2. Reagentes. A adição dos ácidos ficou limitada pela cristalização de bifluoreto formado.

Determinou-se a exatidão e precisão de 4 séries de soluções de nitrato 3 mM em meio dos diversos ajustadores de força iônica. Cada série é composta de 20 repetições. Para estes experimentos prepararam-se soluções de HNO_3 0,15 M por diluição do HNO_3 3,8 M. Prepararam-se as soluções 3 mM em NO_3^- pipetando-se 10 ml da solução de HNO_3 0,15 M em balões de 500 ml contendo 4 ml de NaOH 0,1 M e completando-se o volume com água. Em seguida procedeu-se às medidas de alíquotas de 100 ml conforme descrito em 2.3.3 com os diversos AFI. Para cada repetição da medida determinou-se previamente a inclinação percentual com uma única solução de nitrato de sódio 0,01 M e 0,001 M preparada para cada série de AFI diferente.

2.7 – Determinação de Nitrato Total em Soluções de Amostra

Para se comprovar o método para a determinação de nitrato em meio de KF 0,1 M acidulado com HAc fez-se a determinação em diversas amostras obtidas pela dissolução dos concentrados de tório com HNO_3 conhecido (padrão de nitrato); procurou-se obter soluções de tório de composição idêntica às das soluções provenientes da solução aquosa de alimentação da usina piloto. Em paralelo, para cada série de amostra, fez-se a medida de nitrato total de soluções contendo somente HNO_3 e NaNO_3 (solução de referência).

2.7.1 – Amostra Sintética

Preparou-se a amostra sintética pela precipitação com NaOH até pH alcalino, de uma solução contendo 12,2 ml de cloreto de tório 0,15 M, 12,6 ml de cloreto de terras raras 0,08 M, 12 ml de sulfato de titanilo 0,08 M, 7,3 ml de cloreto férrico 0,08 M, 1,6 ml de cloreto de zirconilo 0,08 M e 6 ml de cloreto de uranilo 0,008 M. Após repetidas decantações e lavagens até pH aproximadamente neutro, dissolveu-se o precipitado com 5 ml de HNO_3 3,8 M (padrão de nitrato). Em seguida adicionou-se 15 ml de H_2SO_4 0,08 M, 15 ml de H_3PO_4 0,08 M e 15 ml de Na_2SiO_3 0,08 M. Filtrou-se a solução através de papel Whatman nº 42 para balão de 250 ml e completou-se o volume com água. Alíquotas desta solução foram diluídas para se ter teor de NO_3^- ca. 3 mM e de Na^+ ca. 0,9 mM, conforme descrito em 2.4.3 e procedeu-se à medida em meio fluoreto de potássio 0,1 M + ácido acético 0,005 M como AFI.

2.7.2 – Hidróxido de Tório Impuro

Para o estudo da influência do conjunto de cátions presentes na torta II dissolveu-se a mesma com HNO_3 concentrado a quente. Após a filtração da solução fez-se precipitação e redissolução dos cátions 2 vezes com hidróxido de sódio 0,5 M e ácido clorídrico concentrado, respectivamente. Pipetou-se, para béquer de 300 ml, uma alíquota da solução de cloretos assim obtida contendo ca. $1,87 \times 10^{-3}$ moles de tório. Adicionou-se hidróxido de sódio até um leve excesso, decantou-se o sobrenadante e redissolveu-se o precipitado com 5 ml do padrão de nitrato (HNO_3 ca. 3,8 M), filtrou-se para balão de 250 ml, lavou-se o filtro com água desionizada, completou-se o volume e procedeu-se conforme descrito em 2.4.3, usando KF 0,1 M + HAc 0,005 M como AFI.

2.7.3 – Oxicarbonato de Tório

Prepararam-se soluções de nitrato pela dissolução, à temperatura ambiente, de 1,2 g de oxicarbonato de tório com 5 ml de HNO_3 3,8 M e 1 ml de HF 0,5 M, sob agitação durante 30 minutos. Após a filtração para balão de 250 ml procedeu-se conforme o item 2.4.3 e obteve-se uma solução final 0,8 mM em sódio pela adição de NaOH.

2.7.4 – Torta II

Prepararam-se soluções provenientes da dissolução de torta II, como no caso das soluções do oxicarbonato de tório. Fizeram-se dissoluções de 1,8, 2,2 e 2,9 g de torta II úmida, para se verificar a influência da variação da relação de nitrato total, acidez e dos componentes da torta II. Adicionou-se hidróxido de sódio à solução que contém o tório na concentração correta da solução de alimentação (0,32 mM em Th após a diluição), obtendo-se assim uma solução 0,54 mM em Na^+ .

2.7.5 – Soluções de Tório Obtidas na Unidade Piloto de Purificação de Tório

Para se verificar a influência da leitura da escala e do pH na determinação de nitrato total, fizeram-se três diluições diferentes da amostra de nitrato de tório de alimentação da usina piloto de purificação de tório no CEQ-IEA. Após as diluições procedeu-se às medidas conforme o item 2.3.3, usando-se como ajustador de força iônica solução KF 10 M e 0,5 M em HAC.

2.8 – Determinação de Tório nas Amostras Sintéticas, Torta II e Oxicarbonato de Tório

Como se fez a dissolução dos concentrados de tório à temperatura ambiente (dissolução incompleta), foi necessário determinar as concentrações de tório nas soluções assim obtidas.

2.8.1 – Determinação de Tório nas Soluções Provenientes da Amostra Sintética e da Torta II

Pipetaram-se, num funil de separação provido de capilar para controle de vazão, Figura 8, 10 ml das soluções provenientes da dissolução da amostra sintética e da torta II. Adicionou-se HNO_3 concentrado para se obter concentração final 7,5 – 8,0 M de ácido nítrico^(23,58). Fez-se a retenção do tório na resina aniônica forte, com vazão de 0,2 ml/min e lavou-se com três porções de 5 – 5 e 10 ml de HNO_3 7,5 – 8,0 M, na mesma vazão. Em seguida eluiu-se com 150 ml de HNO_3 1 M na vazão de 0,2 ml/min (Em ensaios preliminares verificou-se que a vazão de 1 ml/min era suficiente). Adicionou-se ao eluído 1 ml de cloridrato de hidroxilamina 10%, ajustou-se o pH para 3 e titulou-se o tório com EDTA 0,025 M usando alaranjado de xilenol como indicador⁽⁹⁸⁾.

2.8.2 – Determinação de Tório nas Soluções Provenientes do Oxicarbonato

Realizou-se a titulação direta do tório destas soluções com EDTA 0,025 M, em pH 2,5 – 3,0, usando alaranjado de xilenol como indicador⁽³⁶⁾.

2.9 – Procedimento para a Determinação de Nitrato em Soluções de Tório pela Técnica do Eletrodo Seletivo

Toma-se uma alíquota da amostra da solução aquosa de alimentação da usina piloto e dilui-se

para teor de nitrato ca. 3 mM. Procedeu-se conforme descrito no item 2.3.3 usando-se solução de fluoreto de potássio 10 M contendo ácido acético 0,5 M como ajustador da força iônica (AFI) para as soluções de calibração e amostra.

