



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE TÓRIO NO PROGRAMA DE MONITORAÇÃO AMBIENTAL DO IPEN-CNEN/SP.

Adir Janete Godoy dos Santos
Barbara Mazzilli

Divisão de Monitoração Ambiental
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear-SP

SUMÁRIO

No presente trabalho padronizou-se um método para a determinação quantitativa de microquantidade de tório total em amostras ambientais. A amostra foi solubilizada e o tório foi separado da matriz por coprecipitação na forma de fluoreto, empregando lantânio como carregador, dissolvido e percolado em coluna aniônica forte, em meio nítrico 8N. O tório foi eluído com ácido clorídrico 6M e determinado por fotometria empregando arsenazo III como agente cromóforo. Nas condições estabelecidas houve linearidade no intervalo de 0,1 a 10 μ g de Th. A sensibilidade do método foi de 0,08 μ g/g, rendimento químico de 86,5% e coeficiente de variação de 6%.

ABSTRACT

This paper describes a procedure for quantitative determination of ppm levels of thorium in environmental samples. The samples are leached and the thorium is coprecipitated quantitatively with lanthanum as fluoride. It is dissolved and separated by percolation on a strongly basic anion-exchange column in 8M nitric acid. After the sorption the thorium is eluted with 6M hydrochloric acid and determined spectrophotometrically by using arsenazo III. The method showed a linear response in the range of 0,1 to 10 μ g of thorium. The sensitivity was 0,08 μ g/g, the chemical recuperation 86,5% with coefficient of variation of 6%.

1. INTRODUÇÃO

Uma das metas do Programa de Monitoração Ambiental do IPEN (6), estabelecido pela Divisão de Monitoração Ambiental, é o levantamento dos níveis de concentração de radionuclídeos críticos do ponto de vista radiossanitário, tanto na área interna como no meio ambiente circunvizinho sob influência da instalação. Neste programa serão avaliadas amostras de água superficial e subterrânea, solo, sedimento de rio e cinza vegetal. Um dos radionuclídeos a ser quantificado é o tório natural, emissor predominantemente alfa, com energia de 4,012 MeV, visto que o IPEN produz grande quantidade de nitrato de tório puro, gerando neste processo quantidades diárias de efluentes líquidos.

Muitos procedimentos analíticos para a determinação de traços de Th em amostras ambientais envolvem etapas bem estabelecidas de lixiviação, coprecipitação, extração com solvente e/ou troca iônica, com a determinação final do Th por meio de técnicas fotométricas (2,8,11,14,21). A técnica espectrofotométrica com arsenazo III, em meio clorídrico 3M apresenta boa sensibilidade para o Th, mas exige a separação preliminar dos elementos interferentes, uma vez que em amostras ambientais o tório está geralmente acompanhado das terras-raras, U, Fe, Zr e muitos outros elementos que competem na reação Th-arsenazo (2,11,17).

Na padronização do método considerou-se as condições físico-químicas das amostras do IPEN, bem como sua aplicabilidade em trabalho de rotina, de forma que um grande número de amostras possam ser analisadas em um espaço de tempo relativamente curto sem detrimento na precisão e exatidão da determinação. O procedimento químico aqui padronizado gerou uma solução final de Th livre dos elementos que interferem seriamente. No método aqui proposto estabeleceu-se que após a lixiviação, microquantidade de Th foi separada da matriz por meio de coprecipitação de fluoreto de tório, empregando lantânio como carregador (2, 12, 15). O precipitado obtido foi tratado (15) e submetido à cromatografia de troca iônica, em meio nítrico 8N e resina aniônica forte (1, 2, 8, 9, 10, 11). A determinação quantitativa do tório foi feita por meio de técnica espectrofotométrica, empregando arsenazo III como agente cromóforo, leitura em 665nm e extrapolação direta em curva de calibração absorvância x massa- μgTh (8, 10, 11, 12, 14, 17, 19, 20).

2. SOLUÇÕES E REAGENTES

Solução padrão de tório.

