

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE URÂNIO(VI) COM ARSENAZO III, EM MEIO NÍTRICO

Mitiko Yamaura, Luciana Yukie Wada e Fernando Castilho Ribeiro

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400
05508-900 Butantã, São Paulo - SP - Brasil

RESUMO

O arsenazo III é um reagente orgânico normalmente utilizado para determinação espectrofotométrica de vários elementos, incluindo o urânio, tório, plutônio, bário, estrôncio, háfnio, bismuto e terras raras. As reações de arsenazo III com os cátions são muito sensíveis, porém apresentam baixa seletividade. O U(VI) reage com arsenazo III em meio ácido diluído de pH 1 a 3 com formação do complexo metal/ligante 1:1 e reage em meio ácido forte, com formação de espécies 1:1, 1:2 e 1:3. O trabalho descreve um estudo detalhado da influência do pH, a estabilidade do complexo formado e a interferência dos íons Fe(III).

Keywords: spectrophotometric determination; uranium (VI); arsenazo III.

I. INTRODUÇÃO

O arsenazo III (1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-ácido sulfônico-2,7 bis(azo-2)-ácido fenil arazônico) apresenta a habilidade de formar quelatos estáveis coloridos com vários elementos sendo, portanto, utilizado para determinações espectrofotométricas de urânio, tório, plutônio, neptúlio, bário, estrôncio, paládio, nióbio, bismuto e terras raras. As reações de arsenazo III com os cátions são muito sensíveis, porém apresentam baixa seletividade. Conseqüentemente, a maioria dos métodos analíticos inclui um estágio preliminar para aumentar a seletividade do elemento de interesse, como por exemplo, usando agentes mascarantes [1], técnicas de extração por solvente e de troca-iônica [2]. O arsenazo III é um pó cristalino, vermelho escuro, solúvel em água ou em solução ligeiramente ácida e insolúvel em ácidos concentrados, solução saturada de NaCl, acetona ou álcool. O reagente é estável na forma sólida e em solução, não apresentando mudança nas suas propriedades, mesmo quando guardado por um longo período. A cor da solução aquosa de arsenazo III depende do pH do meio: na faixa de concentração de 0,01 a 0,1%, geralmente utilizada, apresenta-se uma cor rosa ou vermelha em pH 0 a 1 e uma cor violeta ou azul em pH maior que 5.

Em meio ácido diluído de pH 1 a 3, o U(VI) reage com arsenazo III com formação do complexo metal/ligante 1:1 e apresenta baixa seletividade com relação ao tório [3], zircônio, ferro(III), vanádio, cromo e terras raras. Nas soluções de análise, o intervalo de pH de 1 a 3 é obtido por adição de solução tampão ou por ajuste de acidez utilizando um indicador. Em meio ácido nítrico, clorídrico e perclórico de 5 a 7 mol/L e na presença de um grande

excesso de arsenazo III em relação ao estequiométrico, a reação é mais sensível e seletiva. Nessas condições formam-se os complexos 1:1, 1:2 e 1:3, apresenta maior coeficiente de absorvidade molar e o número de elementos interferentes é consideravelmente reduzido [2].

O presente trabalho descreve um estudo detalhado da eficiência da solução tampão acetato de sódio-ácido acético, da influência do pH e da concentração de arsenazo III na absorvância do complexo, da estabilidade do complexo formado e da interferência dos íons Fe(III).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes. Solução padrão de nitrato de urânio foi obtida por dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro, preparado no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN, BR; solução aquosa de arsenazo III 0,06% (m/v); solução tampão de acetato de sódio 0,008 mol/L e ácido acético 0,46 mol/L, pH 2,87; solução de nitrato de Fe(III); solução de ácido ascórbico 1% (m/v); e demais reagentes químicos de marca Merck.

Equipamentos. Espectrofotômetro UV/Vis, B582, Micronal.

