

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁCIDO BÓRICO,
USADO COMO MODERADOR DE NÉUTRONS, POR
CROMATOLOGRAFIA DE ÍONS E ELETRODO
SELETIVO**

Maria Aparecida Faustino Pires e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 163

JULHO/1988

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁCIDO BÓRICO, USADO
COMO MODERADOR DE NUTRONS, POR CROMATOGRRAFIA
DE ÍONS E ELETRODO SELETIVO**

Maria Aparecida Faustino Pires e A:cídio Abrão

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENRGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.30

**BORIC ACID
ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY
ION SELECTIVE ELECTRODE ANALYSIS**

IPEN - Doc - 3036

Aprovado para publicação em 18/04/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁCIDO BÓRICO, USADO COMO MODERADOR DE NÊUTRONS, POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS E ELETRODO SELETIVO.

Maria Aparecida Faustino Pires e Alcídio Abrão

RESUMO

O ácido bórico usado como moderador de nêutrons em reatores segue uma série de especificações quanto às impurezas.

Segundo especificações da Westinghouse(1), o ácido bórico a ser aplicado em processo nuclear deve obedecer determinados limites máximos, entre eles :

Na^+ - 0,003%; SO_4^{-2} - 0,0006%; PO_4^{-3} - 0,003%; F^- - 0,00002%; Cl^- - 0,00004%.

Este trabalho descreve a separação e determinação dos íons acima mencionados diretamente na solução de ácido bórico sem necessidade de separação prévia da matriz. A amostra é dissolvida em água ou solução eluente apropriada e uma alíquota é injetada diretamente no cromatógrafo de íons. Na determinação de Na^+ e F^- por eletrodo seletivo a amostra é tamponada antes de ser medida.

Os limites de determinação para fluoreto(0,0002%) e cloreto(0,0002%) não atingem os valores máximos permitidos. Para os demais íons SO_4^{-2} - 0,0005%; PO_4^{-3} - 0,0003% e Na^+ - 0,0005% os limites obtidos foram mais baixos. Também foi encontrado nitrato em algumas amostras(limite de detecção: 0,0015%). Foram analisados ácido bórico de diferentes procedências.

DETERMINATION OF CONTAMINANTS IN BORIC ACID USED AS NEUTRON MODERATOR BY MEANS OF ION CHROMATOGRAPHY AND SELECTIVE ELECTRODES.

ABSTRACT

The boric acid used as neutron moderator in reactors must observe several restrictions about the concentration of some impurities.

* Trabalho apresentado no XVI Congresso Latino Americano de Química, realizado de 14 a 20 de outubro de 1987, Rio de Janeiro.

According to Westinghouse (1) specification, the highest limits for sodium, sulphate, phosphate, fluoride, and chlorine are :

Na^+ - 0,003%; SO_4^{-2} - 0,0006%; PO_4^{-3} - 0,003%; F^- - 0,00002%; Cl^- - 0,00004%.

This paper describes the determination of ions above mentioned directly in the boric acid solution. The sample is dissolved in water or in an appropriate eluent and is injected in the ion chromatograph. Na^+ and F^- are determined by means of selective electrodes.

The determination limits found for F^- (0,0002%) and Cl^- (0,0002%) are not sufficiently low to attend the specifications.

The determination limits found for SO_4^{-2} (0,0005%), PO_4^{-3} (0,0003%) and Na^+ (0,0005%) are good enough for nuclear pure boric acid analysis. In some samples nitrate (detection limit 0,0015%) was found as well. Boric acid from different suppliers were analysed.

INTRODUÇÃO

O elemento boro é usado na tecnologia nuclear em várias situações, como material de controle dos reatores nucleares, tanto na forma de barras de controle como em solução, dito como "veneno queimável". Ele pode ser usado também como material para proteção contra nêutrons (blindagem) e como elemento sensível em instrumentos de detecção, como as câmaras de fissão. Estas aplicações baseiam-se no fato de o boro ter uma elevada secção de choque. Ele se apresenta na natureza em mistura de dois isótopos : ^{10}B (18,8%) e ^{11}B (81,2%); a mistura natural apresenta secção de choque para nêutrons térmicos de 755 barn. O isótopo boro-10 tem secção de choque de 4010 barn enquanto o boro-11 tem apenas 0,05 barn.