Empregou-se nitrato de tório tetra hidratado (procedência IPEN),

estocado em dessecador sob vácuo; uma solução de 500 μ g/mL foi preparada. Para uso na curva padrão, o nitrato foi eliminado com ácido clorídrico (11). A solução de cloreto de tório resultante foi padronizada empregando titulação complexométrica com EDTA, em pH 2,5 usando xilenol-orange como indicador (7, 11, 21). Após a padronização preparou-se uma solução estoque de 40 μ gTh/mL em ácido clorídrico 6M, estocada a 4°C.

- resina aniônica fortemente básica, forma clorídrica, 200-400 mesh (dowex 1X-8). A resina foi purificada (4) e condicionada (11) em meio nítrico 8N. A cromatografia foi feita em coluna de vidro de 13X2cm, empregando 5g de resina seca.
- arsenazo III 0,1%, solução recém-preparada.
- padrão geológico procedência CNEN (3)
referência FT-1, 200 mesh, rico em fosfato contendo:
22,15 \pm 2,76 ppm Th
98,55 \pm 9,64 ppm U

3. EQUIPAMENTO

Espectrofotômetro Micronal, modelo B342-II, região espectral de 340 a 1000nm, cubeta de vidro com 1 cm de caminho óptico.

4. TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO QUÍMICA

- Dissolução da amostra sólida.

O pó homogeneizado a 200 mesh foi lixiviado à quente, em bequer de teflon com 10mL de cada ácido; HCl 11M e HNO₃ 14M. Foi submetido à digestão à 70°C por uma hora. Adicionou-se então 5 mL de HCl 6M e aqueceu-se para dissolver os sais (16). A solução resultante foi levada ao volume de 100 mL de água destilada e filtrada em papel qualitativo. Seguiu-se com o método para amostra líquida.

- Processamento da amostra líquida.

Partiu-se de uma alíquota de 100 mL de amostra aquosa (filtrada, pH 1,0), sob agitação magnética adicionou-se 10 mL de ácido fluorídrico concentrado e 5 mL de solução de lantânio (3 mg/mL) e submeteu-se a aquecimento próximo à ebulição. Após resfriamento centrifugou-se a 2000 rpm por 10 minutos. No sobrenadante foi repetido o passo de coprecipitação e o precipitado total foi dissolvido com 5 mL de solução de nitrato de alumínio 2M e 2mL de ácido nítrico concentrado e evaporado próximo à secura (2, 15). Adicionou-se 4 mL de ácido nítrico 8N e evaporou-se à secura. O soluto

resultante foi dissolvido em 50 mL de ácido nítrico 8N, e filtrado; obtendo-se a solução de percolação (11).

- Troca iônica

A cromatografia em resina de troca iônica foi feita percolando-se a solução de análise num fluxo de 2 mL/min, em coluna contendo 5g de resina na forma de nitrato. No meio e condicionamento empregado, ácido nítrico 8N, o Th é retido na resina ($K_d=320$) e o U ($K_d=16$) e outros elementos passam no efluente (1, 11). A coluna é lavada com 200 mL de ácido nítrico 8N, de modo a remover todos os elementos acompanhantes do Th, incluindo aqueles que foram fracamente retidos pela resina. Desprezou-se o efluente e a solução de lavagem. O Th é eluído da coluna percolando-se 200 mL de ácido clorídrico 6M.

- Eliminação de orgânicos e nitratos

Para a eliminação de nitratos e substâncias orgânicas provenientes da resina fez-se o tratamento subsequente da solução de eluição: evaporação à secura, evaporação consecutiva com 10 mL de ácido perclórico e ácido clorídrico concentrado; evaporação à secura com 0,3 mL de ácido fórmico e 10 mL de ácido clorídrico concentrado (11); dissolução final em 5 mL de ácido clorídrico 6M.

- Determinação espectrofotométrica.

Em tubo de ensaio de 15mL acrescentou-se 10 mg de ácido ascórbico; 2,4 mL de água destilada; 1,4 mL de ácido clorídrico 6M ; 1,0 mL da amostra; 0,2 mL da solução de arsenazo III 0,1%. A seguir homogenizou-se em agitador do tipo vortex.