Procedimento. Consistiu basicamente em pipetar uma alíquota de solução de U(VI) em um balão de 10 mL, adicionar uma alíquota de solução de arsenazo III e completar o volume com água destilada ou com solução tampão, descrito detalhadamente de acordo com cada estudo realizado no item III. A solução de referência (solução branco) foi preparada da mesma forma que a

solução de análise, porém sem a adição de solução de U(VI).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro de Absorção do Complexo U(VI)-Arsenazo III. Preparou-se o complexo com 20 µg de U(VI) em meio nítrico, 1 mL de arsenazo III e a solução tampão. Variou-se o comprimento de onda da solução de referência e da amostra contendo o complexo. A Fig. 1 mostra o espectro de absorção do arsenazo III e do complexo U(VI)-arsenazo III em meio nítrico. A absorbância máxima obtida foi em 650 nm e verificou-se que o complexo formado é estável durante o tempo estudado de 1 h (Fig. 2).

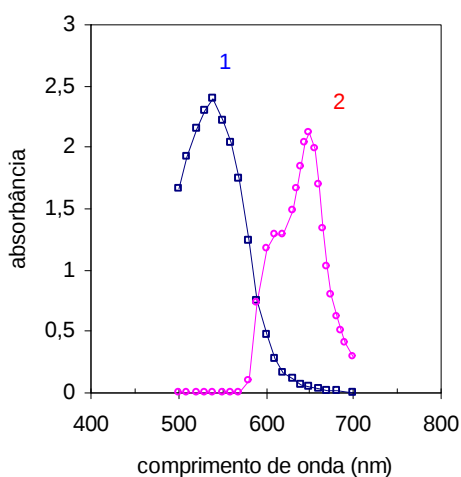


Figura 1. Espectros de Absorção do Arsenazo III e do Complexo U(VI)-Arsenazo III. Curva 1: Absorbância da Solução Branco contendo 1mL de Arsenazo III em Solução de Acetato de Sódio-Ácido Acético.

Curva 2: Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III em Meio Nítrico e Acetato de Sódio-Ácido Acético, pH=2,86. Valores de Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III multiplicados por 5.

Influência dos Íons Fe(III). Prepararam-se soluções de U contendo Arsenazo III e concentrações variadas de íons Fe(III). Considerando-se uma precisão de análise de até 1,5%, a Fig. 3 mostra que os íons Fe(III) de concentração superior a $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L interferem na absorbância do complexo de U com arsenazo. A partir dessa concentração, a absorbância do complexo aumenta exponencialmente chegando a um erro de 25% com $3,2 \times 10^{-5}$ mmol/mL de Fe(III).

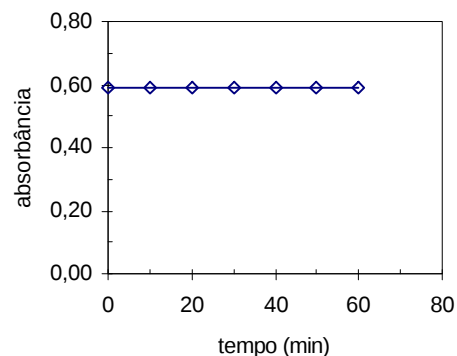


Figura 2. Estabilidade do Complexo U(VI)-Arsenazo III em Meio Nítrico/Acetato de Sódio-Ácido Acético. U(VI) = 27 µg.

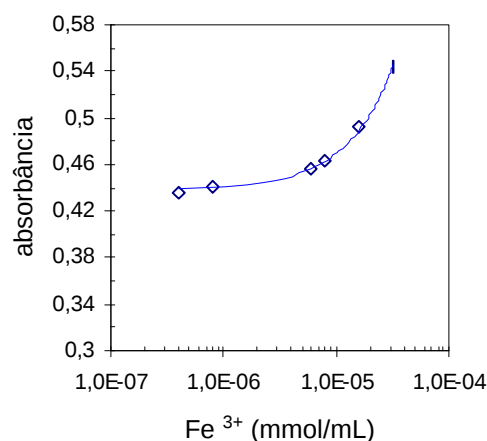


Figura 3. Variação na Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III com o aumento da Concentração dos Íons Fe(III). Massa de U(VI)=20 µg em Meio Nítrico, pH=3. Solução Branco: 1 mL de Arsenazo III e Solução Tampão.

