

808612625

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE Na, K, Li EM COMPOSTOS DE  
URÂNIO

Susy Frey Sabaco e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 75

SETEMBRO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101 - 3084

PUBLICAÇÃO IPEN 75

SETEMBRO/1985

**DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE Na, K, Li  
EM COMPOSTOS DE URÂNIO**

Susy Frey Sabato e Antonio Roberto Lordello

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

LITHIUM  
PHOTOMETRY  
POTASSIUM  
SODIUM  
SOLVENT EXTRACTION  
TBP  
URANIUM COMPOUNDS

# DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE Na, K, Li EM COMPOSTOS DE URÂNIO

Susy Frey Sabato e Antonio Roberto Lordello

## RESUMO

Desenvolveu-se um método para determinação de Na, K e Li em compostos de urânio por fotometria de chama. O urânio é separado por extração com TBP em meio clorídrico. A fase aquosa contendo os elementos de interesse é analisada no fotômetro de chama. Para avaliar a quantidade de urânio remanescente, a fase aquosa foi analisada por Espectrometria de Emissão com Plasma (ICP). A concentração de urânio é da ordem de 20 µg/ml e um estudo de interferência mostrou que esse valor não modifica as medidas fotométricas. O elemento Na sofre alguma contaminação por parte dos reagentes. Essa concentração residual é devidamente corrigida no cálculo dos resultados. O desvio padrão relativo é da ordem de 10% para os elementos considerados. Os erros relativos variam com o teor do elemento e se situam entre 1 e 24% para o Na, entre 0 e 12% para o K e entre 0 e 33% para o Li.

## FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF Na, K AND LI IN URANIUM COMPOUNDS

### ABSTRACT

A flame photometric method for the determination of Na, K and Li in uranium compounds is described. The uranium is separated by solvent extraction from hydrochloric acid medium with tri n-butyl phosphate.

Amounts of uranium in order of 20 µg/ml don't cause any interference in the photometric results.

The element Na presents a residual concentration due to the contamination of the reagents.

The relative standard deviation is about 10% for the three elements. The relative error varies with the concentration of the element and it is between 1 and 24% for Na, between 0 and 12% for K and between 0 and 33% for Li.

### I - INTRODUÇÃO

A principal linha de trabalho do Laboratório de Espectrografia de Emissão do IPEN/CNEN/SP, tem sido a caracterização analítica de compostos de urânio em diversas etapas do ciclo do combustível nuclear. Rotineiramente, as impurezas são determinadas por técnicas de análise espectrográfica<sup>(1)</sup>. Com a necessidade de se analisar outros elementos, métodos alternativos estão sendo estudados, principalmente os que utilizam a Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma (ICP-AES) e a Fotometria de Chama.

Os materiais utilizados em energia nuclear seguem certas especificações de pureza<sup>(1,2)</sup>. Neste trabalho, descreve-se um método para a determinação das impurezas Na, K e Li em compostos de urânio por fotometria de chama.

Diversos trabalhos<sup>(5,6,8,9,11)</sup> apresentam métodos para a determinação dos metais alcalinos em urânio por fotometria de chama, diretamente na solução, sem separação prévia do urânio. Neste tipo de análise é necessário tomar diversos cuidados com a contaminação do ambiente. Além disso, deve-se adotar um método de correção da interferência que o espectro do urânio ocasiona nas medidas.

Albinati<sup>(1)</sup> separa o urânio por extrações com eter e analisa os metais alcalinos e os alcalinos terrosos. Wang Chin<sup>(10)</sup> separa o urânio por coluna de troca iônica e analisa os elementos de interesse no eluido.

Visando uma continuidade deste trabalho, com a determinação de terras raras na mesma amostra de Urânio, optou-se pela separação prévia do urânio por extração com fosfato de tri n-butila (TBP) em meio clorídrico. Atwell<sup>(3)</sup>, no estudo de separação do urânio das terras raras, concluiu que o meio clorídrico é mais eficiente que o meio nítrico. Os resultados obtidos por Bark<sup>(3)</sup> endossam a escolha desse sistema para a separação entre o urânio e os alcalinos.