3 – RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nas diferentes etapas deste trabalho.

3.1 – Estudo da Interferência de Ânions

Determinou-se nitrato na presença de cloreto, sulfato, fosfato e silicato, isoladamente e em conjunto. Paralelamente mediram-se várias soluções de referência intercaladamente para melhor constatação de possível interferência. Repetiu-se o procedimento várias vezes para cada ânion a partir da adição do padrão de nitrato à alíquota dos ânions. Na Tabela VI constam os resultados obtidos e os pH's das soluções durante as medidas.

3.2 – Estudo da Interferência de Cátions

A Tabela VII mostra os resultados obtidos no estudo da interferência de tório, terras raras, ferro, titânio, urânio e zircônio. As repetições se realizaram desde a etapa de dissolução dos respectivos precipitados com ácido nítrico (padrão de nitrato). Apresentam-se nesta tabela as médias das concentrações dos cátions, obtidas pela padronização de cada dissolução com ácido nítrico.

3.3 – Estudo da Influência do pH na Determinação de Nitrato

Para este estudo partiu-se de uma única solução preparada para cada pH, repetindo-se somente as medidas. As soluções iniciais continham somente HNO_3 , o qual foi alcalinizado com NaOH. Nas cinco primeiras soluções mais alcalinas, a média da concentração de nitrato obtido provém de valores que diminuíram com o decorrer do tempo de repouso das soluções prontas para as medidas, que contém fluoreto de potássio 0,1 M. Os resultados da variação do pH versus a concentração de nitrato obtido se encontram na Tabela VIII. O pH das soluções que contém KF foi medido uma dia após a determinação de nitrato.

3.4 – Exatidão e Precisão do Método da Adição Conhecida, na Determinação de Nitrato Total em Diversos Ajustadores de Força Iônica

Determinou-se a exatidão e a precisão do método em soluções contendo HNO_3 neutralizado parcialmente com NaOH. Para cada série em meio AFI diferente fizeram-se medidas a partir de seis soluções obtidas pela diluição de HNO_3 0,15 M. Determinou-se a inclinação percentual antes de cada medida e representou-se somente a média dos valores obtidos. Os resultados destes experimentos encontram-se na Tabela IX.

3.5 – Determinação de Nitrato Total em Soluções de Amostra

Realizaram-se estes experimentos com uma amostra sintética, com amostras provenientes da dissolução, a frio, de concentrados de tório, com ácido nítrico conhecido (padrão de nitrato), e em uma solução de tório proveniente da usina piloto. Para cada tipo de concentrado fez-se apenas uma

Tabela VI

Estudo da Interferência de Ânions na Determinação de Nitrato Total

AFI: K F 0,1 M

Módulo: nº 2

Inclinação: 99-97%

pH da referência antes da medida: 4,7

pH da referência após a medida: 4,4

Ânion adicionado	Conc. do Ânion (mM)	Nº de determinações	Concentração de Nitrato			pH antes da medida	pH após a medida
			esperada (mM)	obtida (média) (mM)	referência (média) (mM)		
cloreto*	0,31 ₂	6	3,0 ₂	3,0 ₁	3,0 ₁	4,7	4,4
sulfato	0,30 ₈	6	3,0 ₃	3,0 ₄	3,0 ₃	4,7	4,4
fosfato	0,30 ₅	6	3,0 ₄	3,0 ₃	3,0 ₃	4,7	4,4
m-silicato	0,31 ₁	6	3,0 ₃	3,0 ₄	3,0 ₃	5,3	4,4
cloreto	0,30 ₅						
sulfato	0,30 ₈						
fosfato	0,30 ₈	6	3,0 ₄	3,0 ₇	3,0 ₈	4,7	4,4
m-silicato	0,30 ₈						

* Módulo: nº 1.

Tabela VII

Estudo da Interferência de Cátions na Determinação de Nitrato Total

AFI: K F 0,1 M

Módulo: nº 1

Inclinação: 97,5–96,5%

pH da referência antes da medida: 4,7

pH da referência após a medida: 4,4

Cátion adicionado	Conc. do cátion (mM)	Nº de determinações	Concentração de Nitrato			pH antes da medida	pH após a medida
			esperada (mM)	obtida (média) (mM)	referência (média) (mM)		
Th (IV)*	0,59 ± 0,00	6	3,0 ₃	3,1 ₃	3,0 ₅	6,5	4,4
Th (IV)	0,51 ± 0,01	6	3,0 ₆	3,0 ₉	3,0 ₆	5,5	4,4
TR (III)	0,32 ± 0,00	6	3,0 ₅	3,0 ₄	3,0 ₄	4,7	4,4
Fe (III)	0,31 ± 0,01	6	3,0 ₄	3,0 ₁	3,0 ₂	4,8	4,4
Ti (IV)	0,27 ± 0,02	6	3,0 ₄	3,0 ₃	3,0 ₁	5,0	4,4
U (IV)	0,33 ± 0,00	6	3,0 ₄	3,0 ₅	3,0 ₄	5,0	4,4
Zr (IV)	0,07 ± 0,00	5	3,0 ₃	3,0 ₄	3,0 ₄	4,7	4,4

* Módulo: nº 2

Tabela VIII

Estudo da Influência do pH na Determinação de Nitrato Total.
Soluções de HNO_3 Tratadas com NaOH

HNO_3 inicial: 3,0₃ mM
AFI: KF 0,1 M
Módulo: nº 3
Inclinação: 94%

pH inicial sem KF	pH antes da medida	pH após a medida	Nº de repetições	NO_3^- obtido média (mM)
10,4	7,6	4,5	3	19,2 ₇
10,2	7,5	4,5	3	8,8 ₄
10,0	7,4	4,5	3	4,6 ₅
9,7	7,0	4,5	3	3,4 ₃
9,0	7,0	4,5	3	3,0 ₆
4,0	6,8	4,4	6	3,0 ₁
3,0	5,5	4,4	6	2,9 ₄
2,7	5,0	4,4	6	2,8 ₈
2,6	4,6	4,4	6	2,9 ₁
2,5	4,5	4,4	6	2,9 ₀

Tabela IX

Exatidão e Precisão do Método da Adição Conhecida, na Determinação de Nitrato Total em
Diversos Ajustadores de Força Iônica

Concentração final de NaOH: 0,8 mM

Módulo: nº 3

Nº	AFI na calibração	Variação da inclinação (%)	AFI na medida	nº de repetições	Nitrato Total		pH antes de medida	pH após a medida
					esperado (mM)	obtido (mM)		
1*	KF 0,1M	96,4 ± 0,6	KF 0,1M	20	3,0 ₄	3,04 ± 0,05	4,7	4,4
2	KF 0,1M	94,7 ± 0,4	KF 0,1M HF 0,004M	20	3,1 ₄	3,07 ± 0,04	4,4	4,3
3	KF 0,1M HF 0,004M	97,3 ± 0,7	KF 0,1M HF 0,004M	20	3,1 ₄	3,19 ± 0,04	4,4	4,3
4	KF 0,1M HAc 0,005M	97,0 ± 0,7	KF 0,1M HAc 0,005M	20	3,1 ₅	3,17 ± 0,06	4,4	4,3

* Módulo: nº 2

dissolução, repetindo-se somente as determinações de nitrato. Para cada série de medidas calibrou-se e ajustou-se somente uma vez o percentual da inclinação teórica de Nernst.

