

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DIRETA DE URÂNIO NA
FASE ORGÂNICA FOSFATO DE n - TRIBUTILÓ-NITRATO DE URÂNIO**

LUDMILA FEDERGRÜN e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 242
Julho — 1971

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DIRETA DE URÂNIO NA FASE
ORGÂNICA FOSFATO DE n-TRIBUTILO-NITRATO DE URANILO*

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 242

1971

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco		pela CNEN
Prof.Dr. Theodoretto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteadc Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -

Chefe: Prof.Dr. Shiguo Watanabe

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DIRETA DE URÂNIO NA FASE
ORGÂNICA FOSFATO DE n-TRIBUTILO-NITRATO DE URANILO*

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

RESUMO

Descreve-se um método para a determinação de urânio contido numa fase orgânica cujos componentes são nitrato de urânio, fosfato de n-tributilo (TBP) e ácido nítrico. O método baseia-se na medida da absorbância do nitrato de urânio diretamente na fase orgânica. O espectro de absorção desta fase orgânica é bastante rico, apresentando máximos de absorbância em 358, 370, 382, 393, 405, 416, 429, 438, 453, 470 e 486 m μ ; destes foi escolhido o máximo de 416 m μ para a determinação direta do urânio.

Estudaram-se as interferências de cério-IV, tório-IV e ferro-III, encontrando-se que apenas Fe-III perturba a medida. Fe-III é eliminado da fase orgânica por lavagem apropriada.

O método foi desenvolvido com a finalidade de possibilitar uma análise rápida para o controle das diversas fases de purificação de urânio na instalação piloto de purificação de urânio na Divisão de Engenharia Química do I.E.A., onde vem sendo empregado rotineiramente, com bons resultados, há um ano. Este método possibilita uma determinação de urânio na faixa de concentração de 1 a 250 g/l em U, gastando-se em média 15 minutos para uma análise em duplicata. As curvas de trabalho cobrem o intervalo de 1 a 15 g/l U, para célula de 1cm. Para maiores concentrações de urânio são feitas diluições com a mesma mistura TBP-varsol.

O trabalho apresenta várias tabelas e discute o efeito das interferências de Ce-IV, Th-IV e Fe-III, bem como o desempenho do método nas determinações rotineiras de urânio.

INTRODUÇÃO

O íon UO_2^{++} sendo já cromogênico possibilita a sua determinação direta, dispensando a formação de outras espécies coloridas com a ajuda de reagentes especiais.

Nos últimos 25 anos, depois do advento do Projeto Manhattan, a determinação espectrofotométrica de urânio foi estudada exaustivamente, tendo sido alcançados notáveis progressos. Rod-

* Trabalho apresentado à XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba, Paraná, julho de 1971.

den⁽¹⁾ faz um apanhado geral dos métodos colorimétricos usados para a determinação de urânio até o ano 1950, incluindo uma lista de 56 reagentes para esta finalidade. Dêstes, vários eram inorgânicos, incluídos H_2O_2 , SCN^- e $CO_3^{=}$. Na década de 60 este esforço foi continuado, agora com maior ênfase aos reagentes orgânicos, entre êles destacando-se o dibenzoilmetano (DBM) como o mais favorito, seguido do 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 8-hidroxiquinolina e ácido 3,(2-arsonofenilazo)-4,5-dihidroxi-arsenazo-2,7-naf-taleno dissulfônico (arsenazo).

Paralelamente, a técnica de extração por solventes para vários elementos, principalmente urânio, evoluiu consideravelmente. Era uma consequência inevitável a associação dos métodos de extração, cada vez mais seletivos, com os métodos colorimétricos, resultando em procedimentos cada vez mais específicos para o urânio. De preferência êstes métodos associados recaíram na extração do urânio primeiramente com metil-isobutil-cetona (MIC) e éter etilenoglicol monobutílico (butilcelosolve) como solventes e SCN^- como agente cromogênico para U-VI. A popularidade do fosfato de n-tributilo (TPB) e outros agentes extratores como óxido de tri-n-octil-fosfina (TOPO) e sua associação com reagentes como o DBM e PAN vieram logo, tornando-se em métodos muito sensíveis, permitindo mesmo a determinação de urânio no intervalo de concentração usado para os métodos fluorimétricos.

Métodos colorimétricos nos quais as espécies coloridas são formadas diretamente na fase orgânica (FO) ganharam popularidade, evitando a operação de reextração, a qual pode representar perda de tempo e possibilidade de erro por falta de reversão completa.

