DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO EM ROCHAS E ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

NELSON NEPOMUCENO

Orientador : DR. HENRIQUE BERGAMIN FILHO

**Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre
em Agronomia - Área de Concentração: "Energia
Nuclear na Agricultura".**

**P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Dezembro - 1982**

A minha esposa, Grácia Maria,
e a meus filhos, Fernanda ,
Nelson e Fernando,
D E D I C O.

A Elias A.G. Zagatto,
Ubiratan Pereira Jardim e
Jefferson Mortatti, pela
dedicação constante e
amiga,
O F E R E Ç O.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho, pela orientação;
- Ao MS. Francisco José Krug, Chefe da Divisão de Ciências Básicas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), pela inestimável ajuda recebida;
- Aos professores Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto e Dr. Antonio Otávio Jacintho pelo apoio irrestrito em todas as etapas do presente trabalho;
- Aos colegas Boaventura Freire dos Reis, Maria Fernanda R. Giné, Virgílio Franco do Nascimento Filho, Luiz Carlos Ruiz Pessenda, Jefferson Mortatti, Elisabete De Nadei Fernandes e Nunzio Di Gregorio pelas sugestões e discussões durante o desenvolvimento experimental;
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), pelas facilidades oferecidas para a realização deste trabalho;
- Aos técnicos de laboratório Iolanda Aparecida Rufini, Nelson Della Valle Filho, Ubiratan Pereira Jardim e Waldemir Aparecido Fernandes de Barros, pela constante colaboração e amizade;
- À Sra. Neusa Maria Costa Pereira, da Divisão de Ensino e Extensão do CENA, pelo encaminhamento e orientação;
- À Srta. Alzira Ferraz pela datilografia dos originais deste trabalho e pela paciência e amizade sempre demonstradas;
- Ao colega Oscar Bahia Filho, pela confecção dos desenhos;
- A todos os funcionários do CENA, pela convivência amigável e prestimosa e a todas as pessoas que de uma ou de outra forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Í N D I C E

	Página
RESUMO	vi
SUMMARY	vii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Determinação de urânio	04
2.2. Automatização de análises	09
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1. Instrumentos e acessórios	16
3.2. Reagentes, padrões e amostras	17
3.2.1. Reagentes	17
3.2.2. Padrões	18
3.2.3. Amostras	19
3.3. Métodos	20
3.3.1. Considerações gerais	20
3.3.2. Dibenzoilmetano e sua reação com o íon uranila . .	21
3.3.3. Método automático de análise por injeção em fluxo .	23
3.3.4. Projeto do sistema de injeção em fluxo para análise de urânio	26
3.3.5. Definição do comprimento de onda	28
3.3.6. Efeito do volume injetado de amostras	28
3.3.7. Influência da concentração de dibenzoilmetano . . .	29
3.3.8. Efeito da acidez	29
3.3.9. Efeito do comprimento da bobina de mistura	30
3.3.10. Efeito dos íons interferentes	30

3.3.11. Características analíticas	34
3.3.11.1. Exatidão	34
3.3.11.2. Precisão	34
3.3.11.3. Velocidade analítica e consumo de reagentes .	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Definição do comprimento de onda	37
4.2. Efeito do volume injetado de amostra	39
4.3. Influência de concentração de dibenzoilmetano	41
4.4. Efeito da acidez da amostra	43
4.5. Efeito do comprimento de bobina de mistura	43
4.6. Efeito dos íons interferentes	45
4.7. Características analíticas	45
4.7.1. Exatidão	45
4.7.2. Precisão	49
4.7.3. Velocidade analítica e consumo de reagentes	50
5. CONCLUSÕES	51
6. LITERATURA	53

LISTA DAS TABELAS

<i>Tabela</i>		<i>Página</i>
1	Tolerância aos diversos íons. Concentrações máximas permitidas	31
2	Padrões de urânio, contendo os íons interferentes	33
3	Interferência, dos diversos íons, na determinação do urânio. "Performance" do EDTA como mascarante	46
4	Comparação dos resultados obtidos, na determinação de urânio nas amostras certificadas da AIEA	47
5	Teste de recuperação com adição controlada	48

LISTA DE FIGURAS

.v.

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
1 Diagrama de blocos de um sistema de análise por injeção	23
2 Injetor de amostras com duas Seções de Comutação	25
3 Diagrama de fluxo do sistema projetado para análise de urânio ...	27
4 Diagrama de fluxos para estudo dos íons interferentes	32
5 Diagrama de fluxos utilizado para a determinação de urânio em ro- chas e águas naturais	35
6 Curvas de absorção	38
7 Efeito do volume de amostras injetado no sistema de fluxo, propos- to para a determinação de urânio	40
8 Efeito de concentração de dibenzoilmetano	42
9 Efeito do comprimento da bobina de mistura	44
10 Resultados de determinação de urânio em águas naturais e minérios pelo método do dbm em fluxo	49

Determinação espectrofotométrica de urânio em rochas e águas naturais empregando sistema de injeção em fluxo.

Nelson Nepomuceno

Orientador: *Henrique Bergamin Filho*

RESUMO

Desenvolveu-se um método para a determinação de urânio, em rochas e águas naturais, através da reação com dibenzoilmetano, em fase única, empregando-se um sistema analítico de injeção em fluxo.

Foram estudados inicialmente, os fatores que incidiam diretamente sobre a sensibilidade do método proposto, como as concentrações dos reagentes, volumes injetados de amostras, interferentes e melhores condições de acidez para otimização da determinação.

Com o sistema de fluxo estabelecido, conseguiu-se uma velocidade analítica de 80 determinações por hora, na faixa de 0,25 a 10 ppm de U. Foi conseguida uma recuperação de 99,93% em análises de amostras reais. Precisão de 97,92%, para medidas de amostras com 4,0 ppm de U, pode ser conseguida.

O sistema empregado e detalhes de consumo de reagentes, mas caramente, utilização de material certificado como referência, necessidade de separação prévia para amostras contendo ferro, foram discutidos.

Spectrofotometric determination of uranium in rocks and natural waters by flow injection analysis.

Nelson Nepomuceno

Adviser: *Henrique Bergamin Filho*

SUMMARY

A flow injection procedure for the determination of uranium in rocks and natural waters using reaction with dibenzoilmethane in single phase has been developed.

Main sensitivity factors, such as reagent concentrations, sample injected volume, interfering ions and acidity conditions were investigated.

The proposed system is characterized by a sampling rate of 80 measurements per hour, in the 0.25 - 10 ppm U range. Recovery of 99.93% in the analysis of real sample was assessed, typical precision of 97.92% for the measurement of a 4.0 ppm U sample was calculated after ten measurements.

Systems design and details of reagent consumption, masking, utilization of certified reference materials needed for iron separation prior to sample injection etc., are discussed.

1. INTRODUÇÃO

Grande parte das pesquisas sobre energia atômica foi dirigida para as reações nucleares do urânio. Por isso este elemento tornou-se um dos mais pesquisados e extraídos. A fissão nuclear de 0,500 kg de urânio produz energia térmica equivalente a 5.900 barris de petróleo (SKINER, 1970). Deste modo, mesmo reservas moderadas desse elemento, constituem um imenso recurso energético.

O urânio é um elemento geoquimicamente escasso, mas pelo fato de ser usado como combustível de alto poder energético, sua prospecção e extração tornaram-se comercialmente atraentes. Devido à sua grande importância estratégica no mundo atual e o crescente consumo, as reservas conhecidas de seus minérios esgotar-se-ão em pouco tempo. Torna-se, pois, vital a tentativa de se localizar novas jazidas.

A distribuição do urânio na crosta terrestre é função dos números de oxidação mais comuns que pode assumir: +4 e +6. Em rochas ígneas silicatadas, pegmatitas e veios hidrotermiais de origem magmática, o urânio é encontrado com uraninita, apresentando número de oxidação +4. Oxida facilmente para U^{+6} em condições superficiais, após combinação com oxigênio, formando o íon complexo uranila $(UO_2)^{+2}$ que posteriormente origina outros compostos, como carbonato de uranila, bastante solúvel, o que

facilita a movimentação do elemento em águas superficiais. Em presença de matéria orgânica, agente redutor, volta para o estado de menor oxidação, $+4$, menos solúvel, podendo originar compostos orgânicos, ricos em urânio, sedimentos. Em outros casos, pode substituir outros elementos em determinados minerais. Isto é comum na apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$, que apresenta U^{+4} substituindo átomos de cálcio (SKINNER, 1970). Assim, pela análise de águas e solos, parece ser possível a localização do minério.

Muitos métodos foram desenvolvidos, nos últimos trinta anos, para determinação do elemento urânio. Destacaram-se os métodos espectrofotométricos, espectrográficos, fluorimétricos, polarográficos, análise por ativação com neutrons epitérmicos, análise por contagem de neutrons retardados de fissão, entre outros. Entretanto, os métodos espectrofotométricos foram os mais explorados, devido:

a) grande número de reagentes orgânicos formarem complexos coloridos de alta absorvidade molar com urânio, particularmente na forma de íon uranila;

b) serem métodos de determinação que evoluindo em sistemas líquidos, facilita a análise de águas naturais e soluções;

c) requererem aparelhos mais comuns em laboratórios de Química Analítica, como colorímetros e espectrofotômetros.