3.5.1 – Amostra Sintética

Esta amostra, preparada conforme descrito em 2.7.1, apresenta após a diluição final aproximadamente a composição ilustrada abaixo; nela se confirmou somente o teor de tório pelo método descrito em 2.8.1.

Composição Química da Amostra Sintética

Componente	Concentração (mM)
Th (IV)	0,29
Ti (III)	0,16
Ti (IV)	0,15
Fe (III)	0,09
Zr (IV)	0,02
U (VI)	0,01
Na (I)	0,90
Sulfato	0,18
Fosfato	0,18
Silicato	0,18
Cloreto	traços
Nitrato	3,15

A Tabela X mostra os resultados obtidos neste ensaio.

3.5.2 – Hidróxido de Tório Impuro

Os resultados obtidos na determinação de nitrato total nesta amostra, a qual contém praticamente os cátions presentes na torta II, são apresentados na Tabela XI. A solução foi preparada por dissolução da torta II conforme descrito em 2.7.2.

3.5.3 – Oxicarbonato de Tório e Torta II

As soluções obtidas destes concentrados de tório se aproximam mais de amostra real e como a torta II fornece a solução de composição mais complexa, ela foi usada para os testes finais do método. Desta maneira realizaram-se várias determinações com diferentes relações nitrato/torta II. Estas relações corresponderiam a uma solução de alimentação de tório contendo aproximadamente 275g ThO₂/l sem excesso de HNO₃, 351 g ThO₂/l em HNO₃ 0,8 M e 473 g ThO₂/l em HNO₃ 5 M. As Tabelas XII e XIII apresentam os resultados destes experimentos.

3.5.4 – Amostra de Nitrato de Tório da Usina Piloto

A Tabela XIV mostra os resultados obtidos na determinação de nitrato total em soluções de

Tabela X

Determinação de Nitrato Total em Amostra Sintética (3.5.1)

Concentração em NO_3^- : 3,15 mM
 Concentração em Th (IV): 0,29 mM
 AFI: K F 0,1 M e 0,005 M em HAC
 Módulo: nº 3
 Inclinação: 96%

Experimento Nº	Nitrato Total	
	amostra (mM)	referência (mM)
1	3,13	3,18
2	3,18	3,13
3	3,18	3,13
4	3,08	3,08
5	3,13	3,13
6	3,23	3,18
7	3,13	3,18
8	3,23	3,13
9	3,13	3,23
10	3,18	3,13
média	$3,16 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,04$
pH antes da medida	4,7	4,4
pH após a medida	4,4	4,3

Tabela XI

Determinação de Nitrato Total em Amostra Proveniente da
Dissolução de Hidróxido de Tório Impuro

Concentração em NO_3^- : 3,1₅ mM
 Concentração em Th (IV): 0,2₈ mM
 AFI: KF 0,1 M e 0,005 M em HAc
 Módulo: nº 3
 Inclinação: 96,5%

Experimento Nº	Nitrato Total	
	amostra (mM)	referência (mM)
1	3,23	3,17
2	3,12	3,17
3	3,17	3,17
4	3,23	3,23
5	3,28	3,28
6	3,17	3,23
7	3,17	3,12
8	3,12	3,17
9	3,12	3,12
10	3,17	3,12
média	3,18 ± 0,05	3,18 ± 0,05
pH antes da medida	4,4	4,4
pH após a medida	4,4	4,3

Tabela XII

**Determinação de Nitrato Total em Amostra Proveniente da
Dissolução de Oxicarbonato de Tório**

Concentração em NO_3^- : 3,1₅ mM

Concentração em Th (IV): 0,5₂ mM

AFI: K F 0,1 M e 0,005 M em HAc

Módulo: nº 3

Inclinação: 9°%

Experimento Nº	Nitrato Total	
	amostra (mM)	referência (mM)
1	3,17	3,17
2	3,23	3,23
3	3,23	3,17
4	3,12	3,17
5	3,17	3,12
6	3,17	3,17
7	3,17	3,23
8	3,23	3,23
9	3,17	3,17
10	3,23	3,23
média	3,19 ± 0,04	3,19 ± 0,04
pH antes da medida	4,4	4,4
pH após a medida	4,4	4,3

Tabela XIII

Determinação de Nitrito Total em Amostra Proveniente da Dissolução de Torta II

Concentração em NO_3^- : 3,15 mM

AFI: 0,1 M e 0,005 M em HAc

Módulo: nº 4

Nitrito Total						
Inclinação (%):	96		96		96,5	
Razão molar NO_3^-/Th :	12,1		9,8		7,0	
Experimento nº	amostra A (mM)	referência A (mM)	amostra B (mM)	referência B (mM)	amostra C (mM)	referência C (mM)
1	3,17	3,17	3,12	3,17	3,14	3,14
2	3,12	3,12	3,07	3,07	3,19	3,19
3	3,17	3,12	3,12	3,07	3,14	3,14
4	3,17	3,12	3,07	3,12	3,14	3,19
5	3,12	3,12	3,07	3,07	3,19	3,14
6	3,17	3,17	3,12	3,07	3,14	3,19
7	3,12	3,17	3,12	3,07	3,19	3,14
8	3,23	3,17	3,12	3,12	3,19	3,14
9	3,17	3,12	3,07	3,12	3,19	3,19
10	3,17	3,12	3,12	3,12	3,19	3,19
média	3,16 ± 0,03	3,14 ± 0,03	3,10 ± 0,03	3,10 ± 0,03	3,17 ± 0,03	0,16 ± 0,03
pH antes da medida	4,4	4,4	4,4	4,4	4,7	4,4
pH após a medida	4,4	4,3	4,4	4,3	4,4	4,3

Tabela XIV

Determinação de Nitrato Total em Amostra Proveniente da Usina Piloto de Tório

Concentração de Tório na Solução Original: $1,0_5$ M

AFI: KF 0,1 M e 0,005 M em HAc

Módulo: nº 4

Inclinação: 96,5%

Experimento Nº	Nitrato Total na Solução Original			
	diluição:	1/8333 (M)	1/2500 (M)	1/625 (M)
1		7,62	7,45	7,58
2		7,57	7,58	7,54
3		7,66	7,58	7,58
4		7,57	7,45	7,51
5		7,57	7,58	7,51
6		7,62	7,45	7,61
7		7,66	7,45	7,58
8		7,57	7,58	7,64
9		7,57	7,58	7,54
10		7,67	7,45	7,54
média		$7,60 \pm 0,04$	$7,52 \pm 0,07$	$7,56 \pm 0,04$
pH antes da medida		4,7	4,7	4,4
pH após a medida		4,4	4,4	4,3

alimentação provenientes da usina piloto de purificação de tório. A diluição 1/2500 é normalmente usada nos experimentos, enquanto as diluições 1/8333 e 1/625 fornecem medidas próximas aos limites inferior e superior da escala de leitura do aparelho.