A absorbância desta solução foi medida em cubeta de vidro, com caminho óptico de 1 cm, em 665nm, contra um prova em "branco" do ensaio. O teor de tório foi obtido por comparação com uma curva de calibração no intervalo de 0,1 a 10/ μ g de Th (17,18, 19).

5. RESULTADOS

- Limite inferior e superior de determinação.

As condições estabelecidas para a leitura espectrofotométrica foram: volume final de 5 mL, concentração de ácido clorídrico de 2,9M, concentração final de arsenazo III de 0,004% e ácido ascórbico de 0,2%.

Nestas condições estabeleceu-se a linearidade da reta de calibração: massa de Th por absorbância. A correlação linear foi sa-

tisfatória no intervalo de 0,1 a 10.0 μ g de tório, para 12 determinações.

- Coeficiente angular

A inclinação da curva foi acompanhada por um período consecutivo de três meses, apresentando um coeficiente de variação de 2,3% mesmo com a substituição dos reagentes empregados. O coeficiente angular obtido no período foi de $0,085 \pm 0,002$; para número de ensaios igual a 12.

- Extinção molar

O coeficiente de extinção molar obtido foi de $0,987 \times 10^5$, compatível com os valores citados na literatura, conforme a tabela 1.

TABELA 1

COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR (ϵ) DO Th EM ESPECTROFOMETRIA. * Calculado de acordo com a referência (17).

| $\epsilon * (10)^5$ | REFERÊNCIA |
|---------------------|-------------------|
| 0,987 | Presente trabalho |
| 0,487 | 11 |
| 0,750 | 4 |
| 1,150 | 12 |
| 1,300 | 17 |
| 0,938 | 21 |

- Sensibilidade

O limite inferior de determinação foi calculado segundo as recomendações da IUPAC (5), fazendo-se a leitura do "branco" contra água destilada.

O valor teórico obtido foi de 0,08 μ g, para número de leituras igual a 20. Na prática a menor massa empregada foi 0,1 μ g de tório.

- Rendimento químico

No cálculo do rendimento químico, e coeficiente de variação para amostras sólidas, empregou-se padrão geológico referência FT-1.

Na TABELA 2 são mostrados os resultados obtidos para número de

ensaios igual a 10, empregando-se 1g de padrão. O rendimento químico foi de 82,0%, com coeficiente de variação de 6,0%.

TABELA 2
RENDIMENTO QUÍMICO, PRECISÃO DO MÉTODO PARA
AMOSTRA SÓLIDA.

| Ensaio | Th empregado (μg) | Th determinado (μg) | Rendimento Químico (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 1 | 22,15 \pm 2,76 | 19,0 | 85,7 |
| 2 | " | 17,5 | 78,9 |
| 3 | " | 19,6 | 88,5 |
| 4 | " | 18,4 | 83,2 |
| 5 | " | 17,2 | 77,8 |
| 6 | " | 16,7 | 75,3 |
| 7 | " | 17,3 | 78,1 |
| 8 | " | 19,3 | 87,0 |
| 9 | " | 19,4 | 87,6 |
| 10 | " | 17,3 | 78,1 |
| Média \pm desvio padrão | | 18,2 \pm 1,1 | 82,0 \pm 4,9 |
| Coeficiente de variação (%) | | 6,0 | 6,0 |

6. DISCUSSÃO

Na troca iônica é muito importante a limpidez da solução de percolação, proveniente da dissolução de amostras ambientais sólidas (solo, sedimento ou rocha). Se a solução estiver turva o material em suspensão ficará retido no topo ou no suporte da resina e não será removido quantitativamente pela lavagem subsequente com ácido nítrico 8N. O material em suspensão ou precipitado, geralmente é formado por óxidos hidratados de Ti, Zr e Mo^{6+} (11,21). A presença deste material sólido na coluna é indesejável porque o Ti e Zr são totalmente solúveis na etapa de eluição do Th com HCl 6M(4, 11, 21), o cloreto de molibdênio formado é fortemente fixado na resina e não é eluído (4). Isto ocasiona interferência séria na técnica fotométrica e saturação mais rápida da resina(4,11).