Segundo Onishi e colaboradores [4], a adição de 1 mL de ácido ascórbico a 1% reduz os íons Fe(III) a Fe(II), eliminando a sua interferência na absorbância do complexo U-arsenazo. Entretanto, os autores não estudaram a estabilidade dos íons Fe(II) na solução de análise. Desse modo, neste estudo verificou-se a estabilidade dos íons Fe(II) provenientes da redução do Fe(III) com ácido ascórbico. Na presença de $3,2 \times 10^{-4}$ mmol de Fe(III) em 20 µg de U no balão de 10 mL, adicionaram-se 400 µL de ácido ascórbico 1% (m/v), 1 mL de arsenazo III e completou-se o volume com solução tampão. Realizou-se a leitura de absorbância da amostra, dividida em duas cubetas, a cada 10 min até completar 120 min. Uma cubeta ficava dentro do espectrofotômetro e a outra era retirada e colocada no espectrofotômetro a cada leitura. A Fig. 4 mostra que rapidamente os íons Fe(II) são oxidados a Fe(III), os quais intensificam a absorbância do complexo U(VI)-arsenazo III. Após 50 min, a oxidação do Fe(II) da cubeta que ficou o tempo todo no espectrofotômetro foi mais rápida que da cubeta que era retirada e colocada a cada leitura. A absorbância do complexo U(VI)-arsenazo III

na presença de íons Fe(II) deve ser lida rapidamente, logo após a sua preparação, visto que a reação de re-oxidação do Fe é rápida.

Influência da Concentração de HNO_3 na Absorbância do Complexo U(VI)-arsenazo III preparado em Meio Acetato de Sódio e Ácido Acético. Visto que as soluções nítricas de U provenientes do rejeito nuclear apresentam altas concentrações de HNO_3 , estudou-se a influência da concentração de HNO_3 na absorbância do complexo U(VI)-arsenazo III. Prepararam-se as amostras em balões de 10 mL adicionando 1 mL de solução nítrica contendo 20 μg de U(VI), 1 mL de arsenazo e completando-se o volume com a solução tampão. Variou-se o número de mols de HNO_3 da solução nítrica de U . Realizou-se a leitura do pH final e da absorbância do complexo de cada amostra preparada. A Fig. 5 mostra que o pH da solução final completada com tampão, de pH 2,89, varia com a concentração de HNO_3 de cada solução de U e a Fig. 6 mostra a variação de absorbância com o pH final. Pela Fig. 6 observa-se um intervalo de pH da solução em que a absorbância do complexo é constante. Este intervalo de pH varia de 1,12 a 1,63 que corresponde a 0,451 a 0,163 mmol de íons de HNO_3 na solução final, respectivamente, como mostra a Fig. 5.

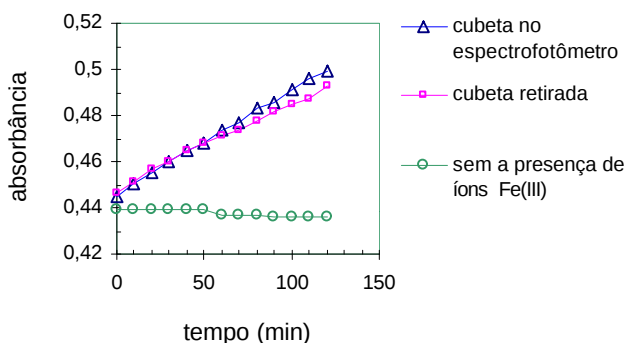


Figura 4. Variação da Absorbância com o Tempo do Complexo U(VI)-Arsenazo III após a Redução dos Íons Fe(III) a Fe(II) com o Ácido Ascórbico.

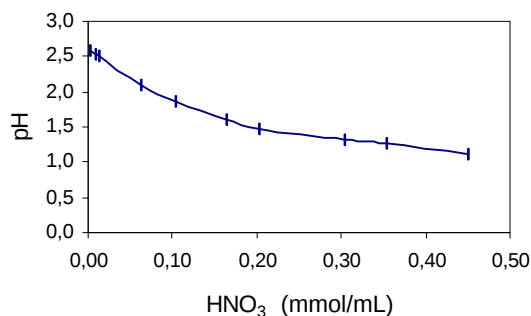


Figura 5. Variação de pH Final com a Concentração de HNO_3 da Solução de U (1 mL de solução contendo 20 μg de U).

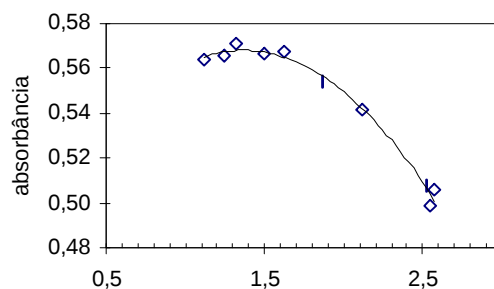


Figura 6. Variação da Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III com o pH final da Amostra preparada com Solução Tampão.