4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

4.1 – Discussão

A faixa de operação do eletrodo de nitrato comercializado pela Orion, modelo 93-07, é de pH 2 a 12, porém esta faixa de pH é razoavelmente restringida em teores de nitrato baixos. Potterton e Shults⁽⁹⁵⁾, que avaliaram o eletrodo seletivo de nitrato de membrana líquida da Orion, modelo 92-07, acharam que os melhores resultados são obtidos quando os padrões de calibração e as amostras são ajustadas ao mesmo pH, de preferência entre 4 e 9. Nesta faixa praticamente não há variação de potencial devido a variação de pH para uma concentração de nitrato constante. Moody e colab.⁽²⁵⁾, que incorporaram este trocador líquido da Orion à matriz de PVC, verificaram que a faixa de operação para este eletrodo é de pH 2,5 a 8 em concentrações de nitrato 0,01 M. No presente trabalho, Tabela VIII, verificou-se que a influência do pH em concentração de nitrato 3,0₃ mM pode ser desprezada somente em pH abaixo de 5. O limite inferior estudado foi pH 4,5, que corresponde à solução contendo somente ácido nítrico em fluoreto de potássio 0,1 M. O potencial medido do eletrodo pode ser escrito por⁽⁷⁹⁾:

$$E = E^{\circ} \pm S \log x \gamma C$$

onde E° é a constante do sistema, S a inclinação de calibração do eletrodo, γ o coeficiente de atividade, x a fração molar de íons não complexados e C a concentração molar do íon em questão. Os resultados obtidos (Tabela VIII) para a determinação de nitrato variaram com o tempo de repouso nas soluções mais alcalinas, portanto isto pode indicar que ocorreu formação de espécies complexadas envolvendo íons NO_3^- , em pH diferentes. Aparentemente há uma maior complexação dos íons nitrato pela diminuição do pH, a qual ocorre pela adição de 1 ml de ácido nítrico 0,5 M. Abaixo de pH 5 observou-se que há pouca variação na medida do íon NO_3^- , o que se deve pela pequena variação do pH quando se faz a adição do ácido nítrico como padrão de nitrato (método da adição conhecida). Por outro lado, também deve ser pequena a variação da fração de íons nitrato livres na faixa de pH 4,4 a 5,0. Por outro lado, talvez ocorra maior interferência do fluoreto em pH > 5.

Para se conseguir pH abaixo de 5 na amostra experimentou-se tanto a adição de ácido fluorídrico como de ácido acético ao fluoreto de potássio 0,1 M (Tabela IX). Pelos resultados obtidos verificou-se que praticamente não há diferença entre ambos e preferiu-se escolher o ácido acético por ser menos perigoso de se trabalhar. Verificou-se ainda que quanto maior o percentual da inclinação do eletrodo, maior o resultado de nitrato obtido para as soluções que foram calibradas com soluções que continham somente fluoreto de potássio como ajustador de força iônica. Isto pode ser explicado pelo fato de quanto maior o percentual da inclinação teórica de Nernst, da reta de calibração, menor o erro causado pela variação do potencial constante E° , que engloba o potencial de junção líquida, os efeitos de temperatura e a fração livre dos íons nitrato. Além disso, quanto menor a inclinação percentual maior é o desvio contínuo (drift) do valor E° .

Pela Tabela XV, de possíveis interferentes, fornecida pela Orion, era esperado que não ocorresse interferência devida aos ânions presentes nos concentrados de tório. Esta previsão foi confirmada pelos resultados da Tabela VI.

Tabela XV

Teores de Possíveis Interferências Causando Erro de 10%
em Várias Concentrações de Nitrato⁽⁹⁰⁾

nitrato interferência	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
	ClO ₄ ⁻	1 x 10 ⁻⁸	1 x 10 ⁻⁷
I ⁻	1 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁴
ClO ₃ ⁻	1 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻³
Br ⁻	6 x 10 ⁻⁵	6 x 10 ⁻⁴	6 x 10 ⁻³
HS ⁻	4 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻³	4 x 10 ⁻²
NO ₂ ⁻	2 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻²
CN ⁻	4 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻³	4 x 10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	4 x 10 ⁻³	4 x 10 ⁻²	4 x 10 ⁻¹
Cl ⁻	3 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻²	3 x 10 ⁻¹
OAc ⁻	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹	1 M
CO ₃ ⁻	1 x 10 ⁻¹	1 M	1 M
PO ₄ ³⁻	1 M	1 M	1 M
F ⁻	1 x 10 ⁻¹	1 M	1 M
H ₂ PO ₄ ⁻	1 M	1 M	1 M
SO ₄ ⁼	3 x 10 ⁻¹	1 M	1 M
HPO ₄ ⁼	3 x 10 ⁻¹	1 M	1 M

Não se observou também interferência alguma que poderia ser causada pelos cátions. A interferência das terras raras que poderia ocorrer pela formação de complexos como os de lantânio-nitrato em meio aquoso, estudado por Knoeck⁽⁶²⁾, provavelmente foi eliminada pelo fluoreto usado como ajustador da força iônica. Os valores, um pouco altos, de nitrato na Tabela VII, na presença de tório, atribuem-se ao pH acima de 5 antes da medida.

A pequena diferença nos resultados das análises de nitrato observada em relação às três amostras da Torte II da Tabela XIII, atribui-se à calibração do percentual da inclinação e ajuste de temperatura.

Na Tabela XIV, determinação de nitrato em soluções de tório da usina piloto, tem-se valores um pouco mais altos para a amostra mais diluída. Esta diferença provavelmente provém da maior razão molar fluoreto + acetato/nitrato nesta amostra, o que aumenta a interferência.

Burman e Johansson⁽¹⁴⁾ determinaram nitrato em banhos de decapagem usando o método da adição de amostra a uma solução padrão 0,005 M em KNO₃ e 0,5 M em EDTA, o pH acertado para 8,3 com NH₄OH. No caso da amostra de tório da solução de alimentação, esta adição de amostra precisaria pelo menos de uma diluição. Além disso, a solução padrão de nitrato muito diluída degrada com o

tempo e sua padronização é mais complexa. No método da adição padrão a determinação é realizada sem alteração da composição química da solução durante a medida. Portanto, a interferência de cátions que poderiam complexar fração de íons nitrato livres é minimizada. No uso do método da adição padrão para a amostra da usina piloto é necessário fazer somente duas diluições da amostra, adicionar-se 1 ml do ajustador da força iônica e proceder-se à medida. Entre as opções de uso de dihidrogenofosfato de potássio, EDTA e sulfato de potássio como ajustadores da força iônica, preferiu-se o fluoreto de potássio, por causa de sua maior solubilidade, permitindo preparação de solução estoque de concentração 10 M (força iônica 10 M).