## II – PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamento

Utilizou-se o fotômetro de chama Micronal modelo B262, operado à pressão 0,8 bar e com gás propano-butano.

### Calibração

As soluções de referência utilizadas na calibração foram preparadas por diluição de uma solução concentrada contendo Na e K, nas concentrações 30 mg e 1,5 mg/ml respectivamente, e de outra, contendo Li na concentração 1 mg/ml, de maneira a se obter a seguinte bateria de soluções:

Na	K	Li
( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )
30	1,5	1,0
24	1,2	0,5
18	0,9	0,2
15	0,75	
12	0,6	
9	0,45	
6	0,3	
3	0,15	

### Preparação da Amostra

Pesam-se 10 g de urânio metálico ou 11,79 g de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ou 11,34 g de  $\text{UO}_2$  e dissolvem-se com um mínimo de ácido nítrico concentrado (*p.a.*, Merck) numa cápsula de platina. Anota-se o volume de ácido gasto. Seca-se e calcina-se a  $400^\circ\text{C}$  por 1 (uma) hora.

Quando a amostra a ser analisada, estiver na forma de nitrato de urânio, evapora-se até a secura e calcina-se a  $400^{\circ}\text{C}$ , por 1 (uma) hora. Pesam-se 12,02 g de  $\text{UO}_3$  e procede-se à dissolução desse material.

Dissolve-se o  $\text{UO}_3$  formado com 30 ml de ácido clorídrico concentrado (*p.a.*, Baker) e transfere-se para um funil de separação utilizando o próprio ácido, sem adição de água.

#### Extração do Urânio com TBP

São feitas três extrações com TBP comercial. Na primeira, utilizam-se 50 ml de TBP e nas demais, apenas 30 ml. Na primeira extração, a fase orgânica fica embaixo devido à grande quantidade de urânio extraída. Na extração seguinte há inversão de fases.

A fase aquosa, após a separação é filtrada com lã de vidro para eliminar algumas gotículas restantes de fase orgânica. Em seguida, é concentrada a aproximadamente 15 ml e transferida para um balão de 50 ml, completando-se o volume com água bidestilada.

### III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de calibração para os elementos Na (*faixa de concentração: 0 a 9  $\mu\text{g/ml}$* ), K (*faixa de concentração: 0 a 1,5  $\mu\text{g/ml}$* ) e Li (*faixa de concentração: 0 a 1,0  $\mu\text{g/ml}$* ) são retas com coeficiente angular unitário. Quando se utiliza uma faixa de concentração mais abrangente para o elemento Na (*0 a 30  $\mu\text{g/ml}$* ), o gráfico resultante apresenta um desvio, sendo necessária a utilização da curva de calibração nesse caso.

Para calcular a exatidão do método proposto, não se dispunha de amostras de referência, com teores certificados para os elementos Na, K e Li. Nesse caso, utilizou-se uma amostra de urânio ( $\text{UO}_2$ ) previamente purificada por meio de resina aniônica (*Dowex 1 - x10 (90 - 100 mesh)*); à qual foram adicionadas quantidades conhecidas daqueles elementos. A Tabela I mostra os resultados obtidos, bem como os teores residuais após essa purificação prévia.

