

021613223

IRD - CNEN - NT - 006/85

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TÓRIO COM ARSE
NAZO III EM ÁGUAS

M.A. PIRES DO RIO
J.M.O. CODOY

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TÓRIO
COM ARSENAZO III EM ÁGUAS**

**MONICA AQUINO PIRES DO RIO
JOSÉ MARCUS DE OLIVEIRA GODOY**



**WHO COLLABORATING
CENTER FOR SECONDARY
STANDARD RADIATION
DOSIMETRY**



**IAEA DESIGNATED
SECONDARY STANDARD
DOSIMETRY LABORATORY**

INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA

RIC DE JANEIRO

1 9 8 5

EDITOR: CNEN/RIO
Departamento de Recursos Humanos
Divisão de Documentação Científica e Publicações
Endereço: Av. das Américas, km 11,5 - Barra da Tijuca - Rio de Janeiro - RJ
Telefone: (021) 342-5252

PERIODICIDADE: Irregular

DISTRIBUIÇÃO: Gratuita

RESPONSÁVEL: Silene Elian
Dilma Monteiro Silva

DATILOGRAFIA: Rosane Simões Amaral

REPROGRAFIA: Paulo Roberto Maciel

PIRES DO RIO, MONICA A.

Determinação espectrofotométrica de tório com arsenazo III em águas. Monica Aquino Pires do Rio e José Marcus de Oliveira Godoy, Rio de Janeiro: I.R.D. 1985.

CDD 543.088

S U M Á R I O

	Pag.
RESUMO	
ABSTRACT	
1	INTRODUÇÃO 09
2	MATERIAIS E MÉTODOS 09
2.1	<u>Padrões de Tório</u> 09
2.2	Reagentes 10
2.3	Espectrofotômetro 10
3	PREFARAÇÃO DA AMOSTRA 10
4	SEPARAÇÃO QUÍMICA 10
5	MEDIDA ESPECTROFOTOMÉTRICA COM ARSENAZO III ... 12
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES 12
6.1	<u>Estabilidade do Complexo</u> 12
6.2	Branco - Limite de Detecção 13
6.3	Curvas de Calibração - Rendimento Químico 14
6.4	Fator de Descontaminação Th/U 15
6.5	Reprodutibilidade 16
6.6	Medidas da Exatidão 16
6.7	Outros Resultados de Análise 18
7	CONCLUSÃO 18
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	

R E S U M O

Foi feita a determinação espectrofotométrica do tório com Arsenazo III (1,8 dihidroxinaftaleno - 3,6 ácido sulfônico - 2,7 bis (azo-2) ácido fenil arzônico), visando a análise deste elemento em águas. De modo a isolar o tório de possíveis interferentes espectrofotométricos, foi empregada uma coprecipitação com fluoreto de lantânio seguida da extração com 0,2 M TTA (tenoil - trifluor - acetona)/benzeno. Os resultados obtidos mostraram uma boa concordância com os obtidos por espectrometria alfa.

A B S T R A C T

A spectrophotometric determination of Thorium with Arsenazo III (1,8 dihydroxynaphtaline - 3,6 sulfanic acid - 2,7 bis (azo-2)-phenil argonic acid) was carried out aiming to analyse this element in water. In order to eliminate possible interferences, a coprecipitation with lanthanum fluoride was used followed by an extration with 0,2 M TTA (tenoil - trifluor - acetone)/Benzene. The results showed a good agreement with the ones obtained by alfa-spectrometry.

1 INTRODUÇÃO

A concentração de tório solúvel em águas normalmente é baixa, devido a sua alta tendência à hidrólise. No entanto, em efluentes provenientes de instalações industriais de beneficiamento de monazita, minas de urânio ou tório ou em águas de regiões que contenham altas concentrações de tório (por exemplo: Morro do Ferro) a determinação de tório é importante do ponto de vista da radioproteção.

