

VALIDAÇÃO DE MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO (TH) EM ÁGUAS

Luis Gustavo Custódio, Karine Dias Gomes e Rodrigo Leandro
Laboratório de Poços de Caldas - LAPOC

INTRODUÇÃO

O tório é um elemento radioativo com grande importância na indústria nuclear. Dentre os métodos espectrofotométricos para sua determinação, destacam-se aqueles utilizando o reagente Arsenazo III. Esta espécie forma quelatos estáveis em meio fortemente ácido, reduzindo a possibilidade de hidrólise parcial do analito. Poucas espécies interferem, a saber: Zircônio (proporção 1000:1), Ferro (III) (1000:1), Titânio (IV) (10:1), Urânio (IV) (6:1) e terras raras (50:1).

A fim de minimizar a interferência destas espécies, o tório é extraído da solução aquosa usando-se TOPO (tri-n-octilfosfinóxido) em meio de ciclohexano, seguido de re-extração em solução aquosa. Este reagente não extrai estes interferentes, com exceção de zircônio, cuja interferência é eliminada pelo uso de ácido oxálico e ácido ascórbico. Uma vez que fluoreto, sulfato, fosfato e outros íons interferem ao formar precipitados ou complexos com o íon tório, a determinação é realizada em meio fortemente ácido (3,5 a 6 mol/L). O complexo formado apresenta razão molar 1:3, com máximo de absorção a 665 nm.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é validar a metodologia de análise de tório em águas pelo método colorimétrico com arsenazo (III) e extração por TOPO. Estes estudos compreendem o primeiro passo para garantia de qualidade de um laboratório e integram os esforços para implementação

da ISO 17025 no Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (LAPOC/CNEN)].

METODOLOGIA

Vários parâmetros foram determinados para fins de validação do método: robustez, precisão, linearidade, exatidão, incerteza de medição, limite de detecção/quantificação.

A robustez foi avaliada usando-se o teste de Youden, em que sete condições analíticas foram selecionadas como críticas e avaliadas a partir de um experimento fatorial incompleto. Na determinação de linearidade, alíquotas de solução de tório (2 a 20 mL) fornecendo massa de analito na faixa de 0-30 mg foram usadas para análise por regressão linear (método dos mínimos quadrados). Testes de repetitividade foram conduzidos para determinar a precisão do ensaio, a partir da análise de soluções com níveis de tório baixo, médio e alto em relação à faixa linear de trabalho.

A exatidão foi avaliada a partir da adição de massas conhecidas de tório a amostras de águas. Os limites de detecção e quantificação foram estimados com base na razão sinal/ruído, a partir do desvio padrão de uma série de replicatas do branco. Os cálculos de incerteza foram estruturados de acordo com o Guia de Expressão de Incertezas de Medidas (GUM).

RESULTADOS

Os resultados dos parâmetros testados para validação do método são reportados a seguir:

Robustez: Oito variáveis analíticas foram selecionadas e avaliadas através de um

experimento fatorial incompleto (teste de Youden). Das condições testadas, apenas 2 apresentaram efeito significativo no resultado e puderam ser controladas experimentalmente através de modificação do procedimento analítico.

Linearidade: Foram preparadas 7 curvas de calibração com as seguintes massas de tório: 0,9; 1,7; 2,2; 4,3; 10,75; 21,5 e 32,5 µg. As massas utilizadas dependem dos valores de calibração das pipetas utilizadas para adição de soluções padrão de Th (0,5 – 2 ppm), por sua vez obtidas a partir de diluições convenientes de solução rastreável de Th 1000 mg/L.

Verificou-se que o método é linear na faixa testada (0,9 - 32,5 µg), porém, como faixa de trabalho linear, foi escolhido o intervalo de 0 a 21,5 microgramas de Tório, pois dificilmente encontram-se amostras com teores dissolvidos acima desta massa.

Exatidão: Para avaliação deste parâmetro, foram realizados ensaios de recuperação a partir da adição de massas perfeitamente definidas de Tório a amostras de águas, dentro da faixa de linearidade do método. Foram obtidos valores de recuperação de (100 ± 10)%. Estes resultados permitem inferir que as etapas de preparação de amostra não acarretam em perda significativa do analito ou contaminação da amostra.

Repetitividade: A repetitividade foi determinada utilizando-se três diferentes soluções de tório (fornecendo 1,4 µg, 4,5 µg e 20 µg do analito, ou seja, níveis baixo, alto e médio de acordo com a faixa de trabalho do método) que foram analisadas em um mesmo dia, pelo mesmo analista, 7 vezes. Nesta avaliação, foi calculado o coeficiente de variação (CV) para cada um dos conjuntos de dados. Foram obtidos valores de CV inferiores a 5%, que podem ser considerados como aceitáveis.

Limite de detecção e quantificação: calculado a partir de 10 replicatas do branco, analisadas em dias diferentes, foi de 0,41 mg de Th. Já o limite de

quantificação foi estimado como sendo igual a 0,57 mg de Th.

Incerteza de medição: Foi calculada de acordo com o Guia Eurachem "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement".

CONCLUSÕES

A metodologia analítica para quantificação de tório (método da extração com TOPO e detecção espectrofotométrica utilizando-se arsenazo III como reagente cromógeno) mostrou-se adequada para determinar a concentração do analito em amostras de água. O método proposto foi devidamente validado, através do estudo dos parâmetros de robustez, precisão, linearidade, exatidão, incerteza de medição, limite de detecção e limite de quantificação. A incerteza de medição também foi avaliada nestes estudos.

A continuidade do trabalho envolve a análise de padrões certificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M. Rozmaric, A.G. Ivsić, Z. Grahek, "Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection," *Talanta*, vol 80/1, pp.352-362 (2009).

[2] M. S. Bartlett, "Properties of sufficiency and statistical tests." *Proceedings of the Royal Statistical Society Series A*, vol 160, pp.268–282 (1937).

[3] ISO 5725-3:1994. "Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and results - Part 3: Intermediate Measures of Precision of a Standard Measurement Method." (2011)

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

FAPEMIG