

PRODUÇÃO E CERTIFICAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Jorge Eduardo de S.Sarkis*, Mauricio H.Kakazu*, Emílio Carlos B.Hespanhol* e Elaine Arantes J.Martins*

*IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: jesarkis@.net.ipen.br

RESUMO

Materiais de referência são utilizados em toda atividade analítica. Além de permitirem a validação da exatidão de procedimentos analíticos, fornecem importantes informações na calibração e verificação do desempenho do instrumental científico. Este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados dos primeiros estudos realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para a produção e certificação de materiais de referência secundários. O material utilizado neste exercício foi pó de U_3O_8 de grau nuclear produzido no IPEN. Serão discutidas as etapas de preparo e caracterização química do material.

INTRODUÇÃO

Existem muitos métodos analíticos disponíveis ao químico para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas de componentes de uma amostra, porém a maioria destes necessita de calibração ou comparação com padrões químicos.

Uma substância para ser eleita como padrão primário deve satisfazer os seguintes requisitos [1]: a) a substância deve ser fácil de ser obtida, purificada, seca, e preservada na sua forma química e física; b) não deve sofrer alterações ao ar durante as pesagens, isto é, não deve ser higroscópico; c) a comprovação da quantidade de impurezas deve ser possível de ser realizada, e não deve exceder 0,02% em peso; d) deve ter um peso molecular relativamente elevado, a fim de minimizar os erros de pesagens.

Os padrões químicos primários certificados são fornecidos em quantidades pequenas e geralmente a custos elevados. Em análises de rotina em que há uma demanda muito grande do uso de padrões, é procedimento normal utilizarem-se de padrões secundários. Estes padrões apresentam as mesmas características dos padrões primários certificados, com a vantagem de serem disponíveis em maior quantidade, não tendo porém, os valores certificados por entidades especializadas e credenciadas. Isto porém, não significa que os componentes não tenham os seus valores confiáveis, uma vez que estes podem ser estabelecidos por análise realizada pelo melhor método disponível [2] ou por programas de intercomparação, como os desenvolvidos pelo Analytical Quality Control Services da International Atomic Energy Agency (IAEA/ AUSTRIA).

O objetivo do trabalho é a produção e certificação de óxido de urânio, U_3O_8 , para ser utilizado como padrão secundário em análises químicas de urânio.

O U_3O_8 pode ser obtido com alto grau de pureza, é estável, tem alto peso molecular e sua estequiometria é definida. Os procedimentos de preparo de U_3O_8 a partir da matéria prima já foram exaustivamente estudados e portanto não serão objeto de novos estudos, o que se pretende é o estabelecimento de um método de preparo e purificação, baseado em técnicas simples e que produzam bons resultados, que levem a obtenção de um material de qualidade para ser utilizado como padrão secundário.

Alguns aspectos como a obtenção de U_3O_8 estequiométrico são abordados com maior cuidado devido à dificuldade que os materiais de partida de calcinação apresentam em formar o U_3O_8 [3].

PARTE EXPERIMENTAL

Produção do pó de U_3O_8 . A matéria prima para a produção U_3O_8 , utilizada neste exercício foi um diuranato de amônio nuclearmente puro (DUA) em estoque na Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN, produzido segundo processo implantado em usina piloto [4]. O método de preparo do pó de U_3O_8 consistiu das seguintes etapas: a) dissolução do DUA em HNO_3 1:1, b) reprecipitação do urânio como DUA, utilizando gás amônia, c) Secagem do DUA em estufa a $120^\circ C$, d) trituração do DUA em moinho de bolas e homogeneização, e) determinação de impurezas no DUA por métodos químicos, f) calcinação do DUA a U_3O_8 em forno em condições de tempo e temperatura pré estabelecidos, g) trituração em almofariz de ágata h) classificação

granulométrica do U_3O_8 em peneiras i) homogeneização, j) acondicionamento em pote plástico, k) caracterização química do U_3O_8 .