De modo a evitar as interferências mencionadas acima, autores (11) sugerem manter a solução de percolação em repouso "over-night" e filtrá-la, adicionar ao filtrado o mesmo volume de ácido nítrico concentrado e manter em repouso por algumas horas, a turbidez fraca da solução pode ser eliminada por diluição com ácido nítrico 8N até um volume máximo de 300 a 400 mL.

A percolação do Th em meio nítrico 8N contendo 0,25 M ácido oxálico diminui acentuadamente a formação destes óxidos de Ti, Zr e Mo mas não elimina totalmente a sua interferência (21).

No presente trabalho a coprecipitação preliminar do fluoreto de tório funcionou como uma purificação do tório destes interferentes mais sérios na troca iônica.

Na coprecipitação os elementos terras-raras e parte do fluoreto de U^{VI} são arrastados juntamente com o tório, mas os elementos estáveis Zr, Bi, Pa, Sn, Ti, parte do Fe e Po permanecem no sobrenadante como fluoretos complexos solúveis (2,15). O aquecimento da amostra e a centrifugação, em substituição à filtração asseguram a coprecipitação quantitativa do tório. Os elementos total ou parcialmente arrastados na coprecipitação são seguramente eliminados na troca iônica. Em meio nítrico 8N o tório forma um complexo aniônico estável $[Th(NO_3)_6]^{2-}$ (9), com coeficiente de distribuição (Kd) de 320 e o UO_2^{2+} sob as mesmas condições é fracamente adsorvido com Kd igual a 16 (1, 11). Conseqüentemente este meio é aconselhável na análise de amostras minerais com tório em níveis de ppm e urânio em excesso (11). O Fe e as terras raras não são fixados em resinas aniônicas fortes em qualquer concentração de ácido nítrico (1).

Assegurou-se ainda a não interferência do Fe^{3+} na leitura fotométrica adicionando-se ácido ascórbico nesta etapa (17).

Em meio nítrico 8N formar-se-iam também complexos aniônicos, se presentes na amostra, os elementos Pu^{IV} , Np^{IV} , Pa e Au^{III} (1) e ficariam coadsorvidos na resina juntamente com o Th. Na eluição do Th com HCl 6M o Pu^{IV} (Kd = 1000) e o Au (Kd= 1000) permanecem fortemente retidos. O Np^{IV} (Kd = 40) e o Pa (Kd = 100) ficam parcialmente fixados, mas a porção eluída não interfere na leitura do tório com arsenazo III.

Após sua eluição da resina aniônica, embora não contaminado com outros íons metálicos, o tório contém quantidades significativas de nitrato e substâncias orgânicas provenientes da resina. Os orgânicos mascaram o Th parcial ou totalmente na leitura fotométrica e os nitratos, mesmo em quantidades de traços, destroem o

arsenazo por oxidação (11).

A eliminação efetiva deste material orgânico não é obtida com evaporações sucessivas com água-régia (11,21). A destruição quantitativa dos orgânicos é obtida com excesso de ácido perclórico (11) ou com permanganato de potássio em meio clorídrico à quente (11,21) ou eliminação da interferência espectrofotométrica empregando ácido oxálico na leitura (21).

Após destruição das substâncias orgânicas, o nitrato presente pode ser eliminado pelo tratamento do resíduo com ácido fórmico e ácido clorídrico concentrados (11). A interferência fotométrica do nitrato é eliminada usando-se ácido ascórbico na leitura (11).

No método padronizado optou-se pela destruição dos orgânicos e nitratos com ácido perclórico e ácido fórmico, respectivamente (11), além de acrescentar ácido ascórbico na leitura.

A leitura fotométrica de Th com arsenazo tem sensibilidade máxima em meio clorídrico 9N. Optou-se pela leitura em meio 3M porque nestas condições é possível mascarar o Zr com ácido oxálico, oxidar o U^{IV} a U^{VI} , reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} , eliminando-se assim as possíveis interferências mais sérias (17).