Na sua maioria, êstes métodos são destinados à determinação de pequenas quantidades de urânio, isto é, são métodos de alta sensibilidade. Contudo, a elevada eficiência da extração líquida

do-líquido, permitindo obter soluções de urânio relativamente livres de íons interferentes e o fato de o íon UO_2^{++} ser cromogênico em si, possibilitando a determinação direta de urânio na fase orgânica, têm sido pouco explorados. Houve considerável esforço para se utilizar esta peculiaridade de ser o íon UO_2^{++} cromogênico para medir a sua absorvância, mas a maioria dos trabalhos foram feitos usando apenas soluções aquosas. Um fator em desfavor desta situação é, naturalmente, a pouca sensibilidade desta medida, que requer alguns miligramas de urânio. Neste caso as medidas titulométricas e coulométricas são altamente precisas e relativamente simples. Mas, inegavelmente, um método que possibilitasse a medida colorimétrica do urânio diretamente nas suas soluções seria ainda mais simples e mais rápido do que os métodos volumétricos e coulométrico.

Esforços para medir a absorvância de U-VI diretamente em soluções aquosas foram feitos para a determinação de urânio em ácido sulfúrico^(2,3), em ácido clorídrico^(4,5), em ácido perclórico^(6,7), mistura HCl-H₂SO₄⁽⁸⁾, ácido nítrico⁽⁹⁻¹¹⁾, ácido fosfórico⁽¹³⁻¹⁵⁾, ácido fluorídrico^(13,16) e em ácido acético⁽¹³⁾. A determinação de U-VI em soluções aquosas em plantas de urânio foi feita medindo-se a absorvância em 418 mμ⁽¹⁷⁾. Porém, as determinações de urânio em suas soluções aquosas estão limitadas às soluções puras. A maioria destes métodos havia sido desenvolvida para a determinação de pequenas quantidades de urânio.

Estava claro que se uma fase orgânica contendo o urânio livre da quase totalidade de outros íons contaminantes pudesse ser usada para a sua determinação direta, isto seria uma vantagem. Embora a sensibilidade dos métodos para a medida da absorvância do U-VI diretamente na fase orgânica, sem adição de agentes cromogênicos, fôsse bem menos sensível, a sua aplicação para maiores quantidades de urânio seria muito interessante. Maeck e

colaboradores⁽¹⁸⁾ foram dos primeiros a fazerem uso d^este princípio, extraíndo o complexo trinitrato de urânio-tetra propil-amônio em MIC e medindo a absorbância do urânio diretamente na FO. Mais tarde Paige e colaboradores⁽¹⁰⁾ usaram a extração de nitrato de urânio de soluções 6M em NaNO_3 em TBP-iso-octano para determinar pequenas quantidades de urânio medindo a absorbância do complexo diretamente na FO, usando a região ultra-violeta (250 mu).

Como consequência dos trabalhos desenvolvidos nos laboratórios da Divisão de Engenharia Química do I.E.A., quer no desenvolvimento de métodos analíticos, quer no controle da unidade piloto de purificação de urânio por extração com TBP-varsol, temos enfrentado continuamente o problema da determinação de urânio em grande número de amostras de FO e soluções aquosas⁽¹⁹⁾. Outras vezes a extração do urânio por um solvente como TBP-varsol é imposta pelo próprio analista, para conseguir uma separação seletiva do urânio, ao mesmo tempo elevando a sua concentração até um valor que permita sua determinação.

Tendo em vista estas situações, neste trabalho relatamos os resultados do esforço na busca de um método para a determinação direta de urânio na fase orgânica TBP-varsol.

PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método se baseia na medida da absorbância do nitrato de urânio extraído numa fase orgânica constituída por mistura TBP(35% v/v)-varsol. A extração é feita em meio HNO_3 - NaNO_3 . A medida da absorbância é feita em 416 mu. Padrões de urânio extraído de maneira análoga no mesmo solvente são usados para a construção da curva de calibração.

REAGENTES E EQUIPAMENTO

TBP de grau técnico foi usado após um tratamento com ácido nítrico, lavagem com água, tratamento com solução Na_2CO_3 M, lavagem com água e novamente equilibrado com HNO_3 M. TBP foi diluído em varsol.

Varsol, usado como diluente para o TBP, é um solvente fornecido pela Esso do Brasil S/A. É uma fração do petróleo, essencialmente parafínica, contendo aproximadamente 18% de hidrocarbonetos aromáticos, 40% de naftênicos e 42% de parafínicos. Foi usado sem tratamento prévio.

Nitrato de uranilo foi preparado por dissolução do U_3O_8 proveniente da calcinação de diuranato de amônio de elevada pureza química.

Nitrato de Ce-IV foi obtido por oxidação de nitrato ceroso por meio de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Nitrato de Fe-III foi preparado por transformação do cloreto férrico por sucessivas evaporações com HNO_3 .