Para se expressar o erro do método escolheu-se o erro total de McFarren modificado por Midgley⁽⁷⁴⁾, que engloba a exatidão e a precisão. Para as diferentes amostras analisadas obteve-se os resultados da Tabela XVI.

Tabela XVI

Erro Total e Maior Erro Relativo na Determinação do Teor Total de Nitrato em Diversas Séries de Amostras

amostra	erro total (%)	maior erro relativo (%)
amostra sintética	3,0	2,5
hidróxido de tório impuro	3,6	4,1
oxicarbonato de tório	3,4	2,5
Torta II		
a) 360 mg Torta II/ml HNO ₃ 3,8 M	1,9	2,5
b) 440 mg Torta II/ml HNO ₃ 3,8 M	3,2	2,5
c) 580 mg Torta II/ml HNO ₃ 3,8 M	2,2	1,3

Pela comparação com o maior erro relativo encontrado em cada série de amostras, verifica-se que na maioria dos casos o erro total excede o maior erro relativo e ambos encontram-se abaixo de 5%.

Verifica-se também que a exatidão de cada série de amostras é determinada pela calibração da inclinação para o eletrodo (% slope, Figura 1). Conforme o percentual da inclinação teórica de Nernst diminui com o uso do eletrodo, ocorre maior instabilidade na leitura e maior desvio contínuo do E⁰. Assim também a variação no E⁰ devido a efeitos de temperatura, variação na fração dos íons nitrato livres e variação no potencial de junção líquida aumentam o erro na medida. Como ocorre sempre um desvio contínuo do valor de E⁰ durante as medidas, fez-se as leituras para todos os experimentos após decorrido 1 minuto da adição conhecida de ácido nítrico 0,5 M. Apesar de se trabalhar com o eletrodo no limite de seu uso de 93% da inclinação, ajustado em meio neutro de fluoreto de potássio, obteve-se resultados dentro do erro total proposto. A desvantagem observada neste eletrodo foi a durabilidade de cada módulo sensor, que teve de vida útil somente de um mês, o que torna o método de custo elevado, além de se ter vários problemas de módulos defeituosos que tiveram que ser trocados. Os módulos nº 3 e 4 vieram com vazamentos do trocador iônico líquido, apresentando desde o início percentual de inclinação relativamente baixo. Enquanto houver estes problemas, talvez pode-se contorná-los construindo-se os próprios eletrodos, ou utilizar-se um método que seja um pouco mais demorado, como espectrofotometria ou mesmo métodos volumétricos como a titulação direta com sulfato ferroso⁽⁸³⁾, onde a interferência esperada do cério (IV) possa ser contornada pela sua precipitação em meio fosfato.

4.2 – Conclusão

Pelos resultados obtidos para a determinação de nitrato pela técnica do eletrodo seletivo, cumpriu-se o objetivo proposto neste trabalho. Obteve-se um erro total menor que 5% e a determinação de nitrato em soluções de tório pode ser realizada rapidamente, fazendo-se somente a diluição da amostra (ca. 3 mM NO₃⁻), adição de 1 ml de ajustador da força iônica e medida pela adição de 1 ml de ácido nítrico 0,5 M (método de adição conhecida). Porém, a pouca durabilidade e, conseqüentemente, o alto custo do eletrodo é uma desvantagem do método.

ABSTRACT

The nitrate content of thorium nitrate solutions was determined with a liquid membrane nitrate selective electrode utilizing the known addition method in 0.1 M potassium fluoride medium as ionic strength adjuster. It was studied the influence of pH and the presence of chloride, sulphate, phosphate, meta-silicate, thorium, rare earths, iron, titanium, uranium and zirconium at the same concentrations as for the aqueous feed solutions in the thorium purification process. The method was tested in synthetic samples and in samples proceeding from nitric dissolutions of thorium hydroxide and thorium oxycarbonate utilized as thorium concentrates to be purified.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AFGHAN, B. K. & RYAN, J. F. Substituted benzophenone as fluorometric reagent in automated determination of nitrate. *Analyt. Chem.*, 47:2347-53, 1975.
2. AWAD, W. I. & HASSAN, S. S. M. Microdetermination of nitrates and nitramines – I. Titrimetric methods based on the reduction with iron (II), titanium (III), and a mixture of both. *Talanta*, 16:1383-91, 1969.
3. AWAD, W. I. & HASSAN, S. S. M. Microdetermination of nitrates and nitramines – II. Gasometric methods based on reduction with mercury, iron (II), titanium (III) and hydroquinone. *Talanta*, 16:1393-401, 1969.
4. AWAD, W. I.; HASSAN, S. S. M.; SAKI, M. T. M. Microdetermination of nitrates and nitrites – III. Gasometric and gravimetric methods based on reduction with formic acid. *Talanta*, 18:219-24, 1971.
5. BACA, P. & FREISER, H. Determination of trace levels of nitrates by an extraction – photometric method. *Analyt. Chem.*, 49:2249-50, 1977.
6. BAKER, A. S. & SMITH, R. Extracting solution for potentiometric determination of nitrate in plant tissue. *J. agr. Fd Chem.*, 17:1284-7, 1969.
7. BASARGIN, N. I. & CHERNOVA, E. A. A rapid photometric method for determining nitrates in soil by means of chromotropic acid. *J. analyt. Chem. USSR*, 23:81-6, 1968.
8. BELINSKAYA, F. A.; MATEROVA, E. A.; KARMANOVA, L. A.; KOZYREVA, V. I. Anion – exchange electrodes, specific for NO₃⁻ ions. *Sov. Electrochem.*, 7:196-9, 1971.
9. BODINI, M. E. & SAWYER, D. T. Voltametric determination of nitrate ion at parts-per-billion levels. *Analyt. Chem.*, 49:485-9, 1977.