A Universidade Técnica da Dinamarca e o Centro de Energia Nuclear na Agricultura vem desenvolvendo, a partir de 1975, métodos de análise baseados na injeção das amostras em fluxo, "FIA" do inglês "Flow Injection Analysis" (RUZICKA e HANSEN, 1975). Um grande número de trabalhos foram publicados nesses últimos sete anos, em diversos países, demonstrando todos que essa nova metodologia tem gerado métodos analíticos de alta precisão,

sensibilidade, exatidão, baixo custo e alta velocidade de análise.

Desta maneira, desenvolveu-se um método espectrofotométrico, para análise de urânio em rochas, minérios e águas naturais através do sistema FIA.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A presente revisão foi dividida em duas partes distintas , as quais enfocam métodos de determinação de urânio e automatização de análises.

2.1. Determinação de urânio

YOE et alii (1953) investigaram a reação do dibenzoilmetano (dbm) com urânio (VI) para o desenvolvimento de um método colorimétrico para sua determinação. Estabeleceram que o complexo formado instantaneamente, apresentava máxima absorbância a 395 nm, e que a faixa ideal de pH encontrava-se entre 6,5 e 8,5. O método seguia a lei de Beer apresentando uma sensibilidade de 0,05 ppm de urânio. Estabeleceram a tolerância dos complexos coloridos formados com diversos íons bem como, a separação do urânio, dos interferentes, com éter.

ADANS e MAECK (1954) desenvolveram um sistema de operação e manipulação para análise de espécies geológicas contendo menos de 10 ppm de urânio. Métodos de decomposição da amostra e procedimentos de extração por solventes visando separação do urânio de interferentes foram investigados. O método fluorimétrico foi estudado e comparado com o mé-

todo colorimétrico de *YOE (1953)*. Em geral, amostras apresentando menos que 10 ppm de urânio eram analisadas fluorimetricamente e mais que 10ppm colorimetricamente.

GUEST e ZIMMERMAN (1955) descreveram o método para de terminação de urânio em materiais com alta concentração. O urânio era separado dos interferentes por meio de extração com acetato de etila , usando nitrato de alumínio como agente salino. Após o urânio ter sido separado de acetato de etila, a determinação colorimétrica se fez pelo método do hidróxido de sódio-peróxido de hidrogênio.

BLANQUET (1957) descreveu o método de dosagem colorimétrica de urânio com dibenzoilmetano. O complexo era formado em meio aquoso contendo piridina, em presença de EDTA e ácido tartárico. A absorbância era medida a 415 nm. O método envolveu somente uma filtração, sendo usado na presença de várias impurezas, tais como, W, V, Ce, Th, F e P. O método descrito tem sido aplicado com resultados satisfatórios na análise de pechblenda, anturcita, torianita, columbita, urano- torianita, tanta lita e carnotita, contendo de 0,05 a 25% de urânio. Uma sensibilidade de 0,005% foi reportada.

TACHER e BARKER (1957) estudaram a determinação fluorimétrica de urânio e desenvolveram um procedimento aplicável a análises de águas .

FRANCOIS (1958) separou o íon uranila dos interferentes por extração com solventes a partir de solução de nitrato de alumínio , usando fosfato de tributila em iso-octano. A cor era desenvolvida pela introdução de solução de dibenzoilmetano em piridina, na alíquota de extra

to, em solução de água acetona. A absorbância do complexo resultante, urânio-dbm, era medida a 410 nm. Cátions comuns, excetuando Th, em concentração superior a dez vezes a do ion uranila, não interferiam. A velocidade de análise era comparável ao processo fluorimétrico.

HORTON e WHITE (1958) descreveram um método rápido e simples para determinação de urânio em soluções aquosas. O urânio (VI) era extraído por solução 0,1 M de óxido de tri-n-octil fosfina em ciclohexano, a partir de solução de ácido nítrico. A cor amarela era formada em aliquota de extrato orgânico pela adição de dibenzoilmetano e piridina em álcool etílico. O efeito de interferentes foi reduzido por medida de absorbância a 416 nm. A faixa de determinação do método foi de 20 a 3000 ppm de urânio na solução original e o desvio padrão relativo ao redor de 2%.

CHENG (1958) relatou um reativo novo, sensível e seletivo para urânio. Esse reativo, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), reagia com muitos metais polivalentes, formando complexos intensamente coloridos. Entretanto, na presença de fortes agentes complexantes, como EDTA e cianeto, reagia somente com urânio, formando em solução amoniacal um precipitado vermelho escuro finamente dividido. O complexo podia ser extraído com dicloro benzeno e após centrifugação, a absorbância era lida a 570 nm. A cor era estável e a lei de Beer era obedecida numa faixa de 0,1 a $5 \cdot 10^{-4}$ milimoles de urânio em 10 ml de solvente. A absorvidade molar do complexo formado era $2,3 \cdot 10^4$. Baixas concentrações de urânio puderam ser determinados na presença de muitos metais, sem separação prévia.

MAECK et alii (1959) descreveram dois métodos espectrofotométricos para urânio: para níveis em mg/ml o urânio era separado

como trinitrato de tetrapropilamônio de uranila e a absorvância era medida, após separação da fase orgânica, a 425 nm; para níveis em $\mu\text{g/ml}$ (ppm) adicionando dibenzoilmetano em álcool etílico-piridina, separando a fase orgânica e lendo a absorvância do quelato a 415 nm. O limite de detecção para método era de 0,8 ppm, quando se usava o dibenzoilmetano.

POLLARD et alii (1959) investigaram o reativo 4-(2-piridilazo) - resorcinol (PAR), altamente sensível, solúvel em água, para determinação colorimétrica de cobalto, chumbo e urânio. Na determinação quantitativa do urânio, a solução levemente alcalina do reativo(500 $\mu\text{g/ml}$) adicionada às amostras, tamponizadas a pH 8.0, produzia imediatamente uma cor vermelha. As absorvâncias dessas soluções foram medidas a 530 nm e a sensibilidade era de 0,160 unidades de absorvância por $\mu\text{gU/ml}$ na faixa de 0,0 - 6,0 $\mu\text{gU/ml}$.

SANDELL (1959) descreveu o uso do reativo dibenzoilmetano na determinação de urânio a pH 6,5 - 8,5 em meio hidroalcoólico contendo piridina. Apresentava como principal vantagem, sua sensibilidade, e como desvantagem, interferência de ferro, cobre, vanádio e molibdênio.

SEIN et alii (1959) desenvolveram um método de separação por troca iônica. O urânio, complexado com dibenzoilmetano em álcool 80%, v/v, era determinado colorimetricamente a 400 nm. Esse método tem sido aplicado rotineiramente a um grande número de amostras com baixas concentrações de urânio.

HOLCOMB e YOE (1960) compararam o método proposto por *FRITZ e JOHNSOM - RICHARD (1959)*, do ácido 3-(2-arsenofenilazo) - 4,5 - dihidróxi - 2,7 naftalenodissulfônico trissódico, arsenazo, com o método

do dibenzoilmetano proposto por *YOE et alii (1953)*. O arsenazo formava instantaneamente um complexo estável de cor azul com íon uranila, tendo absorvância máxima a 590 nm. A relação molar entre o íon uranila e o arsenazo era de 1:1. A lei de Beer era seguida e a sensibilidade era de 0,03 ppm de urânio. Investigaram a tolerância aos diversos íons interferentes, por extração com éter. Compararam a exatidão do novo método do dibenzoilmetano: a sensibilidade do arsenazo era 50% maior que a do dibenzoilmetano. O método foi aplicado para a análise de amostras sintéticas, bem como, a minérios de urânio.

MARCZENKO (1976) descreveu métodos espectrofotométricos para determinação de urânio, usando tiocianato, dibenzoilmetano e arsenazos. Comentou ainda, os principais interferentes, sensibilidade, bem como os intervalos de pH adequados para análise em cada caso.

VASCONCELLOS et alii (1980) fizeram um estudo comparativo entre alguns métodos de determinação de urânio no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Os métodos escolhidos foram análise por ativação com neutrons epitérmicos, análise por contagem de neutrons atrasados e análise espectrofotométrica com dibenzoilmetano. Para o estudo dos três métodos citados, fez-se a análise de minerais padrões da Agência Internacional de Energia Atômica, cujo teor de urânio fora determinado por vários métodos. Os resultados obtidos para a análise de minérios padrões foram, de modo geral, concordantes entre si. O método com melhor precisão e exatidão foi o de contagem de neutrons retardados, com média de 2%, seguida de análise espectrofotométrica, com 3%, e de análise por ativação com neutrons epitérmicos, com precisão e

exatidão médias em torno de 5%.

