

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1976

03.76.15

CNEA-NT 22/76

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEPARACION DE URANIO DE AGUAS SALINAS
PARA DETERMINACION FLUORIMETRICA

Por

Fernando H. LARUMBE

María Cristina SKRZYWANEK

Gerencia de Materias Primas - Laboratorio de Geoquímica

BUENOS AIRES

- 1976 -

I N D I C E

	pág.
I - INTRODUCCION	1
II - MODIFICACION PROPUESTA	1
III - FUNDAMENTO	2
IV - LIMITES DE USO	2
V - ELEMENTOS REQUERIDOS	2
VI - METODO OPERATORIO	3
VII - EXPRESION DE RESULTADOS	4
VIII - PREPARACION DE LA COLUMNA	4
IX - NOTAS	5
X - ENSAYOS EFECTUADOS	6
XI - ESQUEMA	
XII - BIBLIOGRAFIA	

SEPARACION DE URANIO DE AGUAS SALINAS PARA
DETERMINACION FLUORIMETRICA

RESUMEN: El método propuesto es recomendable para la determinación de uranio en aguas de elevada salinidad. Consiste en una previa separación de la mayor parte del contenido salino por cromatografía de partición a través de resina del tipo KEL-F en columna y Tributil Fosfato (TBP). El uranio fijado en la columna se reextrae con agua destilada para seguir de ahí en adelante el dosaje por fluorimetría.

El proceso descrito resulta aplicable a concentraciones de uranio no menores de 5 p.p.b. y contenido salino de hasta 40 gramos por litro de sales totales.

URANIUM SEPARATION FROM BRINES FOR FLUORIMETRIC DETERMINATION

SUMMARY: The method propounded here is commendable for the determination of uranium in brines. It consists of a previous separation of the largest part of the salt content by partition chromatography on a KEL-F column and Tri-n-butyl phosphate (TBP).

The uranium retained in the column is reextracted by means of distilled water, to be followed, from there on, by a fluorimetric dosimetry.

The described method is applicable to all uranium concentrations of no less than 5 ppb in brines of up to 40 grams per litre total salt content.

SEPARACION DE URANIO DE AGUAS SALINAS
PARA DETERMINACION FLUORIMETRICA

I - INTRODUCCION

La determinación de uranio en aguas, con contenidos de algunas partes por billón (p.p.b.) de dicho elemento constituye una de las tareas más comunes de la prospección geoquímica.

El método habitual adoptado entre nosotros (1), consiste en su primera etapa, en una evaporación de 10 ml. de agua sobre una banda de papel cromatográfico de 25 x 140 mm. En segundo término, el uranio se separa por cromatografía y se dosa por fluorimetría. El procedimiento citado resulta aplicable a los tenores de 0,1 a 150 p.p.b. para aguas cuyo contenido salino no exceda 1,5 gr/litro.

Cuando las aguas sometidas a análisis superan el máximo salino, la etapa de evaporación no puede realizarse eficazmente por la gran acumulación de material sólido en la banda de papel cromatográfico, imposibilitando así los siguientes pasos.

En los casos que debimos tratar, se encuentran las aguas del Valle de Conlara - Pcia. de San Luis, cuyo contenido salino en algunos casos supera ampliamente la cifra máxima precedentemente citada.

II - MODIFICACION PROPUESTA

Entre las muchas experiencias realizadas con el objeto de obtener la correcta desalinización de las aguas sin pérdida de uranio se encontraron dificultades consistentes en el excesivo uso de material y complejidad de pro-

./2.-

cesamiento, en medios precarios como los ensayos a campo en laboratorios móviles. Debió optarse por algún método que ahorrara operaciones de lavado, precipitación y filtrados, pensándose así en la separación del U por cromatografía de partición en fase inversa, sobre resina KEL-F, (2) en columna.

III - FUNDAMENTO

El pasaje del agua muestra, convenientemente acidificada con ácido nítrico concentrado a través de una columna con resina KEL-F (3) y Tributyl Fosfato (T.B.P.), retiene el uranio pero no la mayor parte de las sales que resultan así eliminados. El uranio fijado en la columna se eluye con agua destilada siguiendo de ahí en adelante el método cromatográfico habitual (1) y ulterior dosaje por fluorimetría.

IV - LIMITES DE USO

El método resultó aplicable a tenores de uranio no menores de 5 p.p.h. y a concentraciones salinas de hasta 40 g/litro de sales totales. Puede tomarse como límite de uso del método, las aguas cuya conductividad exceda los $4.500 \mu\text{U}/\text{cm}$.

V - ELEMENTOS REQUERIDOS

a) REACTIVOS:

Acido nítrico (c) p.a.

Fosfato de tributilo (T.B.P.) p.a.

Resina KEL-F molida entre 50 y 80 #

./

./3.-

b) SOLUCIONES:

Acido nítrico 3,2 M (c.a.)