Um dos métodos mais difundidos na determinação de tório é a espectrofotometria utilizando-se Arsenazo III. Entretanto, não sendo este um reagente seletivo para tório, torna-se necessária a separação deste elemento dos interferentes existentes na amostra. Nas condições normalmente empregadas na determinação de tório, 6N HCl e presença de $H_2C_2O_4$, o maior destes interferentes é o urânio (1-5).

A coprecipitação do tório com LaF_3 , seguida de uma extração com TTA/Benzeno, foi empregada anteriormente com sucesso na separação Th/U (4). Ambas etapas servem à separação já que o UO_2^{+2} não é co-precipitado com LaF_3 e o pH_{50} para UO_2^{+2} é 2,0 (4,6).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Padrões de Tório

- 150 ppm de Th: obtido a partir de $Th(NO_3)_4$ p.a. e titulado com EDTA (indicador: violeta de piracatecol).
- 1,5 ppm de Th: obtido da diluição 1:100 do padrão acima.

2.2 Reagentes

Todos reagentes empregados foram de grau analítico.

2.3 Espectrofotômetro

- Bausch e Lomb. - Modelo - 170

3 PREPARAÇÃO DA AMSOTRA

- Para 100 ml da amostra adicionar 5 ml de ácido perclórico conc. e 2 ml de carreador de lantânio ($20\text{mgLa}^{+3}/\text{ml}$). Evaporar até fumaça de ácido perclórico (para destruir matéria orgânica).
- Repetir com adição de 10 ml de HNO_3 conc., se necessário.
- Adicionar 5 ml de HNO_3 conc., diluir para cerca de 75 ml e transferir para um tubo de centrífuga de polietileno.

4 SEPARAÇÃO QUÍMICA

- Adicionar 10 ml de HF conc., agitar e centrifugar por 10 minutos a 3.000 rpm.
- Adicionar 2 ml de carreador de lantânio, agitar e centrifugar. Repetir esta etapa mais uma vez. Descartar o sobrenadante e lavar o precipitado com 15 ml de 1,5 M HF. Centrifugar e descartar o sobrenadante.

- Adicionar 5 ml de 2 M $Al(NO_3)_3$ e 2 ml de HNO_3 conc. para disolver o fluoreto de lantânio precipitado. Adicionar 1 ml de acetato de amônio e diluir para 30 ml. Ajustar o pH para 1,5, utilizando hidróxido de amônio conc..
- Transferir a solução para um funil de separação 125 ml, com lavagens de solução de lavagem de pH 1,5 (adicionar 20 ml de solução de acetato de amônio saturada em 1 litro de água destilada e deionizada e ajustar o pH para 1,5 com HNO_3 conc. e $NH_4 OH$ conc.).
- Adicionar 20 ml de 0,2 M TTA/Benzeno e agitar por 5 minutos. Esperar a separação das fases e transferir a fase aquosa para outro funil de 125 ml.
- Adicionar um segundo volume de 20 ml de TTA/benzeno à fase aquosa e agitar por 5 minutos. Esperar a separação das fases e descartar a fase aquosa. Transferir o extrato orgânico obtido para o funil que contém o primeiro.
- Lavar os extratos orgânicos combinados 2 vezes com 25 ml da solução de lavagem de pH 1,5. Esperar a separação das fases e descartar a solução de lavagem.
- Adicionar 20 ml de 2 M HNO_3 aos extratos orgânicos lavados e agitar por 5 minutos. Após separação das fases, transferir a solução de ácido nítrico para outro funil de 125 ml (fase a-quosa).
- Repetir a reextração com 20 ml de 2 M HNO_3 . Combinar as soluções de ácido nítrico e descartar a fase orgânica.

Observação: A fase orgânica deverá ser guardada em frasco escuro para futuro reaproveitamento do TTA.

- Lavar a fase aquosa 2 vezes com igual volume de clorofórmio.
- Evaporar à secura.
- Continuar com o procedimento da espectrofotometria.