2.2. Automatização de análises

SKEGGS (1957) estabeleceu o conceito de análise pelo sistema de fluxos de amostras e reagentes segmentados por bolhas de ar. A reação se processava na linha de fluxo até o equilíbrio dinâmico, sendo em geral, neste estágio, efetuada a medição. A partir daí, vários trabalhos foram publicados por autores isolados (*THIERS, COLE e KIRSH, 1967; THIERS, REED e DELANDER, 1971; BEGG, 1972*), relatando as possibilidades de automação de métodos analíticos. Mais recentemente alguns autores (*SNYDER e ADLER, 1976; SNYDER et alii, STOY e CONETTA, 1976; MARGOSHES, 1977; entre outros*) que passaram a constituir o chamado grupo Technicon, tem publicado trabalhos sobre o assunto. O sistema de análise foi patenteado e os equipamentos necessários para o seu procedimento atingiram preços muito elevados, impedindo o uso na maioria dos laboratórios pequenos e médios.

RUZICKA e HANSEN (1975) introduziram um novo conceito sobre automatização em Química Analítica, Este novo conceito baseou-se na injeção de amostras líquidas em fluido contínuo de reagentes. Desenvolveram um sistema para a determinação colorimétrica de fosfato em material de planta predigerido, a uma taxa de 120 determinações por hora. Apresentaram uma análise crítica sobre os sistemas automáticos até então existentes.

RUZICKA e STEWART (1975) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo na determinação de fosfato em plantas, pelo método do azul de molibdênio. Estudaram a influência dos diâmetros internos dos tubos, do comprimento de bobina de reação e do volume de amostra injetado,

STEWART et alii (1976) utilizaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo na determinação de nitrogênio total, em digeridos de plantas, baseada na determinação de amônia pela reação de Berthelot . Pelo uso desta técnica foi conseguida uma velocidade analítica de 110 a 180 amostras por hora, usando-se volumes das amostras tão pequenos quanto 0,3 ml por análise.

RUZICKA et alii (1976) adaptaram, para o sistema de injeção em fluxo contínuo, a determinação de cloreto em amostras de águas pela medida espectrofotométrica do complexo tiocianato férrico. Estudaram os principais parâmetros que influíam no sistema. Foi conseguido, segundo os autores, uma velocidade analítica de ordem de 300 amostras por hora.

STEWART e RUZICKA (1976) desenvolveram um método para a determinação simultânea de nitrogênio e fósforo, em material de planta digerido. A amostra injetada sofria bifurcação, originando assim dois canais analíticos. Através dos métodos colorimétricos do indofenol azul e do fosfomolibdato, realizados independentemente em cada canal, permitia a análise simultânea usando-se duas cubetas de fluxo e um único espectrofotômetro. Uma velocidade analítica de 200 determinações por hora foi conseguida.

HANSEN e RUZICKA (1976) descreveram a determinação de cloreto e fosfato inorgânico em soro de sangue pelo sistema de injeção em fluxo contínuo, aplicando a técnica de diálise e diluição das amostras no próprio sistema. Segundo esses autores, foi desenvolvido um microamostrador automático, conseguindo-se determinar cloreto e fosfato inorgânico , com boa reprodução. Conseguiu-se uma velocidade analítica de 125 amostras

por hora; volumes tão pequenos quanto 60 μl puderam ser injetados para a determinação de cloreto.

RUZICKA e HANSEN (1977) utilizaram o sistema de injeção em fluxo contínuo em medidas potenciométricas. Usando eletrodos iônico-seletivo, realizaram a determinação potenciométrica de nitrato e potássio em amostras de solo. Os sinais eram medidos com potenciômetro provido de registrador e a velocidade analítica foi de 125 amostras por hora com desvio*padrão de 0,8%.

JØRGENSEM et alii (1977) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação colorimétrica de nitrito em águas naturais, no intervalo de 0,02 a 1,00 ppm. Investigaram os efeitos do comprimento de bobina de reação sobre a velocidade analítica e sobre a sensibilidade. Observaram que a absorção referente ao branco tornava-se mais acentuada à medida que aumentava a diferença entre os índices de refração dos padrões e do fluído carregador.

KRUG et alii (1977) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação turbidimétrica de sulfato em águas naturais e em material vegetal pré-digerido. Com esse método era possível alcançar a taxa de 180 determinações por hora, sendo que a reprodutibilidade e a precisão obtidas eram melhores que as obtidas pelo método manual.

BERGAMIN et alii (1978 a) propuseram um dispositivo para amortecer o pulso da injeção da amostra no sistema de fluxo. Com a adoção de tal dispositivo e de um sistema de fluxo com configuração em confluência, a sensibilidade dos métodos para determinação de cloreto (*RUZICKA et alii, 1976*) e nitrato (*JØRGENSEM et alii, 1977*) foram melho-

radas.

BERGAMIN et alii (1978 b) desenvolveram um dispositivo para injeção de amostras no sistema de fluxo, o qual possibilita injetar com precisão e sem alterar o equilíbrio dinâmico do sistema, volumes de amostras no intervalo de 0,010 a 20,00 mL. Com o emprego desse dispositivo e de uma câmara de separação de pequena dimensão, desenvolveram um método para a determinação de molibdênio por extração com solventes, alcançando o limite de 0,05 ppm.

REIS (1978) desenvolveu um método para determinação de alumínio em extrato de solos, material vegetal predigerido e em águas naturais, empregando cianinaeriocromo e metodologia de injeção em fluxo contínuo. Eliminou-se a interferência do íon férrico, durante a residência de amostra no percurso analítico, mascarando-o com ácido ascórbico ou com ácido tioglicólico. Verificou-se os níveis de interferência do fosfato e do fluoreto, e a partir de que níveis são significativos. Empregou-se uma solução tamponizadora, à base de acetato de amônio, para obter-se o pH desejado, antes da medida colorimétrica das amostras.

BERGAMIN et alii (1978 c) descreveram uma nova configuração do sistema de injeção em fluxo contínuo, onde a amostra e o reagente são injetados, nos respectivos fluxos carregadores, no mesmo tempo. A zona da amostra e a de reagentes, confluem, com isso, havendo consumo de reagentes somente na presença da amostra. Este sistema foi denominado confluência de zonas, do inglês "merging zones". Sua eficiência foi comprovada na determinação de fosfato em material vegetal pelo método do azul de molibdênio. O consumo do ácido ascórbico foi reduzido a 9%

em relação ao correspondente a configuração original do sistema de injeção em fluxo contínuo.

RUZICKA e HANSEN (1978) equacionaram o efeito da dispersão da zona da amostra num sistema de análise por injeção em fluxo contínuo. Identificaram os parâmetros que permitem obter maior grau de mistura a amostra-reagente. Estudaram a máxima velocidade entre uma amostra e outra. Fizeram uma revisão dos estudos realizados até a data sobre os efeitos dos diferentes parâmetros na dispersão da amostra.

ZAGATTO et alii (1979a) apresentaram a utilização do "merging zones" na determinação de cálcio, magnésio e potássio em material de plantas por espectrofotometria de absorção e emissão atômica. Foram estudadas as vazões dos fluxos para desenvolver um método de diluição automática das amostras com lantânio, quando fosse necessário. Conseguiram velocidade analítica de 300 determinações por hora, com reprodutividade de 0,5% e consumo de reagentes de 500 µg de lantânio por determinação o qual representa 1% do comumente utilizado.

REIS et alii (1979) empregaram o conceito de "merging zones" para aprimoramento do método espectrofotométrico de alumínio em extratos de plantas e solos, apresentado no ano anterior.

GINÉ et alii (1979) utilizaram o sistema de injeção em fluxo contínuo para determinação colorimétrica de manganês pelo método da formoxima. Fluxos mascarantes dos interferentes foram estudados e o método foi desenvolvido para amostras de águas naturais e extratos de plantas, sendo os resultados comparados com os obtidos por absorção atômica. Conseguiu-se sensibilidade de 0,1 ppm de manganês com boa precisão e

velocidade analítica de 180 amostras por hora.

ZAGATTO *et alii* (1979b) incorporam ao sistema de injeção em fluxo contínuo uma unidade de destilação isotérmica para amônia. Estudaram o efeito dos fluxos, alcalinidade, força iônica, pH do fluxo coletor, concentração de reagentes e volume de amostras. Este método utiliza o princípio de "merging zones" para o reativo de Nessler, empregado na determinação de nitrogênio total em diversos vegetais. A velocidade analítica conseguida foi de 100 amostras por hora, precisão de 3% e consumo de reagentes de 100 μL por amostra.

MEDEIROS (1979) desenvolveu um método para a determinação de molibdênio em material de plantas pré-digerido, através da reação tiocianato-cloreto estanhoso, empregando-se extração com solvente no sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo. A velocidade analítica foi de 60 determinações por hora e limite de sensibilidade obtido por esse método foi de 0,25 ppm. Foram estudados os efeitos da acidez, concentração dos reagentes, camaras de separação, volume de amostra, solvente orgânicos mais adequados e os principais parâmetros que afetam as análises no sistema de fluxo contínuo. A média de recuperação, pelo teste de adição controlada é de 104% e a precisão, da ordem de 1%.