Medir 100 ml de HNO_3 (c) p.a. $D = 1,42$ y diluir en probeta a 500 ml con agua destilada.

c) MATERIAL: Pipetas de 10 ml.

Matraces aforados de 50 ml c/tapa.

Columnas de vidrio de la forma y dimensiones según esquema.

Lana de vidrio.

Vasos de ppdo. de 100 ml.

Probeta c/tapa de 500 ml.

Varilla de vidrio de 20 cm de longitud.

VI - METODO OPERATORIO

a) preparación de muestra: medir exactamente 10 ml de ácido nítrico concentrado y pasar a un matraz aforado de 50 ml. Completar el volumen con agua muestra. Homogeneizar bien.

b) tratamiento:

1) agregar a la columna (casi seca) 10 ml de solución de HNO_3 3,2 M y dejar escurrir a velocidad: no mayor de una gota por segundo hasta el pase del ácido (apenas dejar cubierto el nivel superior de la columna) (nota a).

2) agregar al embudo de la columna, la muestra contenida en el matraz aforado, dejando escurrir a velocidad no mayor de una gota por segundo (nota b) en las mismas condiciones que en el punto 1. Se desechan los líquidos.

./

./4.-

- 3) Agregar 1 ml de agua destilada y escurrir. Desechar nuevamente el líquido eluido.
 - 4) agregar agua destilada, a la columna, en varias porciones, habiendo colocado previamente un matraz vacío y limpio, de 50 ml, debajo. Pasar el agua destilada gota a gota (no más de una gota por segundo), hasta completar el volumen del matraz. Taparlo, homogeneizar bien y volcar el contenido a un frasco plástico que se rotulará con el número de muestra.
 - 5) Proceder evaporando 10 ml como se indica en el método habitual (1) para aguas.
- c) fluorimetría: como se indica en el método habitual (1) para aguas (nota c).

VII - EXPRESION DE RESULTADOS

$$U \text{ p.p.b.} = \frac{(X - B)}{(E - B)} \times 1,25$$

X = promedio de lecturas de una muestra

E = promedio de lecturas del patrón

B = promedio de lecturas del blanco (nota c).

VIII - PREPARACION DE LA COLUMNA

Tamizar resina KEL-F usando la porción que pasa un tamiz 50 y retiene un tamiz 80.

Pesar alrededor de 3 gramos, colocar en un vaso de ppdo. de 100 ml, agregar T.B.P. gota a gota y agitar con una varilla de vidrio hasta formar una pasta. Cubrir con solución de HNO_3 3,2 M y agitar. Ayudándose con la varilla transferir la resina a la columna a la cual previa-

./

./5.-

mente se colocó un tapón de lana de vidrio en la parte inferior. Comprimir la resina (notas d - e - f) con la varilla hasta unos 3 cm del nivel superior de la columna y colocar un tapón de lana de vidrio. Escurrir el líquido en exceso y lavar con agua hasta que no salga más T.B.P. (aproximadamente un litro de agua de lavado).

IX - NOTAS

- a) No conviene que la columna se seque pues pueden formarse vías de paso a través de la resina, que produzcan luego pérdidas de uranio.
- b) El pasaje de soluciones a través de la columna no debe producirse a velocidad menor de una gota por segundo por resultar muy lento, ni mayor, pues el uranio no se fijaría.
- c) Se debe hacer un blanco para cada serie, procediendo como se indica en VI-b punto 1 a 4, pero usando agua destilada en lugar de muestra.
- d) El relleno de la columna no debe ser muy comprimido pues el líquido no pasa o pasará muy lentamente.
- e) El relleno de la columna debe ser lo suficientemente homogéneo como para no formar vías de paso que hagan perder el uranio por canalización, sin atravesar la columna.
- f) Si el relleno de la columna es muy compacto y el líquido no pasa, se deberá desarmar, quitar parte del material y armar nuevamente.