10. BOESE, S. W. & ARCHER, V. S. Differential pulse polarographic determination of nitrate and nitrite. *Analyt. Chem.*, 49:479-84, 1977.
11. BOLTZ, D. F. Recent developments in methods for the determination of anions. *CRC crit. Rev. analyt. Chem.*, 3:166-9, 1973.
12. BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOISER, S.; MADJAR, J. B.; RETHY, B. *Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório*. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisas, 1961. (LPO – 2).
13. BRIL, K. J. & KRUMHOLZ, P. Produção de urânio nuclearmente puro. Estudo da descontaminação do urânio de tório e das terras raras pelo processo de extração com tributilfosfato. In: INTER-AMERICAN NUCLEAR ENERGY COMMISSION. *Industrial applications of nuclear energy: 3rd Inter-American symposium on the peaceful application of nuclear energy, Rio de Janeiro, 1960*. Washington, D. C., Pan American Union, 1961. p.39.
14. BURMAN, J. O. & JOHANSSON, G. Determination of nitrate in pickling baths with a nitrate – selective electrode and a standard addition procedure. *Analytica chim. Acta*, 80:215-21, 1975.
15. BYSTROFF, R. *The determination of nitrate in plutonium solutions*. | s.l. |, | s.ed. |, Dec. 1965.
16. CLEAR, A. J. & ROTH, M. Nitrogen. In: KOLTHOFF, I. M.; KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J., eds. *Treatise on analytical chemistry, v.5, part. II*. New York, N. Y., Wiley, 1961. p.217.
17. COETZEE, C. J. & FREISER, H. Liquid – liquid membrane electrodes based on ion association extraction systems. *Analyt. Chem.*, 41:1128-30, 1969.
18. COVINGTON, A. K. Ion – selective electrodes. *CRC crit. Rev. Analyt. Chem.*, 3:335-406, 1974.
19. COVINGTON, A. K. & THAIN, J. M. Simple titration cell-electrode assembly for liquid ion – exchange selective electrodes. *Analytica chim. Acta*, 55:453-5, 1971.
20. CRAGGS, A.; MOODY, G. J.; THOMAS, J. D. R. PVC matrix membrane ion – selective electrodes. Construction and laboratory experiments. *J. chem. Educ.*, 51:541-4, 1974.
21. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, Mass., Addison – Wesley, 1953. p.104.
22. DANESI, P. R.; SCIBONA, G.; SCUPPA, B. Liquid anion membranes. **Dependence of selectivity factor on organic salt concentration**. *Analyt. Chem.*, 43:1892-5, 1971.
23. DANON, J. Separation of thorium and rare – earth elements in nitric acid media by anion exchange. *J. inorg. nucl. Chem.*, 5:273-9, 1958.
24. DAVENPORT, R. J. & JOHNSON, D. C. Voltametric determination of nitrate and nitrite ions using a rotating cadmium disk electrode. *Analyt. Chem.*, 45:1979-80, 1973.
25. DAVIES, J. E. W.; MOODY, G. J.; THOMAS, J. D. R. Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinyl chloride) matrix membranes. *Analyst (London)*, 97:87-94, 1972.
26. DIGREGORIO, J. S. & MORRIS, M. D. Titrimetric determination of nitrate with diphenylthallium (III) sulphate. *Analyt. Chem.*, 42:94-7, 1970.

27. DOBBELSTEIN, T. N. & DIEHL, H. A membrane electrode for nitrate and other univalent anions. *Talanta*, 16:1341-52, 1969.
28. DODIN, E. I.; MAKARENKO, L. S.; TSVETKOV, V. F.; KHARLAMOV, I. P.; PAVLOVA, A. M. Investigation of the conditions of photochemical determination of nitrates with methyl orange. *Ind. Lab. USSR*, 39:1376-8, 1973.
29. FISCHER, R. B. Ion – selective electrodes. *J. chem. Educ.*, 51:387-90, 1974.
30. FURMAN, N. H. *Standard methods of chemical analysis, v.1: the elements*. 6.ed. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1963. p.965.
31. GEHRING, D. G.; DIPPEL, W. A.; BOUCHER, R. S. Determination of sodium nitrate in sodium nitrite by selective ion electrode measurement. *Analyt. Chem.* 42:1686-9, 1970.
32. GLEASON, G. I. Nitric acid in rain water. *J. chem. Educ.*, 50:718-9, 1973.
33. GORDIEVSKII, A. V.; SHTERMAN, V. S.; SYRCHENKOV, A. Ya.; SAVVIN, N. I.; ZHUKOV, A. F. Research and development of selective membrane electrodes. Communication 2. Electrode with a nitrate function. *J. analyt. Chem. USSR*, 27:676-9, 1972.
34. GORDIEVSKII, A. V.; SYRCHENKOV, A. Y.; SAVVIN, N. I.; SHTERMAN, V. S.; KOZHUKHOVA, G. G. Anion – sensitive indicator electrodes. *Ind. Lab. USSR*, 38:265-8, 1972.
35. GORDIEVSKII, A. V.; SYRCHENKOV, A. Y.; SERGIEVSKII, V. V.; SAVVIN, N. I. Nitrate – selective membrane electrodes. *Sov. Electrochem.*; 8:501-2, 1972.
36. GREKOVICH, A. L.; MATEROVA, E. A.; SHCHEKINA, G. I. A specific film – type nitrate electrode. *Sov. Electrochem.*, 10:326-9, 1974.
37. GREKOVICH, A. L.; MATEROVA, E. A.; YUKINSKAYA, V. E. Nitrate – selective electrode based on a liquid ion exchanger. *J. analyt. Chem. USSR*, 27:1094-6, 1972.
38. GROENEVELD, E. R. & BOEF, G. Über eine photometrische Nitratbestimmung mit Chrom (II). *Z. analyt. Chem.*, 238:19-28, 1968.
39. HAMILTON, J. E. Collaborative study of the colorimetric determination of nitrate and nitrite in cheese. *J. Ass. off. analyt. Chem.*, 59:284-8, 1976.
40. HARTLEY, A. M. & ASAI, R. I. Spectrophotometric determination of nitrate with 2,6 – xylenol reagent. *Analyt. Chem.*, 35:1207-13, 1963.
41. HASSAN, S. S. M. Gasometric microdetermination of hydrazine, nitrate, and arsenic compounds by redox reaction with organic reagents. *Analytica chim. Acta*, 60:442-6, 1972.
42. HASSAN, S. S. M. Ion – selective electrodes in organic functional group analysis. Microdetermination of nitrates and nitramines with use of the iodide electrode. *Talanta*, 23:738-40, 1976.
43. HASSAN, S. S. M. Microgasometric determination of nitrate by reduction with sulphamic acid. *Analytica chim. Acta*, 53:449-51, 1971.
44. HASSAN, S. S. M. Microgasometric determination of the nitrate function by reduction with urea. *Mikrochim. Acta*, :1109-15, 1970.