5 MEDIDA ESPECTROFOTOMÉTRICA COM ARSENAZO III

- Dissolver o resíduo obtido na fase anterior com 2 vezes 5 ml de 6M HCl. Transferir a solução para um balão volumétrico de 25 ml.
- Adicionar 10 ml da solução de ácido oxálico 4 % em HCl 1:1 e 0,5 ml de 0,1 % Arsenazo III. Completar o volume com H₂O destilada.
- Medir em 650 nm, utilizando cubetas de 4 cm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Estabilidade do Complexo

Devido controvérsia a respeito da estabilidade do complexo Th-Arsenazo III (1,3-5), foi testada a variação da absorvância de um padrão de tório ao longo do tempo (Tabela 1).

Tabela 1: Variação da absorbância do Complexo Th- ArsenazoIII ao longo do tempo.

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
10	0,225
20	0,230
30	0,230
60	0,228
90	0,227

Ao contrário do citado na ref. (3) não foi notada qualquer diferença mensurável na absorbância após 30 minutos da formação do complexo, que permaneceu estável pelo menos por 90 minutos.

6.2 Branco - Limite de Detecção

O limite de detecção da técnica foi determinado usando-se como amostra 100 ml de água bi-destilada. O método foi repetido por seis vezes (Tabela 2) e o limite de detecção calculado a partir da definição (7):

$$LD = t \cdot S_b / \sqrt{n} \quad (1)$$

onde: LD = limite de detecção

t = fator de Student para P(0,995) =
= 4,03 (v = 5)

S_b = desvio padrão do branco

n = número de medidas

O valor encontrado foi de 0,003 o que corresponde segundo a curva 2 (vide Fig. 1) a uma massa negativa de tório. Deste modo foi considerado como limite de detecção a menor quantidade de tório, com a qual o método foi testado, ou seja, 0,5 µg Th. Tal massa corresponde a uma leitura de absorbância equivalente a duas vezes a média dos brancos (0,020).

Tabela 2: Medidas de branco realizadas

EXPERIMENTO	A
1	0,024
2	0,020
3	0,021
4	0,020
5	0,024
6	0,020
$\bar{X} \pm S_B$	0,020 \pm 0,002

6.3 Curvas de Calibração-Rendimento Químico

Na figura 1 são apresentadas duas curvas de calibração. A tracejada 1 corresponde à curva obtida diretamente com o padrão de tório. A outra 2 foi obtida após o processamento químico de 100 ml de água bi-destilada contendo diferentes quantidades de tório.

As equações que descrevem essas retas são:

$$1 \quad A = 0,0794C + 0,0001$$

$$2 \quad A = 0,0632C + 0,0057$$

Desprezando os coeficientes lineares pode-se, a partir da relação dos coeficientes angulares, obter uma medida do rendimento químico médio da separação química empregada. O valor obtido de 80% pode ser considerado como bom.

6.4 Fator de Descontaminação Th/U

Como foi explicado na parte introdutória, o maior interferente na determinação espectrofotométrica do Th com Arsenazo III seria o urânio. Por essa razão foi determinado o fator de descontaminação (FD), definido segundo a equação (2), partindo-se de 1000 µg de U.

$$FD = \frac{A(1\mu\text{g Th}) / A(1000\mu\text{g U})}{1/1000} \quad (2)$$

onde: $A(1\mu\text{g Th})$ = absorvância equivalente a 1µg de Th = 0,069

$A(1000\mu\text{g U})$ = absorvância obtida após o processamento da solução contendo 1000µg de U = 0,021

O valor obtido foi de $3,28 \times 10^3$, que pode ser interpretado da seguinte maneira:

O erro esperado da técnica é de 5%. Deste modo, uma quantidade de urânio equivalente a 164 vezes a quantidade de Th presente pode ser tolerado sem influenciar, de modo mensurável, na determinação de Th. Por outro lado, sabida a concentração de U, pode-se, utilizando o valor de FD, avaliar o erro cometido na determinação de Th.

6.5 Reprodutibilidade

Como citado, o erro esperado na determinação espectrofotométrica de Th com Arsenazo III é de 5% (5). De modo a avaliar se o processamento químico adotado influenciava sensivelmente este valor, foi repetida por cinco vezes a determinação de Th em uma amostra de efluente líquido real (Tabela 3).