Influência da Concentração de HNO_3 na Absorbância do Complexo U(VI)-arsenazo III preparado em Meio Aquoso. No estudo anterior verificou-se que o pH da solução final de U-arsenazo completado com solução tampão varia significativamente com o número de mols de HNO_3 e, conseqüentemente, têm-se valores diferentes de absorbância do complexo. Desse modo, verificou-se a variação do pH e da absorbância preparando o complexo U-arsenazo sem a solução tampão. Em um balão de 10 mL adicionaram-se 1 mL de solução de nitrato de urânio de diferentes concentrações de HNO_3 , 1 mL de arsenazo III e completou-se o volume com água destilada. A Fig. 7 mostra nova variação de absorbância com o pH, onde verificam-se valores de absorbância constante no intervalo de pH de 1,29 a 2,01, que corresponde 0,563 a 0,053 mmols de HNO_3 . Para 1 mL de solução de U , este intervalo corresponde a concentração de HNO_3 de 0,563 mol/L a 0,053 mol/L. Os valores mostram que na ausência de solução tampão, o U de solução nítrica pode ser analisada em intervalo maior de concentração de HNO_3 .

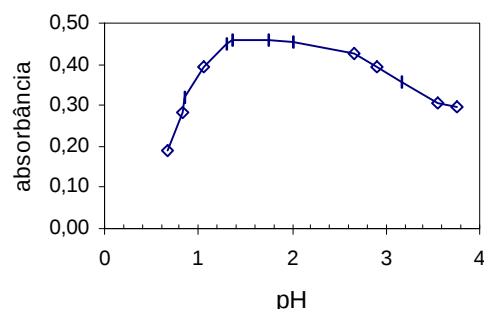


Figura 7. Variação da Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III com o pH Final da Amostra preparada com 1 mL de Arsenazo III 0,06% e Água Destilada.

Variação da Concentração de Arsenazo III na Absorbância do Complexo U(VI)-arsenazo III. Neste experimento, na preparação da amostra para análise de U , variou-se o volume da solução de arsenazo III 0,06%. Em um balão de 10 mL adicionaram-se 1 mL de solução de U (20 μg) com diferentes concentrações de HNO_3 , volumes

variados (1, 2, 3 e 4 mL) de arsenazo III e completou-se com água destilada. Para cada amostra preparada fez-se a leitura do pH final e da absorbância do complexo de U-arsenazo. As Fig. 8 e 9 mostram que dos volumes estudados, o de 3 mL de arsenazo apresentou maiores valores de absorbância em um intervalo maior de pH (0,99 a 2,13). Em 1 e 5 mL de arsenazo III observou-se uma diminuição nos valores de absorbância do complexo U(VI)-arsenazo III.

Curva de Calibração. Prepararam-se soluções padrão de urânio(VI) em HNO_3 0,16 mol/L e traçou-se a curva de calibração preparando as amostras com 1mL da solução de U(VI), 3 mL de arsenazo III 0,06% e água destilada. A curva obtida apresentou um coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,9998 e um limite de análise de $5\mu\text{g}$ a $60\mu\text{g}$ de U(VI) em ácido nítrico (Fig. 10). Baseando-se nos resultados obtidos da Fig. 9, fixou-se a validade da curva para valores de pH no intervalo de 1,00 a 2,00 da solução final preparada com arsenazo III, no balão de 10 mL, correspondente a 0,075 e 0,785 mmol de HNO_3 , respectivamente.

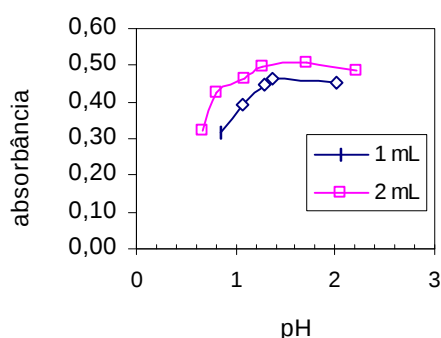


Figura 8. Variação da Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III com a Quantidade de Arsenazo III 0,06% (1 e 2 mL) para cada pH da Amostra.