Com este procedimento assegurou-se uma leitura real do tório presente, maior estabilidade do complexo tório-arsenazo e seletividade química do método, possibilitando a análise de traços de tório em matrizes minerais com excesso de U, terras raras, Ti, Cr^{3+} , Ni, Zr, e Fe^{3+} , os interferentes mais sérios (17). O nível de sensibilidade e linearidade da curva estão no intervalo de quantidade de tório encontrado em amostras ambientais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ABRÃO, A. Operações de troca iônica - SP - Publicação IEA, 1972.
- (2) ALMODOVAR, I. Method for the isolation of thorium from siliceous materials
IN : Anal. Chim. Acta, 33 : 426-433, 1965
- (3) BARRETO, P.M.C. Padrões analíticos nacionais para análise de urânio e tório - RJ - CNEN, 1987.
(DMAT - 013-87).

- (4) HARLEY, J.H. Environmental Measurements Laboratory Procedures Manual - N.Y. - E.M.L. U.S Department of Energy, 1981. (HASL - 300- 1981).
- (5) International Union of Pure and Applied Chemistry "Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - II. Data Interpretation. Spectr. Acta 33B : 241-245, 1978.
- (6) JACOMINO, V.M.F.; GORDON, A.M.P.L.; VENTURINI, L. Avaliação Radiossanitária do Sistema Aquático Sob influência do IPEN CNEN/SP - SP - Publicação IPEN, abril 1989.
- (7) KHOSLA, M.M.L.; RAO, S;P. - Selective extraction of Thorium with N-Benzylaniline in chloroform from sulphuric acid media IN : Anal. Chim. Acta, 54 : 315-320, 1971.
- (8) KIRIYAMA, T. Ion-exchange separation and espectrophotometric determination of zirconium, thorium and uranium in silicate rocks with arsenazo III. IN : Anal. Chim. Acta, 71 : 375 -381, 1974.
- (9) KORKISCH, J. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Pergamon, Oxford, 1969.
- (10) KORKISCH, J.; DIMITRIADIS, D. Anwendung von Ionenaustauschverfahren zur bestimmung von spurenelementen in natürlichen wassern - III. IN : Talanta, 20 : 1303-1308, 1973.
- (11) KORKISCH, J.; DIMITRIADIS, D; Anion exchange separation and spectrophotometric determination of thorium in geological samples. IN: Talanta, 20 : 1199 - 1205, 1973.
- (12) MARCZENKO, Z. Separation and spectrophotometric determination of elements. Ellis Horwood Limited, New York, 1986.
- (13) ONISHI, H.; SEKINE, K. Spectrophotometric determination of zirconium, thorium and rare earths with arsenazo III after extractions with thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylamine. IN: Talanta, 19: 473-478, 1972.
- (14) PAKALNS, P. Interference of titanium in the determination of thorium in rocks with arsenazo III. IN: Anal. Chim. Acta, 58: 463-467, 1972.

- (15) PIRES DO RIO, M.A.; GODOY, J. M. O. Determinação espectrofotométrica de tório com arsenazo III em águas - R.J. -CNEN. 1985 (NT 006-85).
- (16) POLLOCK, E.N. The spectrophotometric determination of uranium and thorium in ores.
In: Anal.Chim.Acta,88: 399-401, 1977.
- (17) SAVVIN, S. B. Analytical use of arsenazo III.
In: Talanta,8: 673-685, 1961.
- (18) SAVVIN, S. B. Analytical Applications of arsenazo III.II.
In: Talanta,11: 1-6,1964.
- (19) SAVVIN, S. B. Analytical applications of arsenazo III.III.
In: Talanta,11:7-19,1964.
- (20) STRELOW, F. W. E.; VANDER WALT, T. N. Comparative study of the masking effect of various complexants in the spectrophotometric determination of uranium with arsenazo III and chlorophosphonazo III.
In: Talanta,26: 537-542, 1979.
- (21) VICTOR, A. H.; STRELOW, F. W. E. Accurate determination of trace amounts of thorium in silicate rocks by cation-exchange chromatography and spectrophotometry.
In: Anal. Chim. Acta, 138:285-294, 1982.