Tabela 3: Resultados da determinação de Th em uma mesma amostra. Valores de absorbância após desconto do branco

DETERMINAÇÃO	A
1	0,117
2	0,110
3	0,110
4	0,122
5	0,115
$\bar{X} + \delta$	0,115 + 0,005

O desvio padrão obtido foi de aproximadamente 4%, indicando que não houve influência da separação química na reprodutibilidade do método.

6.6 Medidas da Exatidão

A exatidão do método foi testada por dois métodos diferentes. O primeiro foi a repetida análise de uma amostra de intercomparação em água fornecida pela Divisão de Análise de Impacto Ambiental (Tabela 4).

Tabela 4: Valores de concentração de Th obtidos de uma amostra de intercomparação em água. Dados em µg/litro.

ALÍQUOTA	CONCENTRAÇÃO
1	12,44
2	12,57
3	11,93
Real	14,2

O segundo foi a análise de diversas amostras de água tanto espectrofotometricamente quanto por espectrometria alfa, segundo procedimento adotado no Departamento (8).(Tabela 5).

Tabela 5: Valores de concentração de Th em águas obtidos com Arsenazo III e por espectrometria alfa. Dados em µg/litro.

AMOSTRA	ARSENAZO III	RADIOQUÍMICA
18	<5,0	(2,6 ± 1,7)
19	14,0	(12,1 ± 3,7)
20	47,8	(46,7 ± 9,1)

6.7 Outros Resultados de Análise

Duas amostras de efluentes líquidos de uma usina de beneficiamento de monazita foram analisadas, tanto a parte solúvel quanto a ligada ao particulado ($>0,45 \mu$) (Tabela 6). Os valores obtidos demonstram, como esperado, que o tório encontrava-se praticamente todo no particulado, devido a alta tendência à hidrólise.

Tabela 6: Resultados da determinação de Th em efluentes líquidos

AMOSTRA	Th ($\mu\text{g/litro}$)
1 - solúvel	$< 2,3$
1 - particulado	550
2 - solúvel	2,3
2 - particulado	400

7 CONCLUSÃO

O método de determinação de tório por espectrofotometria com Arsenazo III, após a separação química com LaF_3 e TTA/Benzol, aqui descrito, provou ser um método preciso e exato. Sua aplicação à amostras de efluentes líquidos, que contenham potencialmente tório, mostrou ser possível.

O limite de detecção alcançado de $0,5\mu\text{g Th}$ permite a determinação de tório também em outros tipos de amostras tais como águas ou solos.