Para as medidas das absorvâncias foi usado um espectrofotômetro Hitachi-Perkin Elmer modelo 139, com unidade registradora

ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE U-VI

Os espectros de absorção dos compostos de U-VI foram discutidos por Rabinowitch⁽²⁰⁾. Maeck e colaboradores⁽¹⁸⁾ apresentaram os espectros do complexo trinitrato de uranilo-nitrato de tetrapropil amônio extraído em MIC. Woodhead⁽²¹⁾ estudou os espectros, na região ultravioleta, do HNO_3 e de vários nitratos metálicos, incluindo-se o de U-VI, extraídos em TBP. Espectros de absorção de compostos de urânio-VI em soluções aquosas foram estuda

dos por vários autores (2-17).

Para a realização d'êste trabalho registramos os espectros do nitrato de urânio extraído de soluções de HNO_3 e de HNO_3 - NaNO_3 por mistura TBP-varsol. Como pode ser visto pela Figura 1, o espectro do nitrato de urânio neste solvente é bastante rico. Foram observados os seguintes máximos de absorção: 358, 370, 382, 393, 405, 416, 429, 438, 453, 470 e 486 μ . De preferência escolhemos o pico de 416 μ para a determinação direta de urânio na fase orgânica, porque êste é o máximo de maior sensibilidade e também recebe menor interferência do solvente (efeito envelhecimento) e de cátions, principalmente Th-IV, Ce-IV e Fe-III.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TBP

Experiências realizadas para a determinação de urânio usando-se como fases orgânicas misturas de TBP 20, 35 e 50% em varsol (v/v) indicaram que a concentração do TBP neste intervalo não exerce nenhuma influência nas medidas espectrofotométricas. Portanto, a absorbância depende só da concentração do urânio e não da concentração do TBP. A Tabela 1 mostra os dados obtidos para as absorbâncias de soluções de nitrato de urânio em TBP-varsol em diferentes níveis para U-VI e TBP. As medidas das FO nitrato de urânio-TBP-varsol foram feitas usando-se como branco misturas TBP-varsol de mesma concentração. Todas as medidas foram feitas em células de 1 cm.

Tabela 1 Efeito da Concentração de TBP-varsol na Determinação Espectro-
fotométrica de Urânio Diretamente na Fase Orgânica. Leituras em
416 mu. Célula 1 cm.

% TBP	Urânio na FO g/l U	Absorbância (A)	Fator (K) x 10 ⁻³ K=A/conc.U (g/l)	K médio
20	5,723	0,248	43,332	43,420
	8,585	0,365	42,517	
	11,446	0,495	43,245	
	14,308	0,638	44,590	
35	4,018	0,174	43,310	43,010
	6,027	0,252	41,815	
	8,035	0,345	42,937	
	12,053	0,530	43,972	
50	4,154	0,180	43,332	42,920
	6,231	0,272	43,653	
	8,308	0,347	41,767	
	12,462	0,506	42,930	

EFEITO DO ENVELHECIMENTO DO SOLVENTE

Misturas TBP-varsol sem uso são praticamente incolores, mas após o uso é comum encontrar misturas amareladas, principalmente quando tratadas com ácido nítrico e expostas muito tempo à luz solar. Tratamento especial com carbonato de sódio e novo equilíbrio com ácido nítrico pode clarear estas misturas, mas é frequente se apresentarem com leve cor amarela. Tendo em vista este fator e levando-se em conta o uso contínuo de misturas TBP-varsol na unidade piloto de purificação de urânio, onde nem sempre é possível ter um controle de seu envelhecimento antes da regeneração do solvente, procurou-se conhecer o máximo de absorção no qual a interferência desta cor da mistura TBP-varsol era menor na medida da absorbância do urânio. Os dados experimentais mostraram que

no máximo de 416 mu a interferência é mínima, não prejudicando a determinação. A tabela 2 mostra as absorvâncias para duas misturas TBP 35%-varsol recuperadas (tratamento com Na_2CO_3 M, lavagem com água e novo equilíbrio com HNO_3 M), com uso e envelhecimento diferentes, medidas contra um branco constituído por mistura TBP 35%-varsol ainda sem uso. Nota-se que em 416 mu a interferência é menor que para os outros máximos.

Tabela 2 Efeito do Envelhecimento do Solvente. Medidas de
TBP 35%-varsol recuperado contra um branco sem uso
Célula 1 cm.

mu	Absorvância	
	Mistura 1	Mistura 2
358	0,444	0,318
382	0,240	0,244
416	0,050	0,040

INTERFERÊNCIA DE FERRO

Dos elementos que frequentemente acompanham o urânio e que podem ser parcialmente coextraídos, o ferro é o que tem maior interferência no método aqui proposto. Quando presente na fase orgânica como Fe-III ocasiona erros consideráveis na medida de absorvância do urânio. Isso exige sua eliminação completa da fase orgânica TBP-varsol. Como pode ser visto pela Tabela 3 a presença de nitrato de Fe-III na fase orgânica contendo o nitrato de urânio traz como consequência erros, para mais, na absorvância lida no máximo escolhido para a determinação do urânio.