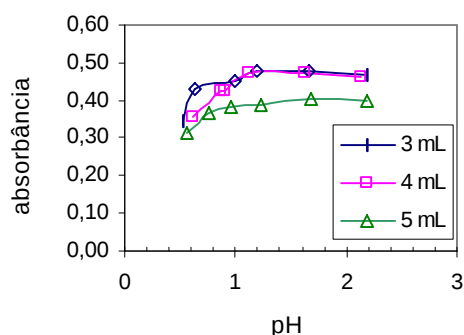


Figura 9. Variação da Absorbância do Complexo U(VI)-Arsenazo III com a Quantidade de Arsenazo III 0,06% (3, 4 e 5 mL) para cada pH da Amostra.

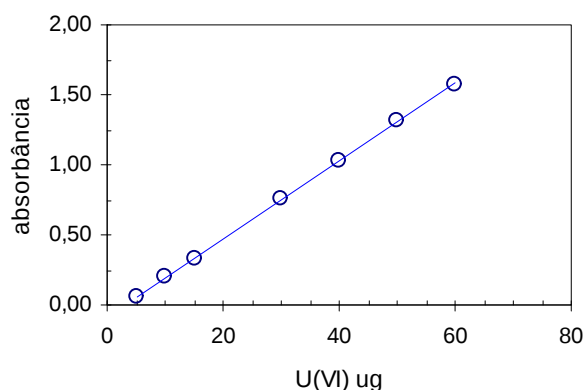


Figura 10. Curva de Calibração para o U(VI) em Meio Nítrico, 3 mL de Arsenazo III 0,06% em Balão de 10 mL.

IV. CONCLUSÃO

A determinação de U(VI) de meio nítrico com arsenazo III e água destilada é simples e rápida. O complexo formado é estável por 2 h. Na análise de U(VI) em meio nítrico com arsenazo III é necessário controlar a concentração de HNO_3 ou o pH. O uso da solução tampão de acetato de sódio 0,008 mol/L e ácido acético 0,46 mol/L e 1 mL de arsenazo III 0,06% permite a análise no intervalo de pH de 1,12 e 1,63, enquanto o uso de água destilada permite em pH mais alto, ou seja no intervalo de 1,29 a 2,01. A interferência dos íons Fe(III) pode ser controlada pela redução ao Fe(II) com ácido ascórbico, entretanto, a reação de re-oxidação é rápida sendo necessário realizar a leitura da absorbância logo após a preparação do complexo U(VI)-arsenazo III. Com maior quantidade de arsenazo III é possível a determinação em pH mais baixo. Entretanto, em um grande excesso de arsenazo III observou-se uma diminuição nos valores de absorbância do complexo U(VI)-arsenazo III.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela ajuda financeira e ao CNPq pela bolsa de IC.

REFERÊNCIAS

- [1] Kadam B.V., Maiti B., Sathe R.M., **Selective spectrophotometric method for the determination of uranium(VI)**, Analyst, vol. 106, p. 724-726, 1981.
- [2] Pérez-Bustamante J.A., Delgado F. P., **The extraction and spectrophotometric determination of sexavalent uranium with arsenazo III in aqueous-organic media**, Analyst, vol. 96, p. 407-422, 1971.
- [3] Borák J., Slovák Z., Fisher J., **Verwendung mäßig dissoziierter komplexe bei spektralphotometrischen**

bestimmungen-II. Reaktionen von arsenazo III mit uranyl und thorium(IV), Talanta, vol. 17, p. 215-229, 1970.

[4] Onishi H., Sekine K., **Spectrophotometric determination of zirconium, uranium, thorium and rare earths with arsenazo III after extractions with thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylamine**, Talanta, vol. 19, p. 473-478, 1972.

ABSTRACT

Arsenazo III is an organic reagent usually used for the photometric determination of various elements, including the uranium, thorium, plutonium, barium, strontium, hafnium, bismuth and the rare earth elements. The reactions of arsenazo III with many elements are very sensitive and, consequently is not specific for any element. Arsenazo III with U(VI) gives a 1:1 coloured complex in diluted acid solution of pH 1 to 3, and in strong acid media forming 1:1, 1:2 and 1:3 species. In this work, a detailed study of the influence of pH is described. The stability of formed complex and the interference of Fe(III) ions were also studied.