GINÉ (1979) desenvolveu um método analítico para determinação simultânea dos íons nitrato e nitrito em amostras de água e extratos de solos, por injeção em fluxo contínuo, em configuração confluyente e com a utilização das zonas confluentes para economizar reagentes. O sistema foi projetado de forma a obter uma velocidade analítica de 90 amostras por hora, com limite de sensibilidade de 0,02 ppm N-NO_2^- e

consumo de 0,17 mL do reagente complexante por amostra. Foram estudados os parâmetros que afetam a redução, dispersão e complexação. Foram efetuados testes de adição controlada conseguindo-se uma recuperação média de 99% em amostras de água e solos. A precisão foi de 1,8% para nitrato na faixa de 1,0 a 5,0 ppm N-NO_3^- e de 0,9% para nitrito na faixa de 0,1 a 1 ppm N-NO_2^- .

BERGAMIN et alii (1980) incorporaram no sistema de análise por fluxo contínuo, uma coluna de troca iônica como amostradora, em determinação com íon amônio em águas naturais.

ZAGATTO et alii (1980) introduziram uma nova técnica em fluxo contínuo, na determinação de nitrito em águas usando fluxos intermitentes.

REIS et alii (1980) introduziram um método que permitia selecionar pequenas porções, de uma zona de dispersão da amostra, e injetá-la no fluxo carregador.

KRUG et alii (1981) desenvolveram um método para determinação espectrofotométrica de boro, em material vegetal, com azomethine-H, por injeção em fluxo contínuo.

ZAGATTO et alii (1981) determinaram simultaneamente, alumínio e ferro em material vegetal digerido, empregando "merging zones" e reamostragem.

RANGER (1980) publicou um resumo histórico e as principais aplicações técnicas em injeção em fluxo contínuo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instrumentos e acessórios

- Espectrofotômetro Varian, série 634, equipado com cubeta de fluxo marca Hellma, tipo 178 OS passo ótico de 10mm e volume 80μℓ.
- Registrador Radiometer, modelo REC 61, provido de unidade de alta sensibilidade REA 112.
- Bomba peristáltica Technicon, modelo AAII.
- Balança analítica Mettler, modelo A-30.
- Potenciômetro Radiometer, pHM 64.
- Injetor comutador, com um "loop" de amostra, construído em acrílico.
- Tubos Solvatec, de diferentes diâmetros internos, para a bomba peristáltica.
- Tubos de polietileno de diâmetro interno 0,8mm, para a construção do módulo de análise ("manifold").
- Vidraria e outros materiais de uso comum em laboratório.

3.2. Reagentes, padrões e amostras

3.2.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram pró-análise e água destilada-desmineralizada foi sempre usada.

- Dibenzoilmetano
- Ácido nítrico
- Ácido perclórico
- Ácido clorídrico
- Ácido fluorídrico
- Nitrato de uranila hexahidratado
- Ácido etileno diamino tetracético (EDTA) dissódico
- Tris(hidroximetil)aminometano
- Álcool etílico

As soluções foram preparadas conforme se segue:

Solução de dibenzoilmetano 0,1% v/v: foi dissolvido 1,0 grama de dibenzoilmetano em 500 mL de álcool etílico. Transferiu-se para balão de 1000 mL e completou-se, lentamente e sob constante agitação, com água. Esta solução apresenta estabilidade por uma semana.

Solução de etileno diamino tetracetato dissódico (EDTA) a 2% m/v: foram dissolvidos 10,0 gramas do sal dissódico em água, em um copo de 250 mL. Transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se com água e álcool etílico a 50% v/v.

Solução de Tris(hidroximetil)aminometano 1 M: foram dissolvidos 60,57 gramas deste reativo em 500 mL de água. Esta solução é estável.

Solução tampão Tris-ácido clorídrico: volumes convenientes (PERRIN e DEMPSEY, 1974) de Tris 1M e HCl 1M foram misturados para obtenção de tampões de pH 7,0 a pH 9,0 completando-se volumes com solução hidroalcolica a 50% v/v.

Solução tampão acetato de sódio - ácido acético: volumes convenientes (PERRIN e DEMPSEY, 1974) de ácido acético 0,2M e acetato de sódio 0,2M foram misturados para obtenção de tampão pH 5,0, completando-se volume com solução hidroalcolica a 50% v/v.

3.2.2. Padrões

Solução padrão estoque de urânio: foram dissolvidos 2,1095 gramas de nitrato de uranila hexahidratado, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em 100 ml de água contendo 1 ml de HNO_3 concentrado e diluiu-se a solução com água, em um balão volumétrico de 1000 ml. Esta solução contém 1000 microgramas de urânio por ml.

Solução padrão de uso a 100 ppm de urânio: foi preparada a través de diluição apropriada da solução padrão estoque.

Solução padrão de trabalho: a balões volumétricos de 100ml, transferiram-se 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 ml da solução padrão de uso. Adicionou-se 0,5ml de solução de HNO_3 0,2M e completou-se o volume com solução hidroalcolica 50% v/v. Estas soluções se rão de concentrações: 0,25; 0,50; 1,00; ... 10,00ppm de U, apresentando pH aproximado de 3.

Solução carregadora: foi preparada uma solução hidroalcolica a 50% v/v, e ajustado o pH a 3 pela adição de quantidade conveniente de HNO_3 .

3.2.3. Amostras

3.2.3.1. Rochas e Minérios

Foram obtidas na Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA, provenientes da região de Caldas. Os extratos foram preparados conforme recomendação de *GUEST e ZIMMERMAN (1955)*.

As amostras de referência, designadas por S7 e S12, foram obtidas da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e estes minérios psdrões tiveram seus teores de urânio determinados por vários métodos.

3.2.3.2. Águas naturais

Foram obtidas na Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA, provenientes da bacia do Rio Piracicaba e de afluentes do Rio Amazonas. As águas foram preservadas com 1 ml de HNO_3 concentrado, por litro de amostra coletada (*APHA/AWWA/WPCF, 1975*).

3.2.2.3. Extração

O urânio, presente nos extratos de rochas e minérios contendo do ferro, foi seletivamente extraído deste meio, após a adição de solução saturada de nitrato de amônio, com eter (*YOE et alii, 1953; MARCZENKO, 1976*).

3.3. Métodos

3.3.1. Considerações gerais

Os métodos clássicos de determinação de urânio empregam titulação volumétrica com EDTA (WELCHER, 1957) ou colorimetria com tiocianato ou peróxido de hidrogênio (YOE *et alii*, 1953). São pouco sensíveis e não se adequam bem à determinação de pequenas quantidades do elemento. Frente a isto, houve necessidade de desenvolver um método que empregasse um reativo mais sensível para o urânio.

Um estudo sistemático da reatividade de um grande número de compostos orgânicos com íons inorgânicos revelou que o íon uranila produzia uma intensa e estável cor amarela com o dibenzoilmetano. A partir desta reação, YOE *et alii*, publicaram em 1953, um método para determinação colorimétrica do urânio com dibenzoilmetano.

A maior dificuldade encontrada no método do dibenzoilmetano era a eliminação dos interferentes e os ajustes do pH do meio. O EDTA, usado como mascarante dos interferentes, reagia com o íon uranila em pH 3,5 a 4,0 (WELCHER, 1957). A pH inferior, a união do reativo colorimétrico e o íon em questão era prejudicada. O melhor nível de pH era 5,3 (YOE *et alii*, 1953). Partindo-se de soluções levemente ácidas, provenientes de digestões por via úmida (rochas) ou preservativos para conservação (águas) um ajuste de pH fazia-se necessário. Correção de acidez com hidróxido de sódio provocava precipitação de hidróxido de uranila, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; com hidróxido de amônio, precipitava diuranato de amônio, $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$ (WELCHER, 1957). Então, o ajuste de pH fez-se com tampão acetato de sódio - ácido acético, ao nível de 5,3.

Para melhor detecção da cor do complexo final formado, o

pH do meio deveria ser elevado de 6,5 a 8,5. Conseguiu-se este pH, adicionando-se tampão Tris- HCl.

Posteriormente, outros métodos foram desenvolvidos, usando reativos colorimétricos como arsenazos, aluminon, glioxal, PAN, PAR, PADAP, entre outros (MARCZENKO). Dentre todos os métodos espectrofotométricos, o do dibenzoilmetano foi o mais estudado pelos diversos autores. O método de *YOE et alii* praticamente não foi alterado. O que se fez, foram procedimentos que visavam aumento de sensibilidade, melhor eliminação de interferentes e comparação com um novo método que se propunha.

Tendo-se em vista os fatos acima expostos bem como, a simplicidade, rapidez, sensibilidade e precisão do método do dibenzoilmetano, optou-se por ele neste trabalho de automatização de análise.