Tabela 3 Efeito da presença de Fe-III coextraído com nitrato de urânio em TBP 35%-varsol. 416 mu.

Urânio g/l	Ferro mg/l	Absorbância Total (U+Fe)	Absorbância Total - Absorbância do Urânio
8,035	..	0,346	..
8,035	360	0,710	0,364
8,035	720	1,240	0,894

ELIMINAÇÃO DO FERRO NA FO NITRATO URÂNIO-TBP-VARSOL

Para as fases orgânicas TBP-varsol-nitrato de urânio, nas quais já se tem conhecimento da presença de Fe-III (por exemplo, soluções provenientes da alimentação da coluna II na unidade pilôto, ou de experiências de purificação de urânio nos laboratórios), a medida da absorbância do urânio é feita após a eliminação do ferro. Esta descontaminação do Fe-III é praticamente completa quando a FO é lavada duas vezes com uma solução NaNO_3 4M- HNO_3 0,8M, usando-se uma relação (FO/FA)=25⁽²⁷⁾. Após a lavagem a FO é filtrada em papel de filtro para eliminar traços de água arrastada, fazendo-se a leitura em seguida (416 mu).

INTERFERÊNCIAS DE CÉRIO E TÓRIO

Estes dois elementos são frequentemente apontados como interferentes na extração e determinação de urânio, podendo ser extraídos juntamente com o urânio em diversos solventes orgânicos. Maeck e colaboradores⁽¹⁸⁾, por exemplo, indicam estes dois elementos como sérios interferentes, competindo com o urânio na extração com TBP.

Neste trabalho experiências de extração de nitrato de Ce-IV e Th-IV em TBP-varsol mostraram que eles não exercem inter-

ferência na medida espectrofotométrica do urânio nas condições descritas. Propositadamente foi forçada maior extração de cério e de tório do que habitualmente poderia ocorrer nos processos de extração em prática na unidade piloto de purificação de urânio da DEQ e também em experiências de laboratório. Para isso foi feita oxidação do cério a Ce-IV com persulfato, extraído-se em seguida com TBP-varsol, de modo a conseguir FO relativamente ricas em cério. Análogamente foi extraído nitrato de tório em mistura TBP-varsol. Aliquotas de FO $Ce(NO_3)_4$ -TBP-varsol e $Th(NO_3)_4$ -TBP-varsol foram adicionadas às soluções nitrato de urânio-TBP-varsol, fazendo-se em seguida as medidas de absorvância do urânio em 416 mμ. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos, demonstrando que não há interferência do Ce-IV no pico escolhido para a determinação do urânio. Contudo, esta interferência é pronunciada em outros comprimentos de onda. Tório não apresentou nenhuma interferência.

Tabela 4 Interferências de Ce-IV e Th-IV coextraídos com nitrato de urânio em TBP-35%-varsol. Célula 1 cm.

μ	U g/l	Ce-IV g/l	A	U g/l	Th-IV g/l	A
416	8,0	-	0,347	6,7	-	0,288
	8,0	0,121	0,346	6,7	1,45	0,288
	8,0	0,726	0,348	6,7	2,90	0,288
	8,0	1,210	0,347	6,7	5,80	0,288
				6,7	8,70	0,288
382	8,0	-	0,146			
	8,0	0,121	0,152			
	8,0	0,726	0,180			
358	8,0	-	0,191			
	8,0	0,121	0,197			
	8,0	0,726	0,297			

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO NO SISTEMA NITRATO DE URANILO-TBP-VARSOL

A determinação de urânio diretamente na fase orgânica TBP-varsol, pelas leituras das absorvâncias em 416 mu, foi feita usando-se padrões de nitrato de urânio extraídos em TBP 35%-varsol. O controle da concentração de urânio nesta FO foi feito pelo método volumétrico, reextraindo-se o urânio conforme procedimento padronizado^(26,27). As curvas de calibração foram feitas cobrindo o intervalo de 1 a 15 g/l U na fase orgânica, para célula de 1 cm (Figura 2). A Tabela 5 apresenta alguns resultados destas determinações para FO contendo de 7 a 216 g/l em U. Para FO acima de 15 g/l U foram feitas diluições para o intervalo conveniente, usando-se como diluente u'a mistura TBP 35%-varsol.

Tabela 5 Determinação direta de urânio no sistema $UO_2(NO_3)_2$ -TBP 35%-varsol.
Célula 1 cm. Leituras 416 mu.