45. HASSAN, S. S. M. The microgasometric determination of some inorganic and organic nitrates by reduction with iodide ion and elemental iodine. *Analyst (London)*, 96:59-61, 1971.
46. HASSAN, S. S. M. & ZAKI, M. T. M. Gasometric microdetermination of nitrates by reduction with vanadium (II). *Z. Analyt. Chem.*, 282:138, 1976.
47. HELFFERICH, F. *Ion - exchange*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1962. p.579.
48. HILLEBRAND, W. F. & LUNDELL, G. E. F. *Applied inorganic analysis*. New York, N. Y., Wiley, 1953. p.779, 786.
49. HOLTY, J. G. & POTWOROWSKI, H. S. Brucine analysis for high nitrate concentrations. *Envir. Sci. Technol.*, 6:835-7, 1972.
50. HULANICKI, A. & MAJ, M. Nitron as a titrant in potentiometric determination of nitrate. *Talanta*, 22:767-9, 1975.
51. HULANICKI, A.; LEWANDOWSKI, R.; MAJ, M. Determination of nitrate in water with a new construction of ion - selective electrode. *Analytica chim. Acta*, 69:409-14, 1974.
52. HULANICKI, A.; MAJ - ŻURAWSKA, M.; TROJANOWICZ, M. Continuous determination of calcium and nitrate in water by means of liquid - state ion - selective electrodes. *J. analyt. Chem. USSR*, 32:608-14, 1977.
53. HUSSEIN, W. R. & GUILBAULT, G. G. Nitrate and ammonium ion - selective electrodes as sensors. Part II. Assay of nitrate ion and nitrate-and nitrite reductases in stationary solutions and under flowstream conditions. *Analytica chim. Acta*, 76:183-92, 1975.
54. HUTTON, R. C. & STEPHEN, W. I. Organic reagents for the precipitation of nitrate ion. Part II. Di(naphthylmethyl)amines and some derivatives of 2 - naphthylmethylamine. *J. Chem. Soc., A*, :1426-9, 1967.
55. HUTTON, R. C.; SALAM, S. A.; STEPHEN, W. I. Organic reagents for the precipitation of nitrate ion. Part I. N - substituted 1 - naphthylmethylamines. *J. Chem. Soc., A*, :L1573-9, 1966.
56. IKUTA, A. *Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $Th(NO_3)_4 - HNO_3 - NaNO_3 - TBP - VARSOL$* . S. Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1977. (Dissertação de mestrado). (IEA-Diss-35).
57. JYO, A.; IMATO, T.; FUKAMACHI, K.; ISHIBASHI, N. A new type of an ion - selective electrode based on an anion exchange resin with a hydrophobic site. *Chem. Lett.*, :815-6, 1977.
58. KARALOVA, Z. K. Modern methods of determining thorium in natural materials, review. *J. analyt. Chem. USSR*, 28:1232-46, 1973.
59. KEENEY, D. R.; BYRNESS, B. H.; GENSON, J. J. Determination of nitrate in waters with the nitrate - selective ion electrode. *Analyst (London)*, 95:383-6, 1970.
60. KETCHUM, D. F. Determination of nitrogen in inorganic nitrates by the Dumas method. *Analyst Chem.*, 36:957-8, 1964.
61. KINNUNEN, J. & WENNERSTRAND, B. Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titration. *Chemist Analyst*, 46:92-3, 1957.

62. KNOECK, J. Vibrational spectrometric and electrochemical evidence for lanthanum (III) – nitrate complexes in aqueous solutions. *Analyt. Chem.*, 41:2069-71, 1969.
63. KOLTHOFF, I. M.; BELCHER, R.; STENGER, V. A.; MATSUANA, G. *Volumetric analysis. v.3.*, New York, N. Y., Interscience, 1957. p.81, 182, 609, 616, 623, 631.
64. KORYTA, J. Theory and applications of ion – selective electrodes. *Analytica chim. Acta*, 61:329-411, 1972.
65. KUBOTA, H. In – field behavior of and cumulative effects on certain electrodes in gamma field. *Analyt. Chem.*, 42:1593-6, 1970.
66. LANGMUIR, D. & JACOBSON, R. L. Specific – ion electrode determination of nitrate in some freshwaters and sewage effluents. *Envir. Sci. Technol.*, 4:834-8, 1970.
67. LEONARD, M. A.; SHAHINE, S. A. E. F.; WILSON, C. L. Vanadium (II) – 1,10 – phenanthroline complex as a redox indicator. *Talanta*, 16:470, 1969.
68. LUNDQUIST, G. L.; WASHINGTON, G.; COX, J. A. Voltametric determination of trace quantities of nitrate in an anion exchange membrane isolated cell. *Analyt. Chem.*, 47:319-22, 1975.
69. LYLE, S. J. & RAHMAN, M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I. A comparison of direct methods. *Talanta*, 10:1177-82, 1963.
70. MAHR, M. & PUNGOR, E. Determination of nitrate in feed-stuff. *Analytica chim. Acta*, 64:469-72, 1973.
71. MARTINI, R. Determination of nitrogen dioxide and nitric oxide in the parts per million range in flowing gaseous mixtures by means of the nitrate – specific – ion electrode. *Analyt. Chem.*, 42:1102-5, 1970.
72. MATEROVA, E. A.; ALAGOVA, Z. S.; ZHES'KO, V. P. Investigation of the electrode properties of liquid membranes on a tetradecylammonium nitrate base in HNO₃ solutions. *Sov. Electrochem.*, 10:1491-3, 1974.
73. MATEROVA, E. A.; GREKOVICH, A. L.; GARBUZOVA, N. V. Ion – selective nitrate electrode for acid media. *J. analyt. Chem. USSR*, 29:1638-42, 1974.
74. MIDGLEY, D. Criterion for judging the acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 49:510-2, 1977.
75. MIGUEL, A. H. & BRAUN, R. D. Fluorimetric analysis of nitrate in real samples. *J. chem. Educ.*, 51:682-3, 1974.
76. MILHAM, P. J. Potentiometric nitrate analysis: A flow through electrode unit. *Analyst (London)*, 95:758-9, 1970.
77. MILHAM, P. J.; AWAD, A. S.; PAULL, R. E.; BULL, J. H. Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion – selective electrode. *Analyst (London)*, 95:751-7, 1970.
78. MONTENEGRO, I.; CRUZ, J.; MATIAS, L. Determinação de nitratos e nitritos. II. Polarografia. *Revta. port. Quim.*, 13:217-21, 1971.
79. MOODY, G. J. & THOMAS, J. D. R. Development and publication of work with selective ion – sensitive electrodes. *Talanta*, 19:623-39, 1972.