Os parâmetros da etapa de calcinação do DUA, foram estabelecidos após um estudo de calcinação com 15g de amostras de DUA a fim de estabelecer as melhores condições para o preparo de U_3O_8 estequiométrico. Os ensaios de calcinação foram realizados em cadinhos de porcelana e monel. Verificou-se que os resultados quanto a pureza do material final não apresentaram diferenças significativas. Também foram realizados ensaios a diferentes tempos e temperaturas, concluindo-se que as melhores condições de calcinação são a $850 - 900^\circ C$ por 16 horas. Estabeleceu-se desta forma o seguinte procedimento de calcinação: cerca de 3,5Kg de DUA em pó, foram produzidos segundo o procedimento acima descrito, e foram transferidos para três botes de monel. Os botes de monel contendo o material foram aquecidos em forno mufla de forma gradativa até atingirem uma temperatura final de $900^\circ C$ e mantidos nestas condições por 16 horas.

Após a calcinação realizou-se a trituração em amolfariz de ágata e o U_3O_8 foi classificado granulometricamente usando se peneiras à base de arame de latão montadas em uma armação metálica fixada em um vibrador mecânico. Foram empregadas peneiras com tamanhos de aberturas de telas da série Tyler : 28, 32, 60, 80, 100, 150 e 250 mesh e procedeu-se ao peneiramento por 1 hora. Determinaram-se as frações de U_3O_8 retidas em cada peneira e definiu-se a faixa de granulometria adequada para o U_3O_8 como sendo de 60 a 250 mesh. Juntaram-se as frações com esta faixa de granulometria e secou-se em estufa a $120^\circ C$ durante 24 horas. Transferiu-se o U_3O_8 para um recipiente de polietileno e procedeu-se à homogeneização em um misturador mecânico com cilindros giratórios por 2 horas. O U_3O_8 foi acondicionado em pote plástico e totalizou 1,4 Kg. Os resultados obtidos no processo de peneiramento estão apresentados na Tabela 1.

Caracterização química do U_3O_8 . Para a realização da caracterização química, procedeu-se à amostragem, primeiramente preparando-se uma caixa de luvas com dimensões adequadas e instalando-se no seu interior uma balança semi-analítica, com precisão de $\pm 0,01g$. Manteve-se no interior da caixa de luvas uma atmosfera inerte e estável por meio de circulação de nitrogênio seco. Os gases eram retirados por meio de filtro do tipo cartucho. E foi mantida uma atmosfera moderadamente seca por meio de ação desumidificante de sílica gel contidos em potes plásticos. As condições de trabalho foram estabelecidas em $23^\circ C$ e 58% de umidade relativa. Da massa total de U_3O_8 preparada foram amostradas dentro da caixa de luvas, pela técnica de quarteamento, 18 frações de cerca de 20 g de U_3O_8 e acondicionadas em frascos de vidro de 20 ml de capacidade, selados com tampas de borracha e lacrados com selos de alumínio.

A certificação de padrões secundários no IPEN, foi realizada pelo método da intercomparação. Duas amostras de U_3O_8 retiradas ao acaso do total de 18 foram usadas na determinação de urânio total por dois laboratórios, um utilizando a técnica de titulação potenciométrica de Davies e Gray [5] e outro utilizando a mesma técnica de titulação com indicador visual, dentro do conceito de estado de arte de cada técnica. Como análise complementar, foram feitas determinações de impurezas utilizando as técnicas de espectrografia de emissão atômica [6] e de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma [7]; foi feita também a determinação da composição isotópica do urânio, utilizando-se a técnica de espectrometria de massa termoiônica [8].