Amostras P. Piloto e Lab.	Urânio (g/l)		Erro rel. (%)
	Espectrof. direta	Volumétrico ^(26,27)	
K-G-2-FA	7,2	7,2	0,0
Lab.1-FO	7,0	7,0	0,0
Lab.2-FO	8,0	8,0	0,0
Lab.3-FO	9,0	9,0	0,0
Lab.4-FO	9,9	10,0	- 1,0
Lab.5-FO	11,1	11,0	+ 0,9
G-6-2-FO	11,6	11,7	- 0,9
Lab.6-FO	12,1	12,0	+ 0,8
G-6-3-FO	13,5	13,5	0,0
G-6-7-FO	14,3	13,8	+ 3,4
K-6-4-FA	14,2	13,7	+ 3,6
H-1-FO	39,7	39,1	+ 1,5
H-2-FO	71,3	68,5	+ 4,1
H-3-FO	108,6	111,8	- 2,9
G-7-4-FO	128,2	131,8	- 2,7
K-8-3-FA	179,5	188,3	- 2,1
K-7-1-FA	184,0	188,5	- 2,4
K-7-7-FA	190,3	189,0	+ 0,7
K-8-9-FA	216,6	222,8	- 2,8

APLICAÇÕES DO MÉTODO

O método aqui descrito está em uso para a determinação de urânio nas FO provenientes da unidade pilôto de purificação de urânio em funcionamento na DEQ. Nesta unidade pilôto o concentrado de urânio (diuranato de sódio recebido da Administração da Produção de Monazita, São Paulo) é dissolvido com HNO_3 e as condições da fase aquosa acertadas para a extração do nitrato de urânio em contra-corrente, por meio de colunas pulsadas, numa mistura TBP 35%-varsol. A coluna I faz a extração do nitrato de urânio e a FO de saída desta vai para a coluna II, na qual é feita uma lavagem para remover traços de impurezas, completando a descontaminação. A FO de saída desta vai à coluna III, onde é feita a reextração do nitrato de urânio com água deionizada. Soluções orgânicas de alimentação da coluna II e III, como também diversas soluções aquosas de U-VI (nitrato de urânio da dissolução do DUS e da coluna de reextração) são enviadas aos laboratórios para a determinação do conteúdo de urânio. Para as FO contendo nitrato de urânio puro, a determinação do urânio é feita como descrito, diretamente na FO. Para as FO nas quais há ainda algum ferro co-extraído, este é eliminado por lavagem com $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ como já mencionado.

O método aqui proposto também pode ser usado na determinação de urânio em soluções aquosas, procedendo-se à extração do nitrato de urânio em meio $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ e determinando-se o U-VI na FO diretamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora o método de análise direta de urânio na FO aqui descrito não seja o mais sensível, permite determinações rápidas nas misturas TBP-varsol usadas para a própria extração do urânio na unidade pilôto de purificação de urânio, dispensando a opera-

ção de reextração. A determinação nas soluções orgânicas TBP-varsol são feitas diretamente quando nos teores de 1 a 15 g/l U (célula 1 cm). Para teores mais elevados de urânio, no intervalo 15 a 216 g/l U na FO, esta é diluída com mistura TBP-varsol e lida diretamente.

Neste trabalho procurou-se a determinação de urânio diretamente na fase orgânica, evitando sua reversão para a fase aquosa, operação que pode exigir mais tempo e maior cuidado, podendo mesmo se constituir em uma fonte de erro no caso de concentrações mais baixas de urânio na FO.

Principalmente no caso das soluções vindas da unidade pilôto, onde a extração é feita dentro de condições experimentais escolhidas de modo que a concentração de urânio na FO, tem, rotineiramente, valores próximos, o método de espectrofotometria direta aqui exposto é muito conveniente.

As curvas de calibração foram traçadas no intervalo de 1 a 15 g/l U na FO, tendo uma curva segundo Ringbom⁽²⁵⁾ mostrado que para as leituras em 416 m μ o intervalo ótimo de concentração é 7 a 12 g/l U. Realmente, como pode ser visto pela Tabela 5, os erros nesta faixa de concentração são menores.

Uma das limitações do método é o intervalo de concentração de urânio na FO, permitindo a determinação de U nos limites de 1 a 15 g/l U diretamente na FO. Uma alternativa para a determinação de altos teores de urânio nas FO TBP-varsol, acima de 15 g/l, seria a aplicação dos métodos espectrofotométricos diferenciais. Nestes métodos um padrão de nitrato de urânio-TBP-varsol seria comparado com uma amostra de composição química semelhante, porém, com teores de urânio ainda maiores. Estas medidas de altas absorbâncias dão resultados comparáveis aos obtidos pelos métodos gravimétrico e volumétricos e foram exploradas com

êxito para determinações de cobre e outros elementos por Bastian⁽²²⁾, Hiskey⁽²³⁾ e Hiskey-Young⁽²⁴⁾. Porém, no trabalho aqui descrito, adotamos a alternativa mais simples de diluir as fases orgânicas com teores acima de 15 g/l U usando a própria mistura TBP-varsol, o que é conseguido facilmente.