3.3.2. Dibenzoilmetano e sua reação com o íon uranila

Segundo *The Merck Index*, 1979, página 343, o dibenzoilmetano, 1,3 - difenil - 1,3 - propadiona, possui massa molecular 224,25, não é solúvel em águas e solubiliza-se em éter, clorofórmio, álcool etílico, solução hidroalcoólica contendo piridina e em álcool etílico a 57% v/v. Apresenta-se em solução, equilíbrio tautomérico, com 96 - 98% na forma enólica, conforme a equação:

A forma enólica do dbm e o íon uranila (UO_2^{+2}) formam, ins tantaneamente, um quelato de cor amarela, de fórmula UO_2R_2 , cuja estrutura, sugerida por YOE *et alii* (1953), é :

3.3.3. Método automático de análise por injeção em fluxo (FIA)

A análise por injeção em fluxo (FIA) emprega um escoamento contínuo de reativos não segmentados por bolhas de ar, no interior de tubos, que vão confluindo-se no percurso analítico, onde volumes de amostras são introduzidos. Os reativos tem seu escoamento assegurado por uma bomba peristáltica e durante o percurso analítico recebem a alíquota a ser analisada, por injeção. A espécie química, a ser detectada é formada ao mesmo tempo que é impulsionada para o detector. O sinal transiente medido, proporcional ao teor da espécie a analisar, é então registrado. Um sistema de análise, por injeção em fluxo de reativos, pode ser esquematizado num diagrama de blocos, como mostra a Figura 1.

FIGURA 1. Diagrama de blocos de um sistema de análise por injeção em fluxo.

A aplicação do princípio FIA, à análise automática, propicia um sistema rápido, preciso e exato, de extrema verdatibilidade e simples de ser operado (*RANGER, 1980*). Essa metodologia foi aplicada com sucesso em colorimetria (*RUZICKA e STEWART, 1975; RUZICKA et alii, 1976; RUZICKA e HANSEN, 1976; JØRSENSEN et alii, 1977; REIS, 1978; BERGAMIN Fº et alii, 1978c; GINÉ et alii, 1979*), em turbidimetria (*KRUG et alii, 1977*), espectrofotometria de absorção atômica (*ZAGATTO et alii, 1978*), potenciométrica (*RUZICKA e HANSEN, 1977*). Os métodos empregados, além da simplicidade e baixo custo, proporcionam altas taxas de determinação com baixos consumos de reagentes, sempre apresentando boa reprodutibilidade e exatidão.

O desenvolvimento desta metodologia permitiu o aparecimento de modernos dispositivos para injeção de amostras no sistema de fluxo, possibilitando injetar com precisão e sem alterar o equilíbrio dinâmico do sistema, volumes de amostras de 0,10 a 20,00 mL (*BERGAMIN Fº et alii, 1978 b*). Este dispositivo, injetor de amostras, encontra-se esquematizado na Figura 2.

FIGURA 2. Injetor proporcional com duas secções de comutação. F e M representam as placas fixa e móvel do injetor, a indica tira de borracha de silicone, b representa parafuso provido de mola, c é um orifício para inserção de tubo de polietileno constituinte do módulo de análise e d é o local onde se insere a alavanca pela comutação da secção móvel.

3.3.4. Projeto do sistema de injeção em fluxo para análise de urânio.

O projeto do sistema, para a determinação de urânio em um sistema de fluxo, baseou-se no método colorimétrico do dbm. Neste método, o urânio, na forma de íon uranila, presente em solução levemente ácida, reage instantaneamente com dbm, formando um complexo amarelo, cujo máximo de absorbância é 395nm (YOE *et alii*, 1953). A solução do reagente orgânico foi preparada em álcool etílico a 50% v/v. Para evitar-se distorção quanto a diferença entre índices de refração entre amostras, reativos e carregadores de amostras, todos foram preparados em álcool atílico a 50% v/v.

O método manual, proposto por YOE *et alii*, (1953), recomendava um ajuste de pH da solução, após o tratamento com reagente colorimétrico. Como na automação as reações ocorrem em sistemas fechados, o ajuste foi feito pela adição de uma solução tamponizadora através de fluxo confluyente. Com base experimental, foi adotado como tampão, solução de Tris (hidroximetil) amino-metano em ácido clorídrico.

Foi proposto, experimentalmente, um diagrama geral de fluxo (Figura 3.). A operação do sistema é realizada da seguinte forma: a amostra A é introduzida utilizando um injetor proporcional, sobre uma solução carregadora C_A , impulsionada por uma bomba peristáltica P. No ponto de confluência C_1 , a amostra recebe a solução de EDTA, mascaradora de íons interferentes no ponto C_2 recebe a solução de dbm e no ponto C_3 recebe a solução tampão. Estas soluções são igualmente impulsionadas pela bomba peristáltica. Após passagem pela bobina de homogeneização B e passagem

FIGURA 3. Diagrama de fluxo do sistema projetado para análise de urânio , com o injetor (I) na posição de injeção

C_A solução carregadora da amostra (etanol 50% v/v) fluindo a $5,41 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

A - amostra - taxa de aspiração: $2,00 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

R_1 - solução EDTA, fluindo a $0,56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

R_2 - reativo colorimétrico dbm, fluindo a $1,06 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

R_3 - solução tampão, Tris - HCl

L - "loop" da amostra, que define o volume

C_1 , C_2 e C_3 - representam, respectivamente, os pontos de confluência das soluções de EDTA, dbm e tampão, com o carregador.

B bobina de mistura

D - detector

R - registrador

E - descarte para o esgoto

P - bomba peristáltica

pelo detector, a solução final é descartada para o esgoto.

Montou-se o sistema esquematizado na Figura 3. Colocaram-se os reativos para serem bombeados e aguardaram-se 10 minutos para estabilização. Colocou-se o injetor na posição de aspiração e aspirou-se o branco até encher o "loop". Comutou-se, em seguida, o injetor para a posição de injeção. Repetiu-se a operação por três vezes. Procedeu-se, de maneira análoga, para os demais padrões.

Inicialmente, definiu-se o comprimento de onda. Posteriormente, verificou-se os seguintes efeitos: volume de amostra injetada no sistema, concentração do dibenzoilmetano, acidez e íons interferentes.

3.3.5. Definição do comprimento de onda

Quanto ao comprimento de onda, o trabalho original de *YOE et alii* (1953) recomendou leituras de absorbância a 395nm, enquanto que *BLANQUET* (1957), indicou 400nm, *FRANCOIS* (1958) 410nm, *HORTON e WHITE* (1958) 416 nm e *MAECK et alii* (1959) 415 nm.

Para definir-se melhor comprimento de onda para leitura de absorbância foram levantados espectros: a) do complexo formado, entre o íon uranila e o dbm, contra o carregador; b) dbm contra o carregador; c) do complexo formado contra o dbm.

3.3.6. Efeito do volume injetado de amostras

Uma série de padrões, abrangendo o intervalo de 0,0 a 10,0 ppm de urânio, em solução hidroalcoólica 50% v/v, com pH ~ 3, foi prepara

da. Mantendo-se constantes as concentrações dos reagentes e as respectivas intensidades de fluxos, essa série foi injetada em triplicata, numa sequência de volumes de 250, 400, 500 e 750 µl que correspondem a "loops" de 50, 80, 100 e 150 cm de comprimento de tubos, respectivamente.

3.3.7. Influência da concentração de dibenzoilmetano

O trabalho original apresentado por *YOE et alii (1953)* recomendou o uso de uma solução a 1% m/v de dibenzoilmetano. Outros pesquisadores recomendaram soluções que iam de 0,05% a 0,20% m/v.

Para se determinar a melhor concentração da solução de dibenzoilmetano, foi preparada uma série de padrões, na faixa de 0,0 a 10,00 ppm e mantendo-se constante as demais variáveis, essa série foi injetada em triplicata, variando-se a concentração de reativos, para cada sequência de padrões, de 0,005%; 0,010%; 0,050% e 0,100% m/v. Procurou-se trabalhar com soluções mais diluídas em função de pequena solubilidade do dbm em mistura hidroalcoólica 50% v/v.

3.3.8. Efeito da acidez

O método proposto por *YOE et alii (1953)* e os métodos manuais mais recentes, afirmam que a faixa de pH do meio após a complexação, deveria ser 6,5 a 8,5 para uma maior sensibilidade. Como as amostras eram levemente ácidas, após a complexação deveriam ser lavadas, a faixa desejada, com adição de solução concentrada de NH_4OH . Devido à impossibilidade

deste procedimento do método automático, optou-se por uma tamponização após a formação do complexo dbm- UO_2^{2+} . Foram preparados tampões tris-HCl, de pH 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0 e mantendo-se as demais variáveis constantes, séries de padrões foram analisados.

Quatro séries de padrões de urânio, com concentrações na faixa de 0,0 a 10,0 ppm, foram analisadas, empregando-se o sistema proposto na figura 3. Estes padrões tinham concentrações em ácido nítrico variando de 10^{-4} a 10^{-2} M.