Tabela I

Determinação de Quantidades Adicionadas de Na, K e Li em Urânio Purificado  
Previamente por meio de Resina Aniônica

ELEMENTO	TEOR ADICIONADO ( $\mu\text{g/gU}$ )	VALOR MEDIDO ( $\mu\text{g/gU}$ )	TEOR RESIDUAL ( $\mu\text{g/gU}$ )	VALOR CORRIGIDO ( $\mu\text{g/gU}$ )	ERRO RELATIVO %
Na	900	797,5	30,5	767	14,8
	225	266,3	30,5	235,8	4,8
	45	64,75	30,5	34,25	23,9
K	495	450	2	448	9,5
	111,25	112,5	2	110,5	0,7
	9,75	11	2	9	7,7
Li	200	200	0	200	0
	50	50	0	50	0
	1,5	1,5	0	1,5	0

A Tabela II, de modo semelhante à Tabela I, apresenta os resultados obtidos para os elementos Na, K e Li adicionados em amostras de  $UO_2$  de pureza nuclear (*de procedência Belga*) fornecida pelo Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN/CNEN/SP. Os teores residuais foram analisados numa amostra sem adição das impurezas e coincidem com a contaminação introduzida pelos ácidos empregados (*ver cálculo da contaminação*).

Tabela II

Determinação de Quantidades Adicionadas de Na, K e Li em Urânio Nuclearmente Puro ( $UO_2$  de Procedência Belga)

ELEMENTO	TEOR ADICIONADO ( $\mu\text{g/gU}$ )	VALOR MEDIDO ( $\mu\text{g/gU}$ )	TEOR RESIDUAL ( $\mu\text{g/gU}$ )	VALOR CORRIGIDO ( $\mu\text{g/gU}$ )	ERRO RELATIVO (%)
Na	9	18,5	8,5	10	11,1
K	1,45	3,5	1,9	1,6	10,3
Li	2	1,5	0	1,5	25

A Tabela III apresenta os resultados obtidos para os elementos Na, K e Li adicionados em 06 (seis) amostras de urânio nuclearmente puro ( $UO_2$  de procedência Belga). Os desvios padrões relativos das medidas são inferiores a 10%. A contaminação introduzida pelos ácidos é menor que no caso anterior (*Tabela II*) devido a alguns cuidados adicionais. Ela foi avaliada pela análise de soluções diluídas (1:10) dos ácidos empregados. Como as quantidades de ácidos empregadas na análise são conhecidas, pode-se calcular o teor da contaminação introduzida.

Durante o desenvolvimento do método, analisou-se uma fase aquosa por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (*ICP-AES*) a fim de avaliar a concentração de urânio remanescente. A concentração de urânio medida foi 19,6  $\mu\text{g/ml}$ . Estudou-se, então, uma possível interferência do urânio na determinação dos elementos Na, K e Li. Para esse fim, sintetizaram-se duas soluções desses elementos com concentrações conhecidas. A Tabela IV mostra a composição dessas soluções e os resultados obtidos pelo fotômetro de chama.

O TBP empregado na análise é o do tipo comercial. Para comparação, empregou-se o TBP pró-síntese (*Riedel*) e verificou-se que os resultados não sofrem alteração.

Antes da análise, o TBP deve ser lavado com carbonato de amônio (2 g/l) e, depois, com água bidestilada diversas vezes. Se em alguma etapa de lavagem com água, houver emulsão entre as fases, adicionar uma ou duas gotas de ácido clorídrico concentrado e continuar o procedimento. A última água de lavagem do TBP, quando analisada no fotômetro, não apresenta contaminação dos elementos em estudo.

#### IV – CONCLUSÃO

O método desenvolvido aplica-se à determinação de Na, K e Li em compostos de urânio. Os erros relativos variam aleatoriamente com o teor do elemento e se situam entre 5 a 24% para o Na, entre 0,7 e 12% para o K e entre 0 e 33% para o Li.