Cério-IV e tório-IV, que em outros métodos de determinação direta de urânio na fase orgânica se constituem em sérias interferências⁽¹⁸⁾, no método aqui descrito não tiveram efeito pernicioso, para as condições estabelecidas na medida de absorbância do urânio na FO. Entretanto o ferro causa um efeito perturbador notável na determinação colorimétrica direta de urânio na FO, sendo já parcialmente coextraído com o urânio. Esta realmente foi a única interferência séria que observamos neste trabalho, mas é facilmente eliminado por lavagem apropriada da fase orgânica com $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$, como descrito.

ABSTRACT

This paper describes a procedure for the determination of the uranium content of an uranyl nitratetributylphosphate (TBP)-nitric acid organic phase. The method is based on the direct measurement of the uranyl nitrate in the organic phase. The absorption spectrum of this organic phase is quite rich, the following absorbance maxima being exhibited: 358, 370, 382, 393, 405, 416, 429, 438, 453, 470 and 486 μ . The 416 μ peak was chosen for the direct determination of uranium.

The Ce-IV, Th-IV and Fe-III interference was studied, only Fe-III being found as serious one. Fe-III is washed out from the organic phase by appropriate scrubbing solution.

The method was outlined with the scope to allow a fast uranium determination for the control of various solutions coming from the pilot plant uranium purification at Chemical Engineering Division, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, where this procedure is being used as routine, with satisfactory results, since one year. The method allows one uranium determination in the 1-250 g/l U range, requiring about 15 minutes to run a duplicate. The work curve cover the 1-15 g/l U range, for 1 cm cell. For greater uranium concentration the solutions are diluted with TBP-varsol mixture.

The paper presents 5 tables and discuss the interference effect of Ce-IV, Th-IV and Fe-III, and the performance of the procedure for routine determination of uranium.

RÉSUMÉ

La communication décrit la méthode de détermination de la teneur en Uranium en phase organique d'une solution acide de nitrate d'Uranyl dans le Phosphate tributylque (TBP).

Le spectre d'absorption de cette phase organique est bien fourni, les sommets correspondant au absorptions maxima étant à 358, 370, 382, 393, 405, 416, 429, 438, 453, 470, et 486 μ . C'est la pointe de 416 μ qui a été choisie pour la détermination directe de l'uranium.

L'influence du Ce-IV, Th-IV et Fe-III a été étudiée. Seul ce dernier étant gênant on l'élimine de la phase organique en lavant par une solution appropriée.

La méthode a été élaborée pour la détermination rapide des teneurs en Uranium dans les différentes solutions provenant de l'Usine-Pilote de Purification de la Division Engineering Chimique de l'Institut de l'Energie Atomique de São Paulo, ou elle fournit des résultats satisfaisants depuis un an pour les analyses routine.

La méthode est applicable directement pour les teneurs de 1 à 15 g/l d'U; pour les solutions plus concentrées (jusqu'à 250 g/l d'U) on procède par dilution préalable par un mélange TBP-varsol. La détermination complète ne demande que 15 minutes.