3.3.9. Efeito do comprimento da bobina de mistura

Bobina de mistura, de 50, 80, 100 e 150 cm foram introduzidas no percurso analítico e os resultados obtidos, com uma série de padrões, foram analisados em conjunto.

3.3.10. Efeito dos íons interferentes

A influência dos íons interferentes foi muito bem estudada por diversos autores. *YOE et alii* (1953) observaram dentre 78 íons testados que Fe^{3+} , VO^{2+} , Cu^{2+} e MoO_4^- formavam com dbm, complexos coloridos interferentes, *BLANQUET* (1957) estudou os principais mecanismos de interferência bem como sua eliminação. Demais autores repetiram estes estudos e chegaram à conclusão que dentre os interferentes o Fe^{3+} era mais sério e quando a amostra contém este íon, a separação prévia do urânio deveria ser feita. *MARCZENKO* (1976) indica que o método do dbm era empregado após o urânio ter sido extraído da amostra por um dos métodos de separação:

a) extração com solventes; b) troca iônica; e) precipitação com carbonato de sódio. Tomando-se por base a Tabela 1, que mostra a tolerância aos di-

TABELA 1. Tolerância aos diversos íons. Concentrações máximas permitidas dos principais íons interferentes (extraído de *YOE et alii*, 1953), quando o teor de U é de 5 ppm*

ÍON	COMPOSTO UTILIZADO	LIMITE DE CONCENTRAÇÃO (ppm)
Al ³⁺	Al (NO ₃) ₃	< 1
Ba ²⁺	BaCl ₂	10
Ca ²⁺	Ca (NO ₃) ₂	< 1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	< 1
Cr ³⁺	Cr (NO ₃) ₃	< 1
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	< 1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	< 1
Mg ²⁺	MgCl ₂	1
Mn ²⁺	MnCl ₂	< 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	< 1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	< 1
Ti ⁴⁺	Ti(SO ₄) ₂	1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	< 1

* Em 5 ppm de U, a concentração limite dos interferentes causa uma variação de 0,005 unidades de absorbância (*YOE et alii*, 1953).

versos íons (YOE *et alii*, 1953), verificou-se, experimentalmente, a interferência dos mesmos sobre a sensibilidade do método proposto, para a determinação do urânio, utilizando-se o diagrama de fluxo da figura 4.

FIGURA 4. Diagrama de fluxo para estudo dos íons interferentes.

Co representa o ponto de confluência da solução tampão, pH 5,0, para regular a acidez das amostras e proporcionar melhor efeito ao EDTA, cuja concentração variou de 0,20; 0,50 e 1,00%. Os demais detalhes foram já definidos na figura 3.

Os padrões de urânio, contendo os íons interferentes, foram preparados em solução hidroalcoólica, 50% v/v, 10^{-4} M em HNO_3 , com concentrações dez vezes superior as concentrações máximas permitidas (YOE *et alii*, 1953), podendo ser vistos na Tabela 2.

TABELA 2. Padrões de urânio, contendo os íons interferentes.

TEOR	DE URÂNIO (ppm)	INTERFERENTE	COMPOSTO UTILIZADO
4	10	10 Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
4	10	100 Ba	Ba Cl_2
4	10	10 Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
4	10	10 Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
4	10	10 Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
4	10	10 Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
4	10	10 Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
4	10	10 Mg	Mg Cl_2
4	10	10 Mn	Mn Cl_2
4	10	10 Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
4	10	10 Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
4	10	10 Ti	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$
4	10	10 Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Para eliminar a influência de interferentes metálicos, que tenham resistido ao processo de extração do urânio da amostra, uma solução de EDTA foi utilizada como mascarante.

3.3.11. Características analíticas

3.3.11.1. Exatidão

Dois testes de exatidão foram realizados:

a) técnica da adição controlada: transferiram-se, 50 microlitros de solução padrão estoque, contendo $1000 \mu\text{gU}/\text{mL}$, para balões volumétricos de 25 mL e os respectivos volumes foram completados com amostras, cujo teor de urânio haviam sido determinados anteriormente.

b) comparação dos resultados obtidos pelo método proposto com os teores de urânio nas amostras certificadas da Agência Internacional de Energia Atômica. As amostras designadas por S7 e S12, foram analisadas e os resultados analíticos comparados.

Com a utilização de diagramas de fluxo da Figura 5, as amostras preparadas conforme itens 3.2.3.1., 3.2.3.2., 3.2.3.3., foram injetadas em triplicata no sistema.

3.3.11.2. Precisão

As amostras S7 e S12, foram analisadas, com utilização do sistema de fluxos da Figura 5, através de dez injeções consecutivas sobre a solução carregadora da amostra. A precisão foi avaliada em termos do desvio padrão relativo das medidas obtidas.

FIGURA 5. Diagrama de fluxos utilizados para a determinação de urânio em rochas e águas naturais.

C_A - solução hidroalcoólica 50% v/v

A - amostra

T_1 - Solução de acetato de sódio 0,2M - ácido acético, pH 5,0, em meio hidroalcoólico 50% v/v

C_x - Solução de EDTA a 1% em meio hidroalcoólico 50% v/v .

R - Solução de dibenzoilmetano a 0,1%

T_2 - Solução de Tris (hidroximetil)amino metano 0,05M-HCl, pH 8,0

R - Registrador

C_1, C_2, C_3 - Pontos de confluência.

B - Bobina de mistura

3.3.11.3. Velocidade analítica e consumo de reagentes

Durante a análise de 30 amostras, mediu-se o tempo gasto e o consumo de reagentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Definição do comprimento de onda

De acordo com o procedimento descrito em 3.3.5., foram levantados os espectros de absorção, os quais são mostrados na Figura 6. A curva A é o espectro de absorção do complexo $\text{dbm} - \text{UO}_2$ contra o carregador, cuja absorção é negligível. Nota-se que a absorção do complexo aumenta a medida em que o comprimento de onda é deslocado no sentido da região UV. Entretanto, o reativo absorve significativamente abaixo de 390 nm (curva C). O espectro B permite a avaliação do sinal analítico enquanto que a curva C fornece o valor do sinal branco. Como um compromisso, visando adequação da razão sinal/branco, optou-se, para este trabalho, pelo comprimento de onda de 400 nm. O exame das curvas da Figura 6. mostra ainda que o valor da fenda a ser definido no espectrofotometro não é crítico e indica que outros comprimentos de onda próximos a este poderiam ser utilizados, justificando os valores de 395, 400 e 415nm empregados em outros trabalhos (YOE *et alii*, 1953; BLANQUET, 1957; SEIM *et alii*, 1959).

FIGURA 6. Curvas de absorção A - curva de absorção do complexo contra o carregador; B - curva de absorção do complexo contra o reagente; C - curva de absorção do reagente contra o carregador.

4.2. Efeito do volume de amostra

De acordo com o procedimento descrito em 3.3.6., verificou-se o efeito do volume de amostra injetado no sistema sobre a sensibilidade do método proposto. O resultado pode ser observado pelo exame das curvas da Figura 7.

O volume foi definido em função da sensibilidade e velocidade analítica desejada. Verificou-se, experimentalmente, que quanto maior o volume injetado, maior a sensibilidade e maior o tempo de limpeza, o que comprometerá sobre maneira a velocidade analítica. Desta forma, com a escolha de volumes de 500 μl de amostra, a velocidade analítica conseguida foi de 80 determinações por hora, com sensibilidade ao nível de 0,25 ppm de urânio.

Um aumento no volume de amostras injetado, até 500 μl , proporcionou significativo aumento na absorbância. Acima de 500 μl , verificou-se uma tendência assintótica das curvas, para os padrões mais baixos.

FIGURA 7. Efeito do volume de amostras injetado no sistema de fluxo, proposto para a determinação de urânio. A série de padrões foi injetada em triplicata.

Os números a frente das curvas, correspondem as concentrações de U em ppm.

4.3, Influência da concentração de dibenzoilmetano

Conforme procedimento descrito em 3.3.7. foram obtidas curvas de padronização para diferentes concentrações de dibenzoilmetano, que podem ser observadas na Figura 8.

Verificou-se que a absorbância cresceu com o aumento da concentração de solução de dibenzoilmetano, bem como a linearidade tornou-se mais evidente. Com concentrações acima de 0,10% m/v há precipitação do reagente, pois sua solubilidade é limitada em solução hidroalcoólica.

Considerando-se a possibilidade de precipitação e ainda o preço do reativo, optou-se por uma concentração de 0,10% m/v de dbm.

FIGURA 8 . Efeito da concentração de dibenzoilmetano . A série de padrões foi injetada em triplicata .

4.4. Efeito da acidez

Conforme procedimento descrito em 3.3.8., séries de padrões foram analisadas e, após a complexação, o pH do meio ajustado de 7,0 a 9,0, com auxílio de solução tampão Tris-HCl. Nenhum efeito foi observado, em função do pH inicial das amostras na faixa de 4 a 2, e quanto ao pH final, na faixa de solução com o complexo formado de 7,0 a 9,0 na sensibilidade do método. Por ocasião de complexação do dbm, não houve alteração sensível do pH.