O boro usado nos reatores nucleares, como elemento de segurança, é o ácido bórico, geralmente como solução aquosa. Este não deve ser empobrecido no isótopo de massa dez e deve estar dentro das especificações químicas segundo a tabela 1:

Tabela 1 : Especificações Químicas para Ácido Bórico Natural (1)

	% em massa
ácido bórico(H_3BO_3), mínimo	99,90
sódio(Na^+), máximo	0,003
cloreto(Cl^-), máximo	0,00004
sulfato(SO_4^{-2}), máximo	0,0006
fosfato(PO_4^{-3}), máximo	0,003
ferro(Fe^{3+4}) máximo	0,0002
metais pesados, máximo	0,0002
cálcio(Ca^{2+}) máximo	0,005
insolúvel em água, máximo	0,005
fluoreto(F^-), máximo	0,00002
arsênio(As^-), máximo	0,0002

O uso de ácido bórico em reatores PWR se faz na água de resfriamento, na qual H_3BO_3 é adicionado como moderador para controlar a reatividade do reator. A concentração do ácido bórico na água de resfriamento varia de 0 a 2500 mg/L dependendo do grau de queima (burn-up) do núcleo do reator. A concentração de boro na água pode ser controlada pelo uso de resina aniônica forte na forma $R-BO_3$, cuja capacidade de retenção do borato varia de acordo com a temperatura. Assim, a 60 - 80°C a capacidade de borato é menor que a 10 - 20°C. Portanto, quando a água a 60 - 80°C é percolada na resina a concentração do boro aumenta na água tratada, havendo liberação de borato pela resina. Diminuindo-se a temperatura da água, a fixação de boro pela resina aumenta, portanto, sua concentração na água diminui. Um sistema como esse está em uso no reator de Ringhals, Suécia(2).

Apresenta-se neste trabalho os procedimentos para a determinação de fluoreto, cloreto e sódio pela técnica do eletrodo sensível a íons e a determinação de fluoreto, cloreto, fosfato, sulfato e sódio por cromatografia de íons. Inclui-se também a determinação do ânion nitrato por cromatografia de íons (4,5).

PARTE EXPERIMENTAL:

Equipamento : Cromatógrafo de íons DIONEX, modelo 10 operando com um sistema de coluna para análise de ânions(sistema padrão) ou um sistema de colunas para análises de cátions(também sistema padrão). Analisador de íons ORION, modelo 407 A, eletrodo seletivo para cloreto e eletrodo de referência de junção dupla; eletrodo seletivo para fluoreto, eletrodo seletivo para sódio e eletrodo de referência de junção simples.

Condições do cromatógrafo de íons para a determinação de :

a) sódio

eluente	: HNO ₃ 0,005M
fluxo	: 120 mL/h
colunas analíticas	: separadora catiônica ca 3 X 200mm, n° 30831
coluna supressora	: 6 X 100mm, n° 30834
sensibilidade do detector	: escala variável de 1 a 30 µMHO
volume da injeção	: 100 µL
solução regenerante	: NaOH 0,5N
velocidade do papel	: 0,5cm/min
ajuste da sensibilidade do registrador	: 100 mV a 5V

b) ânions: F⁻, Cl⁻, PO₄⁻³, NO₃⁻, SO₄⁻²

eluente	: NaHCO ₃ 0,003M + Na ₂ CO ₃ 0,024M.
pressão	: 500 PSI
fluxo	: 138 mL/h
colunas analíticas	: pré-coluna: 3 X 50mm n° 30825, separadora aniônica: 3 X 250mm n° 30827.

coluna supressora : 6 X 100mm, nº 30828
sensibilidade do detector : variável de 3 a 30 μ MHO;
volume de injeção : 100 μ L
solução regenerante : H_2SO_4 1M
velocidade do papel do registrador : 0,5 cm/min.
ajuste da sensibilidade do registrador : 200 mV a 5 V.

