

Validação de Método Espectrofotométrico para Determinação de Urânio (U) em Águas

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

INTRODUÇÃO

O método baseia-se na separação do urânio, por extração com tri-n-butil-fosfato (TBP) de uma solução contendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, EDTA e ácido tartárico. Segue-se uma reextração do urânio com solução de arsenazo(III), em tampão pH = 3, contendo fluoreto de sódio. A reação com arsenazo(III) forma um complexo estável de cor vermelho-violeta cuja absorção é medida em 650 nm.

Íons metálicos como Fe(III), Cu(II), Mn(II), Cr(III), Ni(II), Co(II) e outros suscetíveis de complexação pelo EDTA, não interferem no método por não serem estarídeos conjuntamente com o urânio.

O zircônio é mascarado pelo ácido tartárico, ou oxálico, e o tório, pelo fluoreto, na fase de reextração. A solução salina de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ previne as interferências de fosfato e fluoreto.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é acreditar a metodologia de análise de urânio em águas pelo método colorimétrico com arsenazo (III). 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 urânio (1 a 20 mL) fornecendo massa de analito na faixa de 0-30 μg 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 urânio 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, 4 variáveis 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: 2; 3; 4; 6; 10; 20 e 30 μg . As massas

utilizadas dependem dos valores de calibração das pipetas utilizadas para adição de soluções padrão de U (0,5 – 2 ppm), por sua vez obtidas a partir de diluições convenientes de solução rastreável de U 1000 mg/L.

Verificou-se que o método é linear na faixa testada (1 - 30 ug), porém, como faixa de trabalho linear, foi escolhido o intervalo de 0 a 20 microgramas de urânio, 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 Urânio 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 urânio (fornecendo entre 5 ug, 10 ug e 18 ug 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 0,54 µg de U. Já o limite de quantificação foi estimado como sendo igual a 1,3 µg U.

Incerteza de medição: Foi calculada de acordo com o Guia de Expressão de Incertezas de Medidas (GUM).

CONCLUSÕES

A metodologia analítica para quantificação de urânio mostrou-se adequada para determinar a concentração do analito em amostras de água. O método proposto foi devidamente acreditado, através do estudo dos parâmetros de robustez, precisão, linearidade, exatidão, incerteza de medição, limite de detecção e limite de quantificação, bem como a participação em programa de proeficiência nacional PNI. A incerteza de medição também foi avaliada nestes estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Rozmaric, M., Ivsić, A.G., Grahek, Z. "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- Bartlett, M. S. "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