4.5. Efeito do comprimento de bobina de mistura

De acordo com o descrito em 3.3.9., bobinas de mistura de 50,80,100 e 150 cm foram intercaladas no percurso analítico. Os resultados podem ser observados na Figura 9.

Da direita para a esquerda, podem ser observados os sinais de 10,8,6,4,2,1 e 0 ppm de urânio, em quatro séries onde variam o tamanho da bobina de mistura.

Comparando-se os sinais obtidos e os ruídos correspondentes em função de cada bobina de mistura utilizada, verificou-se que a de 50 cm proporcionou o maior sinal, acompanhado de maior ruído.

Com bobinas de 80 e 100 cm, houve uma leve diminuição do sinal, mas o ruído caiu 50%. Entre elas, não se notou evidente alteração. Com bobina de mistura de 150 cm, o sinal diminuiu muito pouco em relação as duas anteriores, mas o ruído caiu mais 50%.

Então, visando adequação da relação sinal/ruído e considerando-se que o aumento excessivo da bobina comprometeu a velocidade analítica, optou-se por uma bobina de 150cm. Pode-se salientar que o exame da Figura 9, sugere que a reação se completa durante o tempo médio de residência da amostra no percurso analítico.

FIGURA 9. Efeito do comprimento da bobina de mistura.

4.6. Efeito dos íons interferentes

De acordo com procedimento descrito em 3.3.10, são apresentados na Tabela 3 os resultados obtidos do estudo das interferências de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn, sobre a determinação do urânio. A análise destes resultados mostra, que na ausência de EDTA, ocorreu interferência significativa de Co, Cu, Fe e Ni. Na presença de EDTA, estas interferências foram eliminadas, restando apenas a do Fe.

Quando a presença de ferro em maiores concentrações for inevitável, recomenda-se uma separação por extração de urânio (YOE *et alii*, 1953; FRANCOIS, 1958; MARCZENKO, 1976).

Os resultados obtidos foram colocados na Tabela 3.

4.7. Características analíticas

4.7.1. Exatidão

Os testes de exatidão foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.11.1. Os resultados de comparação, entre o método proposto, com os teores de urânio nas amostras certificadas da Agência Internacional de Energia Atômica, podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 3. Performance do EDTA como mascarante.

Os dados se referem a concentrações hipotéticas obtidas a partir das medidas de soluções artificiais, de concentrações conhecidas de U e dos principais interferentes, baseados na situação sem interferentes.

INTER-FERENTE.	Conc. ppm	4 ppm de urânio				10 ppm de urânio			
		SEM EDTA	EDTA 0,20%	EDTA 0,50%	EDTA 1,00%	SEM EDTA	EDTA 0,20%	EDTA 0,50%	EDTA 1,00%
—	—	4,0	4,0	4,0	4,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Al	10	4,2	4,2	4,0	4,0	10,8	10,6	10,0	10,0
Ba	100	5,1	4,9	4,8	4,0	9,2	9,7	10,4	10,0
Ca	10	4,2	4,1	4,0	4,0	9,2	9,4	9,6	9,8
Co	10	16,0	4,0	4,0	4,0	40,0	10,8	10,0	10,0
Cr	10	6,0	5,3	4,8	4,1	11,0	10,5	10,0	10,0
Cu	10	31,0	4,0	4,0	4,0	35,0	10,8	10,0	10,0
Fe	10	21,8	7,6	9,3	10,1	29,8	12,2	15,2	16,5
Mg	10	6,6	9,9	8,0	5,0	11,6	21,6	20,0	12,1
Mn	10	6,8	4,0	4,0	4,0	12,0	10,0	9,6	9,9
Ni	10	16,2	4,0	3,6	4,0	26,0	10,4	9,6	9,9
Pb	10	4,4	4,0	4,0	4,6	10,0	9,6	10,0	10,0
Ti	10	6,7	2,8	3,4	3,9	10,9	7,4	8,5	9,6
Zn	10	4,4	4,0	4,0	4,0	10,0	9,1	10,0	10,0

TABELA 4. Comparação dos resultados obtidos, na determinação de urânio, nas amostras certificadas da AIEA.

AMOSTRAS	^a Valor aceito % U_3O_8	^b Método 1 % U_3O_8	^c Método 2 % U_3O_8	Desvio %
S ₇	0,527	0,799	0,486	7,78
S ₁₂	0,014	0,523	0,022	36,36

a média de 56 determinações independentes

b método espectrofotométrico, sem extração prévia

c método espectrofotométrico proposto, com extração prévia com éter

A determinação do teor de urânio, na amostra S₇, apresentou um desvio, no resultado, de 7,78%. Na amostra S₁₂, este desvio foi de 36,36%. Entretanto, esta amostra possuindo 0,014% de U_3O_8 proporcionou extrato com teor de urânio fora do intervalo de medida do método proposto.

Os resultados do teste de recuperação, usando-se a técnica de adição controlada são apresentados na Tabela 5., revelando uma porcentagem de recuperação média em torno de 99,93%.

TABELA 5.: Teste de recuperação com adição controlada.

Amostras	ppm de urânio em rochas , águas naturais e minérios		
	antes da adição	após a adição*	recuperação (%)
Q1	2,31	4,31	100,00
02	0,31	2,31	100,00
03	0,08	1,62	85,00
04	0,08	1,69	80,50
05	0,00	2,15	107,50
S7	0,85	3,15	115,00
S12	0,31	2,54	111,50
média			99,93

* foram adicionadas às amostras 2ppm de U

01, 02 e 03 são amostras de rochas

04 e 05 são águas naturais

S7 e S12 são minérios certificados

4.7.2. Precisão

A precisão do método proposto foi avaliado seguindo o procedimento descrito em 3.3.11.2. e apresentou um desvio padrão relativo menor que 2,08 %.

FIGURA 10. Resultado de determinação de urânio, em águas naturais e minérios, pelo método do dbm em fluxo. Da direita para a esquerda, padrões de urânio na faixa de 10,00 a 0,00 ppm, amostras de rochas (a), minérios S7 e S12(b) e águas naturais (c), antes e após adição de 2 ppm de U, todas analisadas em triplicata e, novamente, a série de padrões.

4.8. Velocidade analítica e consumo de reagentes.

A velocidade analítica do método proposto pode ser observado na Figura 10, girando em torno de 80 determinações por hora, na faixa de 1ppm a 10ppm de urânio. Esta velocidade poderá ser aumentada desde que não comprometa a sensibilidade do método, levando-se em consideração as argumentações apresentadas no item 4.2.

Na análise das amostras foram gastos:

Carregador	324,60 ml/hora
Solução EDTA 1%	33,60 ml/hora
Solução dbm 0,1%	63,60 ml/hora
Solução tampão acetato de sódio 0,2M	33,60 ml/hora
Solução tampão Tris - HCl 0,5M	33,60 ml/hora.

5. CONCLUSÕES

O elemento urânio pode ser determinado espectrofotométricamente em rochas, minérios e águas naturais, pelo método do dibenzoilmetano, empregando-se análise de injeção em fluxo. As amostras, preparadas em solução hidroalcoólica a 50% v/v, permitiu, após separação dos interferentes, ganho de tempo com análise de rotina, resultando uma velocidade analítica de 80 determinações por hora.

As absorbâncias devem ser medidas de 400 a 420 nm. Abaixo de 400 nm, o reativo passa a absorver cada vez mais intensamente. Acima de 420 nm, a sensibilidade diminui bastante. Estes resultados obtidos estão de acordo com os dados apresentados na literatura.

Volumes de amostras injetadas com "loop" de 150 μ l (750 μ l) propiciam uma melhor sensibilidade. Um aumento no volume injetado acarretou aumento no tempo morto para detecção.

A sensibilidade aumentou com a elevação de concentração do dibenzoilmetano. Abaixo de 0,05% m/v em dibenzoilmetano, a partir de 6ppm de urânio, a curva ganhou tendência assintótica. Acima de 0,05% m/v, observou-se linearidade das curvas.

Trabalhando-se com soluções hidroalcoólicas a 50% v/v, conseguiu-se soluções de dibenzoilmetano a 0,1%. Com volumes inferiores de

álcool, a solução era instável, chegando a ocorrer precipitação do reagente antes do término do preparo de sua solução.

As amostras podem ter pH variando de 2 a 4 antes da reação com o dibenzoilmetano, sem alterar a sensibilidade e reprodutibilidade do método. Por outro lado, uma elevação do pH, favoreceu a ação quelante do EDTA.

O pH final do meio, antes de se efetuarem leituras de absorbância, foi tamponizado com uma solução de Tris (hidroximetil) aminometano-ácido clorídrico. Não se observou variação na sensibilidade, na faixa de pH 7 a 9.