Amostra de Ácido Bórico Analisadas

Procedência : R, C, Q-1, Q-2, F, E.

Procedimento : De 0,2 a 1,0g de amostra foram dissolvidas em água, com leve aquecimento se necessário, colocadas a um volume de 50 mL e analisadas por cromatografia de íons ou eletrodo seletivo de íons. Para se saber da eficiência da medida e identificação real dos picos foram adicionadas quantidade conhecidas dos íons de interesse.

Determinação Convencional de Sulfato⁽³⁾

5 gramas de amostra foram dissolvidas em metanol(50mL) e 5mL de HCl 25% e evaporadas até a secura. O resíduo foi retomado novamente com 50mL de metanol e 5mL de HCl 25% e evaporado novamente. Dissolveu-se o resíduo em 0,5mL de HCl 25% e 10mL de água, adicionou-se 0,25mL de uma solução de K_2SO_4 (0,02% em 30% etanol) e 1mL de uma solução de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 25%. O mesmo foi feito com padrões de sulfato. Observou-se que o sulfato estava presente nas amostras em uma concentração superior a 100 ppm. Fizeram-se também amostras em branco.

Resultados

Nas figuras 1 e 2 tem-se um cronograma dos íons e o método gráfico de adição padrão para o íon sulfato. Nas tabelas 2 e 3 tem-se os valores encontrados para os cinco íons determinados.

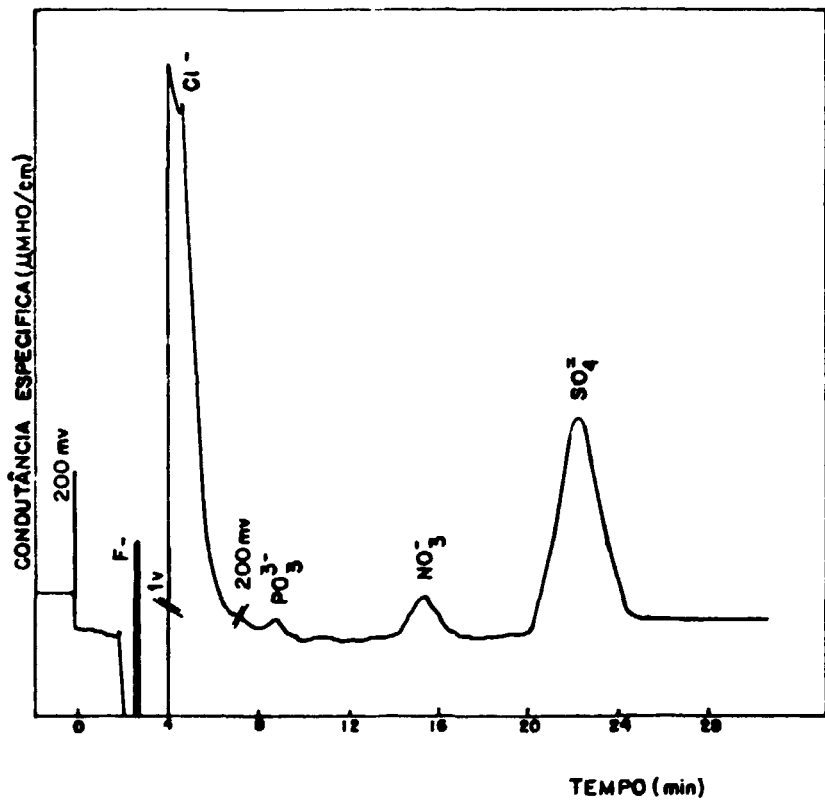


FIGURA 1 : Cromatograma típico de uma amostra de ácido bórico (análise de ânions) em duas sensibilidades distintas. Sensibilidade do detector : 3 µMHO.

Concentrações : 0,0025% $\text{SO}_4^{=}$; 0,0001% F^- ;
0,0001% NO_3^- .