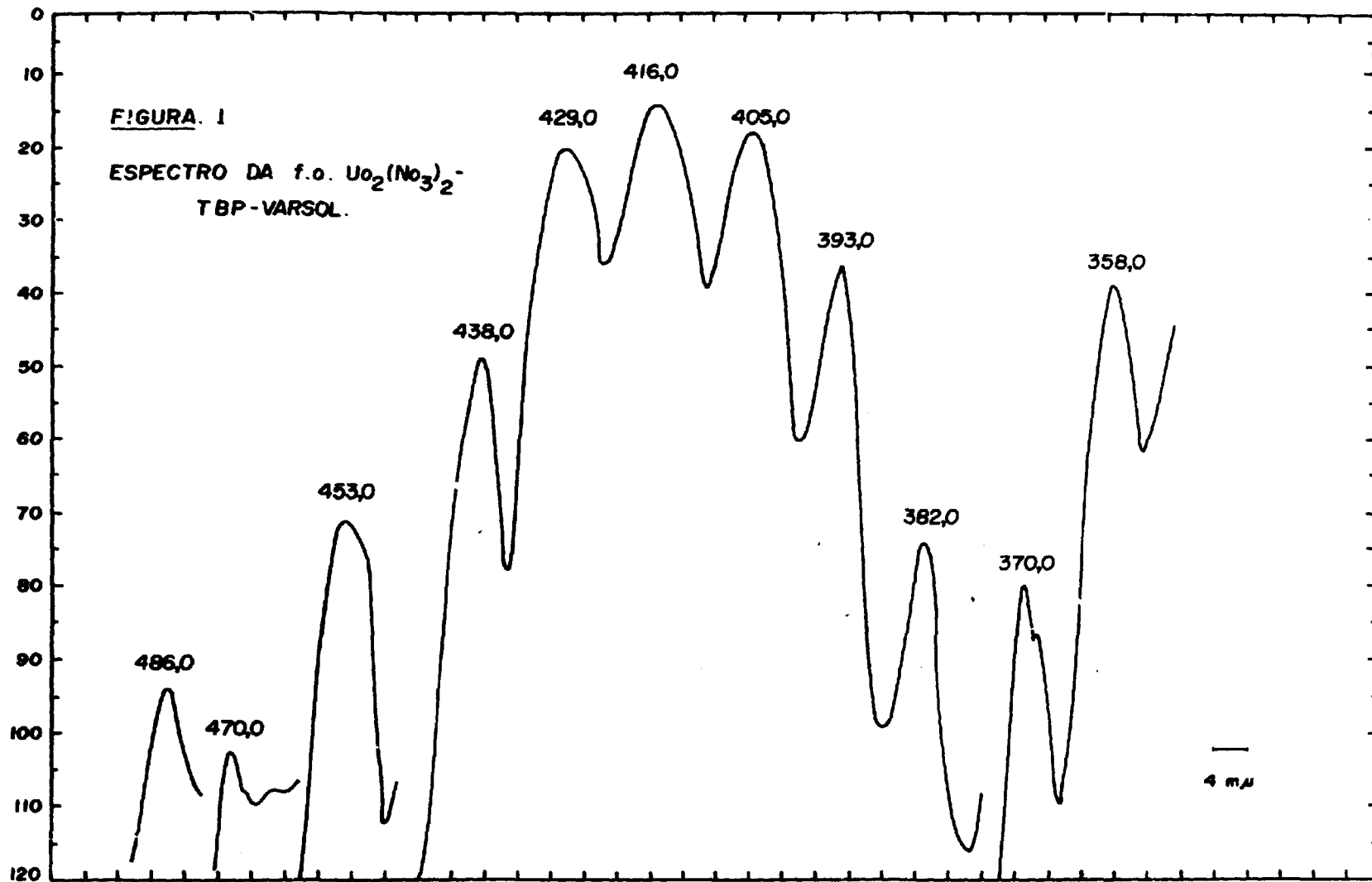
La communication présente des résultats en cinq tableaux et expose le problème des interférences de Ce-IV, Th-IV et Fe-III, ainsi que les performances de la méthode pour analyse routine.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rodden, C.J., "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", p. 7, McGraw-Hill, New York (1950).
- (2) Suzano, C.D., Menis, O. and Talbot, C.K., Anal.Chem., 28, 1072 (1956).
- (3) Bacon, A., and Milner, G.W.C., "Applications of differential spectrophotometry to the determination uranium in various binary and tertiary base alloys", AERE-C/R-1749, A.E.R. Establishment, Harwell, 1955.
- (4) Arnfelt, Anna-Lisa, Acta Chem.Scand., 9, 1484 (1955).
- (5) Callaha, C.M., Report USNRDL-TR-328, Naval Radiological Defense Laboratory, May, 1959.
- (6) Silverman, L. and Moudy, L., "Uranium and perchloric acid in colorimetry", NAA-SR-890, North American Aviation, 1, may (1954).
- (7) Steele, T.W., Analyst, 83, 414 (1958).
- (8) Rogers, R.N., Anal.Chem., 31, 2071 (1959).

- (9) Paige, B.E., Elliott, M.C., and Rein, J.E., USAEC Report IDO-14349, Philips Petroleum Co., Aug., 1955.
- (10) Paige, B.E., Elliott, M.C., and Rein, J.E., Anal. Chem., 29, 1029 (1957).
- (11) Waters, D.E., USAEC Report CC-1110, p. 13, Clinton Laboratories, Dec., 1943.
- (12) Price, T.D., Ernsberger, F.M., and Ballard, A.E., USAEC Report CD-BETA-S-518, Tennessee Eastman Corporation, July, 1944.
- (13) Canning, R.G., and Dixon, P., Anal. Chem., 27, 877-880(1955).
- (14) Andrews, L.J., Schaap, W.B., and Gates, J.W., USAEC Report CD-4014, Tennessee Eastman Corp., april, 1945.
- (15) Scott, T.R., and Dixon, P., Analyst, 70, 462 (1945).
- (16) Eberle, A.R., and Rodden, C.J., USAEC Report A-1018, Sec.2C, Manhattan Distric, November, 1943.
- (17) Scott, F.A. and Dierks, R.D., Anal.Chem. 32, 268 (1960).
- (18) Maeck, W.J., et al., "Direct spectrophotometric method specific for large amounts of uranium", IDO-14438, AEC Research & Develop. Report.
- (19) Abrão, A., and Tamura, H., "Routine Radiometric Determination of Uranium by Gamma-Ray Spectrometry", Publ. IEA N° 170, Agôto, 1968.
- (20) Rabinowitch, E., US AEC Rept. ANL-5173 (1953).
- (21) Woodhead, J.L., J.Inorg.Nucl. Chem. 27, 1111-1116 (1965).
- (22) Bastian, R., Anal. Chem., 21, 972 (1949).