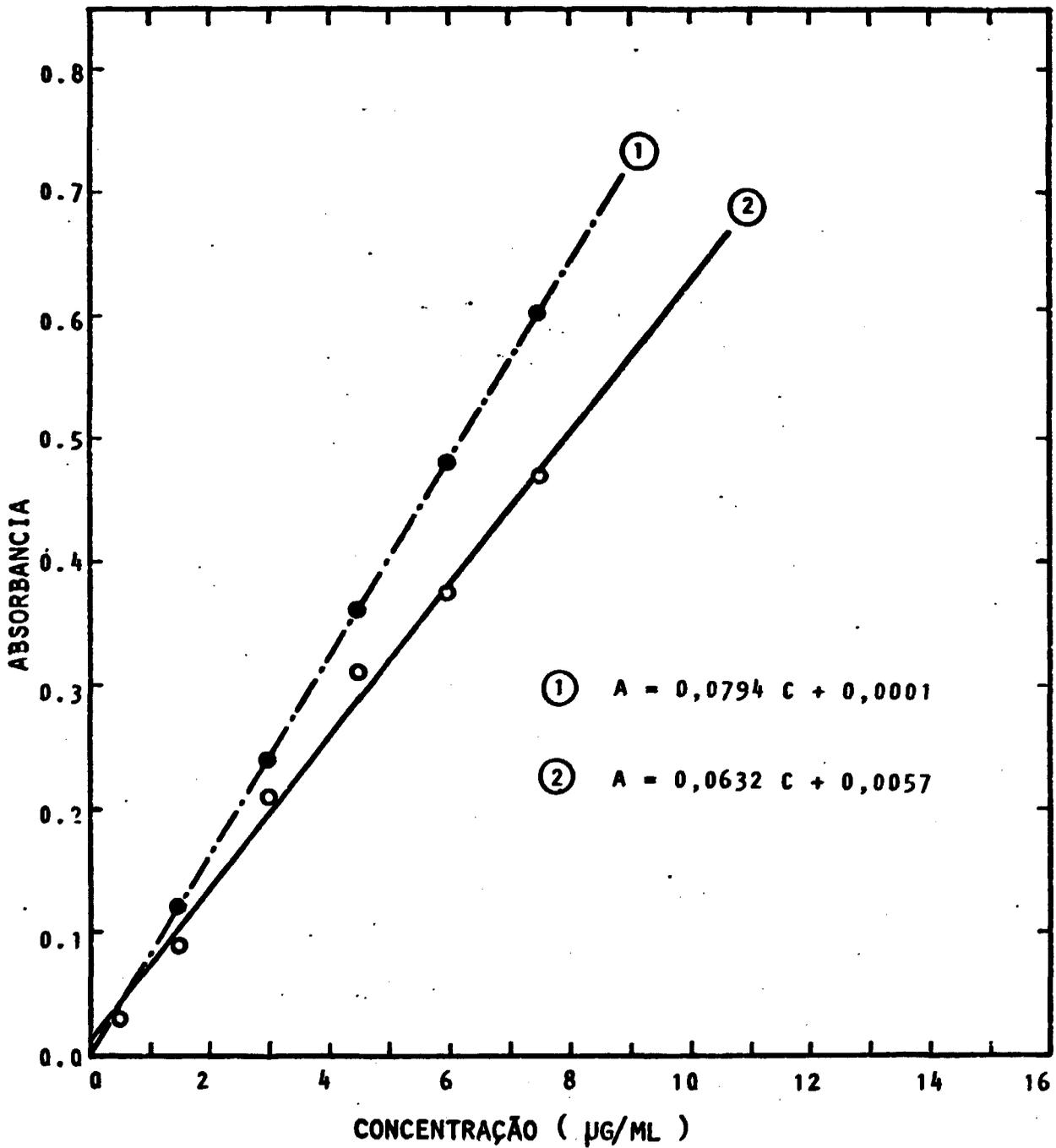


FIGURA 1 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE TORIO COM ARSENAZO III

(1) - MEDIDA DIRETA DE PADRÕES SEM SEPARAÇÃO QUIMICA

(2) - MEDIDA OBTIDA APÓS SEPARAÇÃO QUIMICA

8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - Petrow HG e Strehlow CD - "Spectrophotometric Determination of Thorium in Bone Ash Using Arsenazo III" - Analytical Chemistry 39(2), 265-267, Fevereiro 1967.
- 2 - Westland AD e Kantipuly CJ - "Procedures for Isolation and Determination of Thorium" - Talanta 30(10), 751-754, 1983.
- 3 - Carvalho Fortes LM - "Determinação de Tório em Amostras Ambientais via Espectrofotometria com Arsenazo III" - Tese de Mestrado - Departamento de Química, PUC - RJ.
- 4 - Canada Centre for Mineral and Energy Technology - "Radiochemical Procedures for Determination of Selected Members of the Uranium and Thorium Series" - Canmet Report (78-22), Janeiro 1979.
- 5 - Fries J e Getrost H - "Organische Reagenzien für die Spurenanalyse Merck" - 352-353, 1975.
- 6 - Poskanzer AM e Foreman Jr, BM - "A Summary of TTA Extraction Coefficients" - J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 323-336, 1961.
- 7 - Ingle Jr, JD - "Sensitivity and Limit of Detection in Quantitative Spectrometric Methods" - Journal of Chemical Education 51 (2), 100-105, Fevereiro 1974.
- 8 - Departamento de Proteção Radiológica Ambiental - "Manual de Procedimentos".