80. MOODY, G. J. & THOMAS, J. D. R. *Selective ion sensitive electrodes*, Watford, Mellow, 1971.
81. MORIE, G. P.; LEDFORD, C. J.; GLOVER, C. A. Determination of nitrate and nitrite in mixtures with a nitrate ion electrode. *Analytica chim. Acta*, 60:397-403, 1972.
82. MUBARAK, A.; HOWALD, R. A.; WOODRIFF, R. Elimination of chloride interferences with mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldisulfonic acid method. *Analyt. Chem.*, 49:857-60, 1977.
83. MURTY, N. K.; SATYANARAYANA, V.; RAO, Y. P. Reductimetric determination of peroxydisulphate, hydrogen peroxide, sodium perborate, nitrate and nitrite in concentrated phosphoric acid medium with iron (II). *Talanta*, 24:757-9, 1977.
84. NIELSEN, H. J. & HANSEN, E. H. New nitrate ion – selective electrodes based on quarternary ammonium compounds in nonporous polymer membranes. *Analytica chim. Acta*, 85:1-16, 1976.
85. NIKOL'SKII, B. P.; MATEROVA, E. A.; GREKOVICH, A. L. Anion – selective electrodes based on liquid ion exchangers. *Sov. Electrochem.*, 13:632-6, 1977.
86. NOMURA, T. & NAKAGAWA, G. Silver diethyldithiocarbamate membrane as a nitrate ion selective electrode. *Analyt. Lett.*, 8:873-8, 1975.
87. NORWITZ, G. & GORDON, H. An improved technique for the spectrophotometric determination of nitrate with 2,4 – xylenol. *Analytica chim. Acta*, 89:177-87, 1977.
88. ØIEN, A. & SELMER – OLSEN, A. R. Nitrate determination in soil extracts with the nitrate electrode. *Analyst (London)*, 94:888-94, 1969.
89. ORION RESEARCH INCORPORATED. *Instruction manual, model 407A* Cambridge, 1975. | Catálogo |.
90. ORION RESEARCH INCORPORATED. *Instruction manual, nitrate ion electrode model 93-7*. Cambridge, 1975. | Catálogo |.
91. ORION RESEARCH INCORPORATED. *Instruction sheet, double junction reference electrode model 90-02*. Cambridge, | s.d. |. | Catálogo |.
92. OSIPOVA, T. P.; BLESKINSKII, S. V.; KHARAKOZ, A. E. Sodium carbonate as a reagent for the precipitation of rare earth elements. In: TANANAEV, I. V., ed. *Kimicheskie svoystva soedinenij redkozemelnykh ehlementov*. Moscow, Nauka, 1973. p.27-9 apud *Chem. Abstr., Phys. Analyt. Chem. Section*, 79:87037v, 1973.
93. PAUL, J. L. & CARLSON, R. M. Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode. *J. Agr. Food. Chem.*, 16:766-8, 1968.
94. POKORNY, G. & LIKUSSAR, W. Über die Verwendung von Oxazinen in der Analytik I. Mitteilung. Nilblau A zur Bestimmung von Nitrat. *Analytica chim. Acta*, 42:253-7, 1968.
95. POTTERTON, S. S. & SHULTS, W. D. An evaluation of the performance of the nitrate – selective electrode. *Analyt. Lett.*, 1(2):11-22, 1967.
96. PRIBIL, R. Present state of complexometry – I. Determination of quadrivalent and trivalent metals. *Talanta*, 12:925-35, 1965.

97. PRIBIL, R. & VESELÝ, V. – Contributions to the basics problems of complexometry – XIV. Determination of zirconium, thorium and titanium in the presence of each other. *Talanta*, 11:1197-202, 1964.
98. PURYEAR, D. A. *Measurement of nitrate by a specific ion electrode*. Richland, Wash., Atlantic Richfield Hanford, Nov. 1968. (ARIH- 912).
99. QURESHI, G. A. & LINDQUIST, J. A liquid ion – exchange nitrate – selective electrode based on *Analytica chim. Acta*, 67:243-5, 1973.
100. RIDDEN, J. M. C.; BAREFOOT, R. R.; ROY, J. G. Determination of nitric acid in oleum with a nitrate ion selective electrode. *Analyt. Chem.*, 43:1109-10, 1971.
101. RODDEN, C. J. & LERNER, M. W. Chemical analysis of thorium metal. In: WILHELM, H. A., ed. *The metal thorium: proceedings of the conference on thorium, held October 11, 1956 at Cleveland, Ohio*, Cleveland, Ohio, American Society of Metals, 1958. p.353.
102. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; ZAGATTO, E. A. Flow injection analysis. Part VII. Use of ion – selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate. *Analytica chim. Acta*, 88:1-16 1977.
103. RUZICKA, J.; LAMM, C. G.; TJELL, J. C. Selectrode TM The universal ion – selective electrode PART III. Concept constructions and materials. *Analytica chim. Acta*, 62:15-28, 1972.
104. SAPIO, J. P.; COLARUOTOLO, J. F.; BOBBIT, J. M. A universal ion – selective electrode based on graphite paste. *Analytica chim. Acta*, 71:222-4, 1974.
105. SAWICKI, C. R. & SCARINGELLI, F. P. Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite. *Microchem. J.*, 16:657-72, 1971.
106. SENN, R. D.; CARR, P. W.; KLATT, L. N. Determination of nitrate ion at the part per billion level in environmental samples with a continuous flow immobilized enzyme reaction. *Analyt. Chem.*, 48:954-8, 1976.
107. SHAHINE, S. & ISMAEL, N. Indirect bromometric microdetermination of nitrate and perchlorate, using nitron as reagent. *Mikrochim. Acta*, :75-9, 1976.
108. SHARP, M. An examination of some active organometallic substances for ion – selective electrodes. *Analytica chim. Acta*, 76:165-76, 1975.
109. SHOGREN, H. A. Determination of inorganic nitrate and ammonia. In: SHANK, R. C. *Annual report of division analytical branch for 1965. Idaho Falls, Idaho Atomic Energy Div., Jun. 1966. (IDO – 14679)*. p.145.
110. SIROKI, M.; STEFANAC, Z.; MARIĆ, L. J. Extraction-visible spectrophotometric method for determination of nitrate. *Microchem. J.*, 20:483-91, 1975.
111. SKOBETS, E. M.; MAKOVETSKAYA, L. I.; MAKOVETSKII, Y. P. Nitrate – selective electrodes based on liquid ion exchangers. *J. analyt. Chem. USSR*, 29:2025-8, 1974.
112. SOUZA FILHO, G. *Comportamento das espécies catiônicas, aniônicas e coloidais do titânio, do zircônio e do tório frente às resinas trocadoras de ions*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1976. (Dissertação de mestrado). (IEA-Diss-22).

113. SWEETSUR, A. W. M. & WILSON, A. G. An ion - selective electrode method for the determination of nitrate in grass and clover. *Analyst (London)*, 100:485-8, 1975.
114. TAKAISHVILI, O. G.; MOTSONELIDZE, E. P.; FIDLER, Zh.N.; KARACHENTSEVA, Yu.M.; DAVITAYA, P. I. Nitrate - selective electrode. *J. analyt. Chem. USSR*, 32:580-2, 1977.
115. TAN, Y. L. Spectrophotometric determination of nitrate in water in the $\mu\text{g/l}$ range. *Analytica chim. Acta*, 91:373-4, 1977.
116. TARAS, M. J. Nitrogen. In: BOLTZ, D. F., ed. *Colorimetric determination of nonmetals*. New York, N. Y., Interscience, 1958. p.135-47.
117. TATEDA, A. & MURAKAMI, H. The properties of the liquid nitron nitrate membrane electrode. *Bull. chem. Soc. Japan*, 47:2885-6, 1974.
118. TERADA, K.; HONNAMI, H.; KIBA, T. A new spectrophotometric method for the determination of some reproducible compounds by the reduction with chromium (II) ion. *Bull. chem. Soc. Japan*, 50:132-7, 1977.
119. UMEDA, K. *Separação de elementos das terras raras individuais, por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca-iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1976. (Dissertação de mestrado). (IEA-Diss-20). p.15.
120. VESELINOVIĆ, D. & MARKOVIĆ, D. Polarographic determination of nitrate in concentrated sulphuric acid solutions. *J. electroanal. Chem.*, 71:221-8, 1976.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Caixa Postal, 11049 – Pinheiros

CEP 05508

01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011

Endereço Telegráfico – IEATOMICA

Telex – 011-23592 IENA BR