Tabela III

Determinação de Quantidades Adicionadas de Na, K e Li em Seis Amostras de Urânio Nuclearmente Puro (UO<sub>2</sub> de Procedência Belga), Precisão do Método

ELEMENTO	NÚMERO DE DETERMINAÇÕES	TEOR ADICIONADO ( µg/gU )	MÉDIA DOS VALORES MEDIDOS ( µg/gU )	TEOR RESIDUAL ( µg/gU )	VALOR CORRIGIDO ( µg/gU )	ERRO RELATIVO ( % )	DESVIO PADRÃO RELATIVO ( % )
Na	6	19,5	21	3,1	17,9	8,2	9,3
K	6	3,975	3,5	0	3,5	12,1	9,0
Li	6	3	2	0	2	33,3	0

Tabela IV

## Estudo de Interferência do Urânio

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO NOMINAL				VALOR MEDIDO	
	Solução Nº 1		Solução Nº 2		Solução Nº 1	Solução Nº 2
	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/gU}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/gU}$ )	( $\mu\text{g/gU}$ )	( $\mu\text{g/gU}$ )
Na	3	15	3	15	15	15
K	0,35	1,75	0,35	1,75	2,0	2,0
Li	0,4	2,0	0,4	2,0	2,0	2,0
U	30	—	—	—	—	—

O limite de detecção é 0,05  $\mu\text{g/gU}$  para o K e para o Li. O limite de detecção do Na está condicionado ao teor de contaminação introduzida pelos ácidos, mas, de modo geral, é inferior a 5  $\mu\text{g/gU}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBINATI, J. F. P. & CAPACCIOLI, J. H. Estimation of alkalis and alkaline earths in U. *An. Assoc. Quim. Argentina*, 42:115-31, 1954.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Standard specification for nuclear grade sinterable uranium dioxide powder*. June 1979. (ASTM C753-78) In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p. 406-8.
3. ATWELL, M. G.; PEPPER, C. E.; STUKENBROEKER, G. L. The determination of individual rare earths in product uranium. In: ANALYTICAL chemistry nuclear technology specific applications of diverse methods of chemical analysis: 2nd conference held in Gatlinburg Tnn., September 29 October 1, 1958. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Laboratory, 1959. Pt.1, p.243-52. (TID-7568).
4. BARK, L. S.; DUNCAN, G.; GRAHAM, R. J. T. The reversed-phase thin - layer chromatography of metal ions with tributyl phosphate. *The Analyst*, 92:347-57, 1967.
5. ELLIS, W. G. & BROWN, E. A. Direct flame photometric method for the determination of microquantities of alkali metals in concentrated solutions of uranyl nitrate. In: ANALYTICAL Chemistry in nuclear reactor technology: specific applications of diverse methods of chemical analysis: 2nd conference held in Gatlinburg, Tnn. September 29, October 1, 1958. Oak Ridge National Laboratory Apr. 1959. Pt.1, p.205-12. (TID-7568).
6. FERGASON, L. A. The flame photometric determination of Na and Ca in uranium ore concentrates. In: ANALYTICAL Chemistry in nuclear reactor technology: specific applications of diverse methods of chemical analysis, 2nd conference held in Gatlinburg Tnn. September 29, October 1, 1958. Oak Ridge Tnn, Oak Ridge National Laboratory, Apr. 1959. Pt.1, p.197-204. (TID-7568).
7. GOMES, R. P.; LORDELLO, A. R.; ABRÃO, A. *Estudo de eficiência de AgCl, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF, LiF e SrF<sub>2</sub> como carregadores espectrográficos na análise quantitativa de 18 elementos microconstituintes em urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA-Pub-467).

8. JUDD, W. C. & PEPKOWITZ, L. P. Flame photometric determination of Na in  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  solutions. *Anal. Chem.*, 26:432, 1954.
9. KRAMER, H. & PINTO, L. J. *Flame photometric determination of sodium in uranium ores. Semi annual progress report for the period july 1957 throug December 1957.* New Brunswick, USAEC, 1958. (NBL-143).
10. WANG, C.; HUANG, T.; TSUNG, L.; HSU, C. T. Studies on the microdetermination of Li in U by flame photometry. *Yan Tzy Weng*, 2:109-16, 1965.
11. ZHURAVLEV, G. I. & GRAVILOVA, J. A. Determination of Na, K and Ca in U and its compounds by a flame photometric method. *Zh. Anal. Khim.*, 19:54-8, 1964.