Para garantir uma certificação química do U_3O_8 , com uma maior confiabilidade, utilizou-se como valor de referência a média entre as medidas de dois laboratórios com reconhecida experiência, que realizam certificação de materiais, como parte de suas atividades, o Laboratório analítico de Salvaguardas do IAEA e o Laboratório de programas de medidas do New Brunswick Laboratory (NBL/ USA). Foram enviadas para cada laboratório três amostras de U_3O_8 , selecionadas ao acaso do total das 18 amostras. O U_3O_8 foi previamente calcinado a $800^\circ C$ durante 2 horas, como descreve o procedimento de uso do padrão químico de U_3O_8 do National Institute of Standards and Technology (NIST). As análises foram realizadas com pelo menos 8 repetições, dentro do conceito de estado de arte de cada técnica e consistiram na determinação de urânio total pela técnica de titulação potenciométrica, método de Davies e Gray modificado [9]. Como informação adicional o laboratório da AIEA realizou análises de impurezas pela técnica de ICP/MS, no Centre d'Etudes Nucléaires de Bruyères le Chatel, França bem como a determinação da composição isotópica pela técnica de espectrometria de massa termoiônica com coletor múltiplo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais de referência fornecidos pela IAEA têm uma faixa de granulometria definida em torno de 150 mesh a 200 mesh. O material produzido no IPEN, apresentou-se com uma ampla faixa de distribuição de partículas como pode ser visto na tabela 1. A distribuição média das partículas do U_3O_8 obtida neste trabalho, na faixa de 100 mesh a 250 mesh constituiu-se de cerca de 40% do material. Apenas 36% do material apresentou a granulometria de 150 a 200 mesh. Preferiu-se realizar uma trituração manual à trituração com o uso de equipamento de modo a evitar contaminação do material por processamento com equipamentos. Estima-se uma frequência de uso deste material de cerca de 50g por mês no IPEN.

TABELA 1. Distribuição Média do Tamanho das Partículas de U_3O_8 Produzido.

Nº Peneira (Tyler)	Massa de U ₃ O ₈ (g)	% U ₃ O ₈
+ 28	386,78	16,5
-28 + 32	83,02	3,5
-32 + 60	385,08	16,4
-60 + 80	206,58	8,8
-80 + 100	287,54	12,4
-100 + 150	154,56	6,6
-150 + 250	325,18	13,9
-250	513,08	21,9

As frações de U₃O₈ retidas nas peneiras com granulometrias entre -60 e -250 foram juntadas, totalizando-se 1.486g de material de trabalho. As outras frações de U₃O₈ não foram utilizadas por constituírem-se de partículas com granulometria inadequada para serem usadas como padrões.

Na tabela 2, verifica-se que a quantidade de impurezas praticamente permaneceu inalterada na etapa de calcinação. Observa-se que após a etapa de classificação houve contaminação significativa no material, provavelmente devido a novas manipulações realizadas e ao fato de as peneiras serem de latão.

TABELA 2. Impurezas Metálicas Totais, no Material de Partida DUA, no U₃O₈ antes da Classificação por Peneiras e no U₃O₈ para Certificação, Medidas por Espectrografia de Emissão e Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma no IPEN.

	DUA	U ₃ O ₈ antes da classif. granulom.	U ₃ O ₈ para certificação
impurezas metálicas (ppm)	387,8	352,4	488,8

Na tabela 3 e 4 são apresentadas as medidas de composição isotópica realizadas no IPEN e na IAEA, respectivamente.

TABELA 3. Composição Isotópica do Urânio Medida por Espectrometria de Massa Termoiônica Combinada com a Espectrometria Alfa, Realizada no IPEN.

²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U
0,006 ± 0,001	0,721 ± 0,007	99,268 ± 0,003

TABELA 4. Composição Isotópica Medida por Espectrometria de Massa Termoiônica com Múltiplo Coletor, Realizada na IAEA.

²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U
0,0057 ± 0,0002	0,7202 ± 0,0003	0,0006 ± 0,0001	99,2735 ± 0,0006

A medida de composição isotópica realizada no IPEN com um espectrômetro de massa equipado com um coletor, como mostra a tabela 3, concordam com os valores obtidos na IAEA, porém, com precisões uma ordem de grandeza menores. As medidas realizadas com espectrômetros com um coletor apresentam precisões inferiores às com coletor múltiplo. As medidas de porcentagem de ²³⁴U foram obtidas por meio da técnica de espectrometria alfa. Não foi possível a determinação da porcentagem de ²³⁶U por estar abaixo da sensibilidade da técnica.

Na tabela 5, verifica-se que a média dos valores de concentração de urânio no U₃O₈, obtida entre os laboratórios de referência foi de 84,694% e corresponde a uma pureza de 99,88%.

TABELA 5. Concentração de Urânio Total em U₃O₈ para Certificação Medidas por Titulação Potenciométrica de Alta Precisão.