A bobina de mistura adotada, para melhor eficiência do sistema, foi de 150 cm. Abaixo, a homogeneização não era perfeita, causando muito ruído na linha de base. Acima, a sensibilidade diminui e o tempo morto aumenta.

O EDTA, 1,00% m/v, como mascarante do Fe (III), mostrou-se eficiente até a concentração de 1ppm do elemento nas amostras. Para concentrações superiores, recomenda-se uma separação prévia por extração com solventes.

O método proposto, para análise do urânio, em rochas, minérios e águas naturais apresenta limite de sensibilidade em torno de 0,25 ppm. Uma amostra típica (4,0 ppm de urânio no extrato) pode ser determinada com precisão de 97,92%.

A velocidade de medida conseguida, empregando-se o método proposto, foi de 80 determinações por hora, com um consumo de 242,70 ml de álcool etílico, 0,159g de EDTA, 0,0363g de dibenzoilmetano e 2,4228g de Tris (hidroximetil) aminometano.

6. LITERATURA

ADANS, J.A.S. e W.J. MAECK, 1954. Fluorometric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals. Anal. Chem., Washington, 26 (10):1635-1639.

BERGAMIN F^o, H.; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978^a. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 97:427-431.

BERGAMIN F^o, H.; J.X. MEDEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978^b. Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 101:9-16.

BERGAMIN F^o, H.; E.A.G. ZAGATTO; B.F. REIS e F.J. KRUG, 1978^c. Merging zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 101:17-23.

BERGAMIN F^o, H.; B.F. REIS, A.O. JACINTHO e E.A.G. ZAGATTO, 1980. Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the $\mu\text{g l}^{-1}$ level in natural waters with pulsed Nessler reagent. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 117:81-89.

BLANQUET, P., 1957. Dosage colorimétrique de l'uranium par le dibenzoylmethane. Anal. Chim. Acta., Amsterdam, 16:44-56.

CHENG, K.L., 1958. Determination of traces of uranium with 1-(2pyridylazo) 2 - naphthol. Anal. Chem., Washington, 30(6):1027-1030.

- FRANCOIS, C.A., 1958. Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium. Anal. Chem., Washington, 30(1):50-54.
- GINÉ, M.F.; E.A.G. ZAGATTO e H. BERGAMIN F^o, 1979. Semiautomatic determination of manganese in natural waters and plant digest by flow injection analysis. Analyst, London, 102:714-722.
- GINÉ, M.F.; 1979. Determinação espectrofotométrica simultânea de nitrato e nitrito em águas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP, 70p. (Dissertação de Mestrado)
- GUEST, R.J. e J.B. ZIMMERMAN, 1955. Determination of uranium in uranium concentrates. Use of ethyl acetate. Anal.Chem. Washington, 27(6):931-936
- HANSEN, E.H. e J. RUZICKA, 1976. Flow injection analysis. Part VI. The determination of phosphate and chloride in blood serum by dialysis and sample dilution. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 87:353-363.
- HOLCOMB, H.P. e J.H. YOE, 1960. Spectrophotometric determination of uranium with 3-(2-arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid (trisodium salt). Anal. Chem., Washington, 32 (6):612-617.
- HORTON, A.C. e J.C. WHITE, 1958. Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide. Direct calorimetric determination with dibenzoylmethane. Anal. Chem. Washington, 30(11):1779-1784.
- JØRGENSEN, S.S.; H. BERGAMIN F^o; E.A.G. ZAGATTO; F.J.KRUG e S.R.B. BRINGEL, 1977. Determinação de nitrato em águas naturais através do sistema de injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, CENA 28p. (Boletim Científico nº 047).

- KRUG, F.J.; H. BERGAMIN F^o; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN, 1977. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digest by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, London, 102:503-508.
- KRUG, F.J.; J. MORTATTI; L.C.R. PESSENDA; E.A.G. ZAGATTO e H. BERGAMIN F^o, 1981. Flow injection spectrophotometric determination of boron in plant material with azomethine H . Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 125:29-35.
- MAECK, J.W.; G.L. BOOMAN; M.C. ELLIOTT e J.E. REIN, 1959. Spectrophotometric extration methods specific for uranium. Anal. Chem., Washington , 31(7):1130-1134.
- MARCZENKO, Z.; 1976. Espectrophotometric Determination of Elements. New York. John Wiley, p. 574-585.
- MEDEIROS, J.X., 1979. Determinação de molibdênio em material de plantas por extração com solventes em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP , 100p. (dissertação de mestrado).
- POLLARD, F.H.; P. HANSON e W.J. GEARY, 1959. 4-(2-pyridylazo) - resorcinol as a possible analytical reagent for the colorimetric estimation of cobalt, lead and uranium. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 20:31-37.
- PERRIN, D.D. e B. DEMPSEY, 1974. Buffers for pH and metal ion control. London. Chapman and Hall, p. 143
- RANGER, C.; 1980. Flow injection analysis. Principles techniques applications design. Anal. Chem., Washington, 53 (1):20A-32A.
- REIS, B.F.; 1978. Determinação colorimétrica de alumínio em águas, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP. p.64.(Dis

sertação de Mestrado).

REIS, B.F.; H. BERGAMIN F^o, E.A.G. ZAGATTO e F.J. KRUG, 1979. Merging zones in flow injection analysis. Part 3. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents. Anal. Chem. Acta, Amsterdam, 107:309-317

REIS, B.F.; E.A.G. ZAGATTO, A.O. JACINTHO, F.J. KRUG e H. BERGAMIN F^o, 1980. Merging zones in flow injection analysis. Part 4. Simultaneous spectrophotometric determination of total nitrogen and phosphorous in plant material. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 119:305-311.

RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1975. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 78:145-157.

RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1977. Flow injection analysis. Part VII. Use of ion-selective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate and nitrite. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 88:1-16.

RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1978. Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 99:37.

RUZICKA, J. e J.W.B. STEWART, 1975. Flow injection analysis. Part II. Ultrafast determination of phosphorous in plant material by continuous flow spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 79:79-81.

RUZICKA, J. ; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976. Flow injection analysis. Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 81:387.

SANDELL, E.B., 1959. Colorimetric determination of traces metals. 3^a ed.

New York, Interscience Publishers, 1032p.

SEIM, H.J.; R. J. MORRIS e R. G. PASTORINO, 1959. Application of ion exchange to the colorimetric determination of traces amounts of uranium using dibenzoylmethane, Anal. Chem., Washington, 31 (5): 957-958.

SKEGGS, L.T. 1957. An automatic method for colorimetric analysis.

Amer. J. Clin. Pathol. Ohio, 28:311-322.

SKINNER, B.J.; 1970. Recursos Minerais da Terra, São Paulo. Edgard Blücher Ltda., p. 113-117.

STEWART, J. W. B. e J. RUZICKA, 1976. Flow injection analysis. Part V. Simultaneous determination of nitrogen and phosphorous in acids digests of plant material using a single spectrophotometer. Anal. Chim. Acta. Amsterdam, 82:137-144.

STEWART; J. W. B.; J. RUZICKA; H. BERGAMIN Fº e E.A.G. ZAGATTO, 1976. Flow injection analysis. Part III. Comparison of continuous flow espectrophotometry and potentiometry for the rapid determination of the total nitrogen content in plant digest. Anal. Chim. Acta., Amsterdam, 81:371-386.

TACHER, L.L. e F.: BARKER, 1957. Determination of uranium in natural waters. Anal. Chem., Washington, 29(11):1575-1578.

VASCONCELLOS, M.B.A.; M.J.A. ARMELIN; R. FULFARO e F.W. LIMA, 1980. A comparative study of some methods for the determination of uranium used at the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 17p. (IPEN-PUB-17).

WELCHER, F. J., 1957. The analytical uses of ethylenediamine tetracetic acid. New Jersey, D. Van Nostrand, p. 253-321.

YOE, J.H.; W. FRITZ e R.A. BLACK, 1953. Colorimetric determination of uranium with dibenzoylmethane. Anal. Chem., Washington, 25(8):1200-1204.

ZAGATTO, E.A.G.; F.J. KRUG; H. BERGAMIN Fº; S.S. JØRSENSEN e B.F. REIS , 1979a. Merging-zones in flow injection analysis. Part 2. Determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 104:279-289.

ZAGATTO, E.A.G. ; B.F. REIS; H. BERGAMIN Fº e F.J. KRUG, 1979b. Isothermal distillation in flow injection analysis. Determination of total nitrogen in plant material. Anal. Chim. Acta., Amsterdam, 109:45-54.

ZAGATTO, E.A.G.; A.O. JACINTHO; J. MORTATTI e H. BERGAMIN Fº, 1980. An improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flows. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 120:399-403.

ZAGATTO, E.A.G.; A.O. JACINTHO; L.C.R. PESSEDA; F.J. KRUG; B.F. REIS e H. BERGAMIN Fº, 1981. Merging zones in flow injection analysis. Part 5. simultaneous determination of aluminium and iron in plant digest by a zone-sampling approach. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 125:37-43.