Amostra E: (H_3BO_3 P.A.) 0,02% em de água

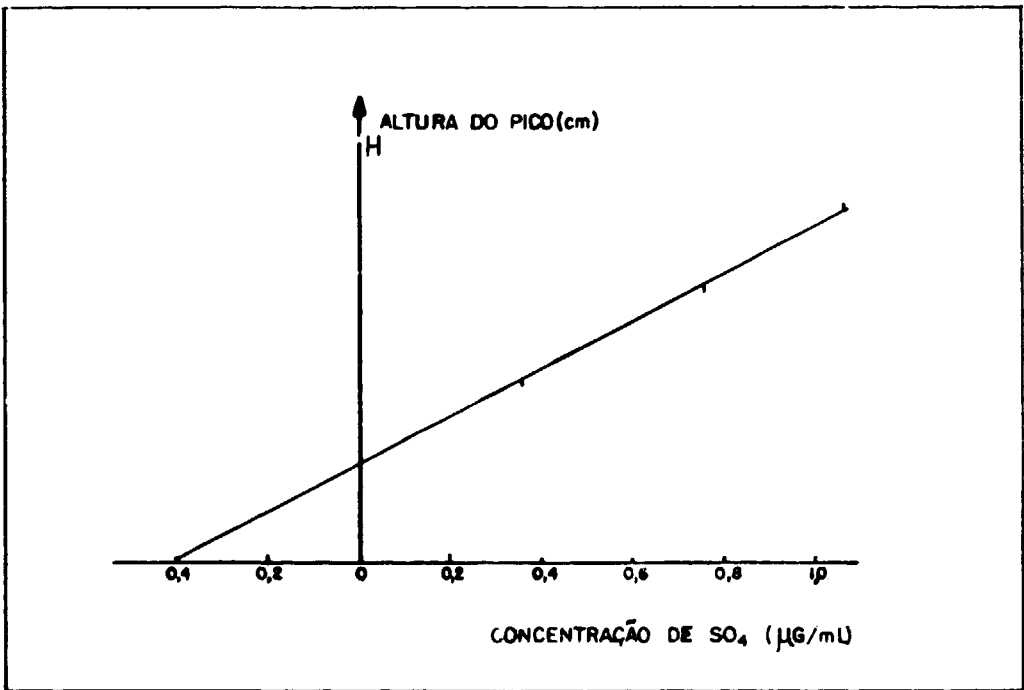


FIGURA 2 : Curva de adição padrão para sulfato em ácido bórico por cromatografia de íons.
Condições : Detector - Escala : 3µMHO
Sensibilidade do registrador : 1 V

Tabela 2 : Determinação de íons em ácido bórico por cromatografia de íons

Amostra	Porcentagem em peso (%)				
	NO_3^-	$\text{SO}_4^{=}$	F^-	Na^+	PO_4^{3-}
R.S/adição*	0,0032	0,0116	n.d.	0,0066	0,0004
C/adição	0,0028	0,0110	0,001	-	< 0,0003
C.S/adição	0,0020	0,0442	n.d.	0,0240	0,00037
C/adição	0,0030	0,0559	0,0008	-	< 0,0003
Q-1.S/adição	0,0020	0,0062	n.d.	0,0120	< 0,0003
C/adição	0,0073	0,0130	0,001	-	< 0,0003
Q-2.S/adição	0,0022	0,0660	n.d.	0,0097	< 0,0003
C/adição	0,0020	0,0500	0,001	-	< 0,0003
F.S/adição	0,0020	0,0070	n.d.	0,0013	< 0,0003
C/adição	0,0028	0,0100	0,002	-	< 0,0003

* S/adição - sem adição de padrão

C/adição - com adição de padrão

Tabela 3 : Determinação de fluoreto em ácido bórico por eletrodo seletivo.