	(%) em peso de U no U ₃ O ₈	Incerteza 2σ
IAEA	84,693	± 0,023
NBL	84,695	± 0,020

TABELA 6. Concentração de Urânio Total em U₃O₈ para Certificação Medidas por Titulação Visual e Titulação Potenciométrica no IPEN.

	(%) em peso de U no U ₃ O ₈	Incerteza 2σ
titulação visual	84,49	± 0,15
titulação potenc.	83,64	± 0,10

O valor médio das impurezas metálicas totais medido no U_3O_8 pela AIEA, foi de 282 ppm, pela técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma. O resultado médio de impurezas determinado no IPEN foi de 489 ppm. Uma análise do conteúdo de carbono e enxofre no U_3O_8 realizado no IPEN pela técnica de fusão à vácuo acoplada a cromatografia gasosa [10], revelou que há uma contaminação de cerca de 0,044% de carbono e 0,0137% de enxofre.

As medidas de pureza obtidas no IPEN, tabela 6, ficaram cerca de 0,6% abaixo do valor médio obtido pelos dois laboratórios de certificação. As incertezas obtidas também foram uma ordem de grandeza inferiores. Os resultados indicam haver um possível erro sistemático na determinação de urânio total no U_3O_8 .

CONCLUSÃO

Independente de a pureza obtida para o U_3O_8 estar 0,06% abaixo da pureza do padrão primário certificado, fornecido pelo NIST, ou seja 99,94%, este lote de material produzido poderá perfeitamente ser utilizado em análises de rotina como padrão secundário, em que não se exijam altas precisões e exatidões.

Com este primeiro exercício de produção de padrão secundário, conseguiu-se identificar alguns pontos falhos que poderão ser modificados para melhorar a qualidade do material, por exemplo: realizar a classificação granulométrica utilizando peneiras com telas de nylon, diminuir o número de manipulações na preparação do material, e estabelecer um método mais eficaz de purificação do urânio. Outro aspecto a considerar é a realização pelo próprio IPEN de um programa abrangente de certificação interlaboratorial envolvendo técnicas com alta precisão e exatidão.

REFERÊNCIAS

- [1] Woodget, B. W. and Cooper, D., **Analytical Chemistry by Open Learning. Samples and Standards**, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
- [2] Garfield, F., **Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories**, AOAC International, USA, 1992.
- [3] Petit, G. S. and Kienberger, C. A., **Preparation of Stoichiometric U_3O_8** , *Analytica Chimica Acta*, vol.25, p. 579-586, 1961.
- [4] Abrão, A. e França Jr. J., **Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica**, IEA- Pub-219, Ago, 1970.
- [5] Davies, W. and Grey, W., **A Rapid and Specific Titrimetric Method for the Precise Determination of**

Uranium Using Iron (II) Sulphate as Reductant, *Talanta*, vol.11, p.1203-1211, 1964.

[6] Lordello, A. R., Gomes, R. P., Abrão, A., **Spectrochemical Procedures for Analytical Control of Eighteen General Impurities and Fourteen Rare Earth Elements in UO_2 Pellets and other Uranium-base Materials**, *J. Nucl. Mat.*, 81, p.241-247, 1979.

[7] Furusawa, H. A., e Lordello, A. R., **Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)**, IPEN- Pub-396, julho, 1993.

[8] Kakazu, M. H., **Determinação da Composição Isotópica de Urânio em Compostos de Urânio por Espectrometria de Massa Termoiónica**, Procedimento de Análise IPEN QI-038, 1987.

[9] Ryzhinsky, M. and Aigner, M., **Scalin down the Davies and Gray procedure for the potentiometric titration of 40 mg aliquots of uranium**. IAEA-AL/057, January, 1992.

[10] Bustillos, O.V., **Determinação de carbono em urânio metálico e nos óxidos U_3O_8 e UO_2** , Procedimento de Análise IPEN QI-024, 1988.

ABSTRACT

The reference materials used in analytical chemistry permit us to evaluate correctly the analytical procedures as well as the experimental set up. U_3O_8 was produced at IPEN to be used as a secondary standard. We present the first results on U_3O_8 and discuss the method, preparation, and characterization of that oxide.