- (23) Hiskey, C.F., *Anal. Chem.*, 21, 1440 (1949).
- (24) Hiskey, C.F., and Young, I.G., *Anal. Chem.*, 23, 1196 (1951).
- (25) Ringbom, A., *Anal. Chem.*, 115, 332 (1939); Ayres, G.H.,
Analyt. Chemistry, 21, 652 (1949).
- (26) Main, A.R., *Anal. Chem.*, 26, 1507 (1954).
- (27) Bril, K.S., Bril, K.S., Federgrün, L., Holzer, S., Nadjjar, J.,
and Rethy, B., L.P.O.-2, São Paulo, 1959.



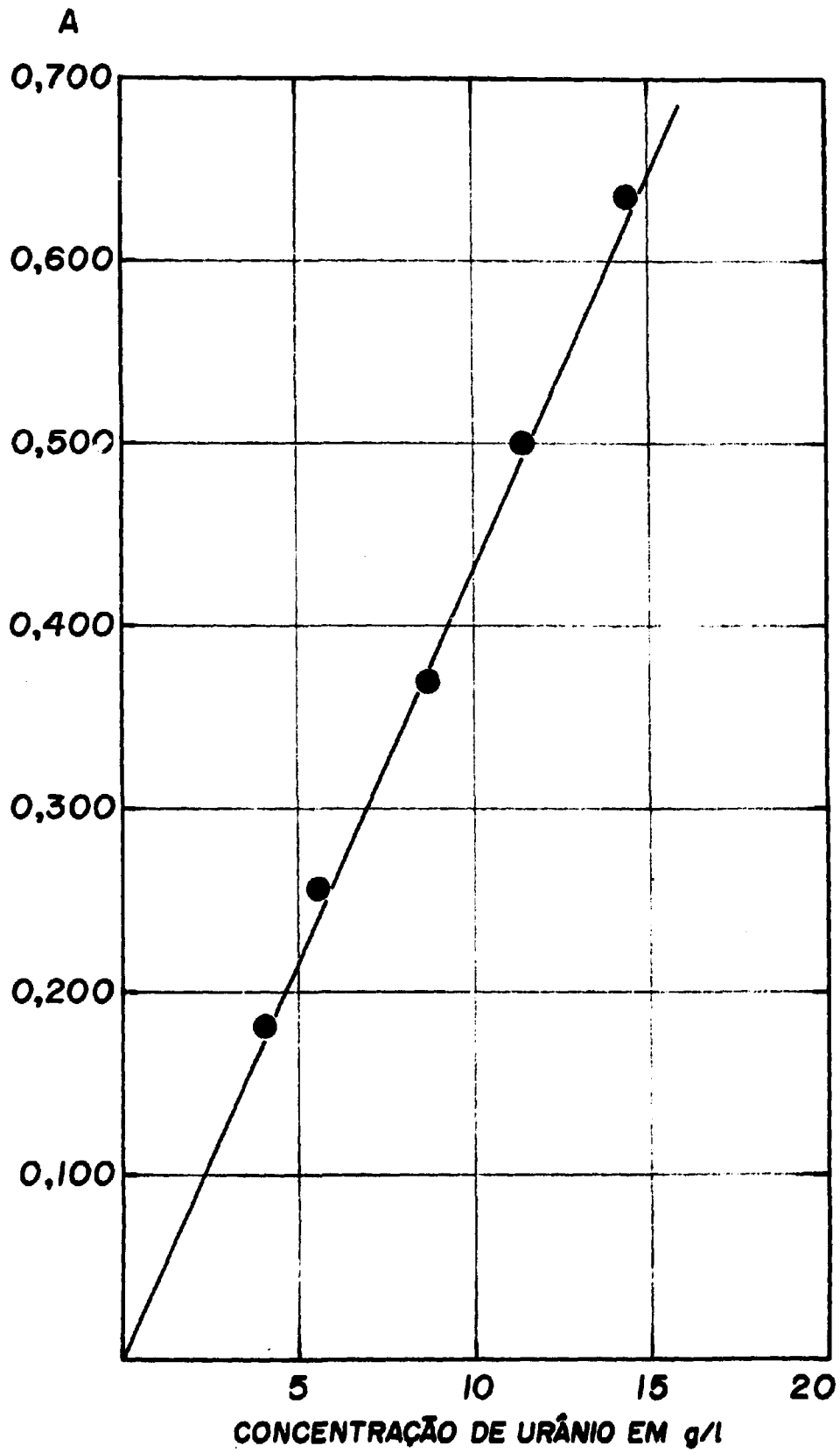


Figura 2 Curva de Calibração $UO_2(NO_3)_2$ -TBP 35%-Varsol 416 m μ . Célula 1 cm.