Amostra	Fluoreto		
	adicionado ($\mu\text{g/mL}$)	encontrado ($\mu\text{g/mL}$)	Teor $\text{F}^- \text{H}_3\text{BO}_3$ (%)
R	0,4	0,42	0,0002
C	-	0,15	0,0007
C	0,4	0,36	< 0,0002
Q-1	-	0,13	0,0006
Q-1	0,4	0,39	< 0,0002
Q-2	-	0,13	0,0006
Q-2	0,4	0,39	< 0,0002
F	-	n.d.	< 0,0002
F	0,4	0,39	< 0,0002

Discussão :

Escolheram-se duas técnicas aqui discutidas pela sua simplicidade e conveniência na determinação de íons em ácido bórico. Para a determinação por cromatografia de íons basta uma simples diluição do ácido bórico em água destilada e a injeção de uma alíquota no cromatógrafo. Para a determinação de fluoreto, cloreto e sódio por eletrodo sensível, basta apenas o uso de uma alíquota tamponada apropriadamente, seguida da medida.

Sulfato

A maioria das amostras apresentou alto teor em sulfato, com exceção de uma adquirida no comércio local. Neste caso confirmou-se a determinação de sulfato por um método convencional⁽²⁾, segundo o procedimento já descrito na parte experimental.

Fluoreto e Cloreto

A determinação de fluoreto e cloreto por cromatografia de íons pode ser prejudicada por dois fatores : a) a concentração de fluoreto sendo muito baixa tem-se a interferência do "dip", influenciando a medida da altura do pico do F^- .

b) Para a determinação de cloreto tem-se, algumas vezes, a interferência do pico do ácido, o qual apresenta tempo de retenção muito próximo ao do cloreto. Neste caso recomenda-se o uso de eluentes bem mais fracos do que o usado neste trabalho. Pode-se então pensar na determinação do cloreto e fluoreto por eletrodo sensível a íons.

Na determinação de cloreto por eletrodo sensível, além deste não ser suficientemente sensível, encontrou-se uma diminuição na concentração real de cloreto. Verificou-se este fato pela adição de padrão de cloreto, encontrando-se recuperação menor do que a esperada. Este fato recomenda um estudo mais pormenorizado para a determinação de cloreto em ácido bórico por eletrodo sensível a íons.

Para eliminar a interferência da matriz na determinação de cloreto iniciou-se um estudo de separação do cloreto por destilação do cloro total da amostra. O método consiste na redução dos cloratos e na liberação de cloro por tratamento com sulfato ferroso em solução de ácido sulfúrico concentrado e permanganato de potássio. O gás cloro é arrastado por uma corrente de nitrogênio e recolhido ou em solução de iodeto de potássio ou em solução de carbonato bicarbonato de sódio e analisado, respectivamente, por titulação com tiosulfato de sódio ou injetado no cromatográfico de íons (6).

Referências Bibliográficas :

1. WESTINGHOUSE Corporate Standards. Nov. 20, 1973. Rev. F., PD Sep. 52205 AP, Federal Code Identification nº 79500.
2. DOBREVSKY, I. & SEIKOVA, J. Sorption and desorption of boric acid with strong basic anion exchangers. In: Water treatment, water chemistry and corrosion in power and nuclear power stations, 2nd national conference on..., held in Varna, Bulgaria, May 11-13, 1971.

3. SODIUM chlorate. In: MERCK standards. Darmstadt, E.Merck, 1972. p.754
4. PIRES, M.A.F.; BRANDÃO FILHO, D.; ABRÃO, A. Separação de halogênios dos compostos de urânio por pirohidrolise e sua determinação por cromatografia de íons. São Paulo, IPEN/CNEN, julho 1987. (IPEN-Publ.109). (Trabalho apresentado no 16º Congresso Latino Americano de Química, Rio de Janeiro 14 - 20 outubro, 1984).
5. PIRES, M.A.F.; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A. Separação de nitrato em compostos de urânio por troca iônica e sua determinação espectrofotométrica e por cromatografia de íons. São Paulo, IPEN / CNEN, nov. 1981. (IPEN-Publ. 90) Trabalho apresentado no 13º Congresso Brasileiro de Química de 10 - 15 outubro, Blumenau, S.C., 1982).
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical, mass spectrometric, spectrochemical, nuclear and radiochemical analysis of uranium hexafluoride. Feb.1978. (ASTM-c-761). 1980 Annual book of ASTM Standards, part 45: Nuclear standards. p. 457.