./6.-

X - ENSAYOS EFECTUADOS

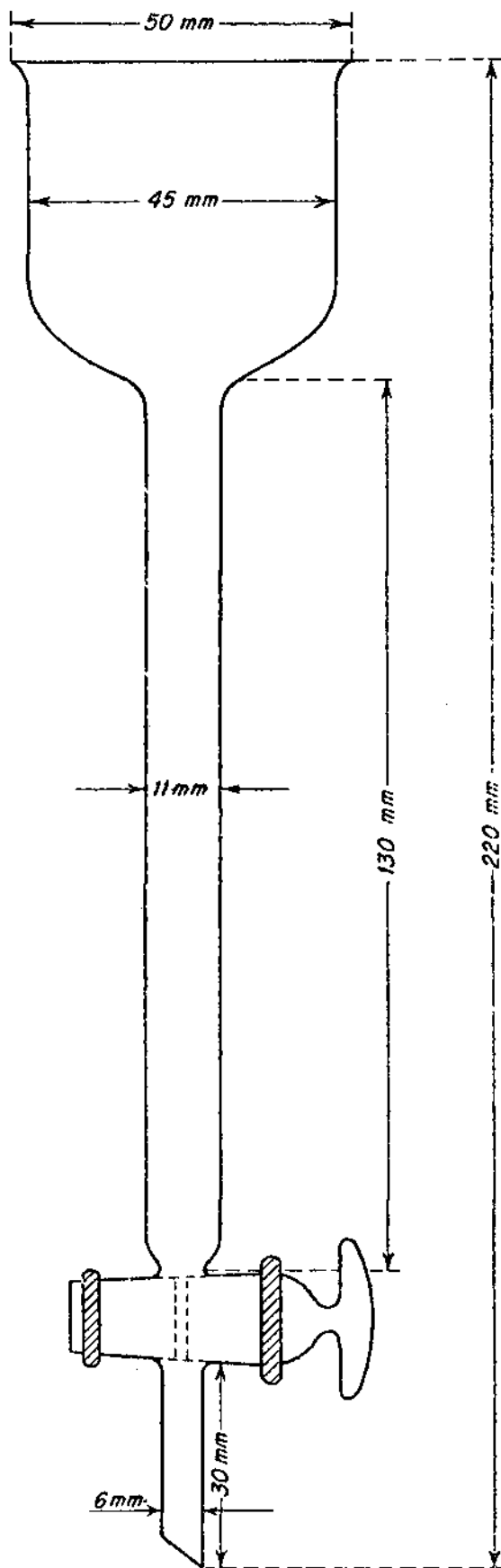
Se preparó una muestra de agua salina artificial con la siguiente composición:

NaCl.....	10 g/litro
Na ₂ SO ₄	10 " "
KCl.....	10 " "
K ₂ SO ₄	10 " "
TOTAL DE SALES.....	40 " "

Usando la solución salina mencionada se preparó una serie de patrones de uranio con las siguientes concentraciones:

5 p.p.b.
7 p.p.b.
10 p.p.b.
12 p.p.b.
15 p.p.b.

Estos patrones fueron tratados según el método descrito y valorados luego por fluorimetría con los resultados expuestos en las tablas numeradas de I a V.



XII - BIBLIOGRAFIA

- 1) Methodes d'Analyses utilisees par la Section
Geochimie - Uranium, Radon, Radium
- Berthollet, Pierre.
Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses
Rapport CEA - R - 3557

- 2) Separation of Uranium by Reversed - Phase
Partition Chromatography on a KEL-F column
Hamblin, A.G.; Roberts, B.J.; Loughtin, W. y
Waker, S.G.
Anal. Chem. Vol. 33 - N° 11 - 1961 - pags. 1547 - 52

T A B E L A I

U agregado p.p.b.	U recuperado p.p.b. x_i	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	$x_i - \bar{X}$	$\sum_v = \frac{(x_i - \bar{X})^2}{n-1}$	$\sigma = \sqrt{v}$	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \sigma_m^t$ (80%P)
5,00	1	5,9	+0,72	0,444	0,666	0,192	$\bar{X} =$ 5,18 $\pm$ 0,192.1,36= 5,18 $\pm$ 0,26
	2	5,9	+0,72				
	3	5,9	+0,72				
	4	4,3	-0,88				
	5	4,1	-1,08				
	6	5,9	+0,72				
	7	4,8	-0,38				
	8	5,0	-0,18				
	9	4,5	-0,68				
	10	5,4	+0,22				
	11	5,5	+0,32				
	12	4,9	-0,28				

T A B L A II

U agregado p.p.b.	U recuperado p.p.b. x_i	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{12} x_i}{12}$	$x_i - \bar{x}$	$\sum_v = \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}$	$\sigma = \sqrt{v}$	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \sigma_m^t$ (80%P)
7,00	1	6,6	-0,24	0,581	0,763	0,221	$\bar{x} =$ $6,84 \pm 0,221 \cdot 1,36$ $= 6,84 \pm 0,30$
	2	5,7	-1,14				
	3	6,6	-0,24				
	4	7,5	+0,66				
	5	5,6	-1,24				
	6	6,3	-0,54				
	7	6,5	-0,34				
	8	7,1	+0,26				
	9	7,8	+0,96				
	10	7,9	+1,06				
	11	7,5	+0,66				
	12	7,0	+0,16				

T A B L A III

U agregado p.p.b.	U recuperado p.p.b. x_i	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{12} x_i}{12}$	$x_i - \bar{x}$	$\sum_{i=1}^{12} \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}$	$\sigma = \sqrt{v}$	$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \delta_{\bar{x}}^t$ (80%P)
10,00	1 10,6	9,81	+0,79	1,27	1,13	0,326	$\bar{x} =$ 9,81 $\pm$ 0,326, 1,36= =9,81 $\pm$ 0,44
	2 10,6		+0,79				
	3 8,9		-0,91				
	4 9,7		-0,11				
	5 11,6		+1,79				
	6 8,8		-1,01				
	7 9,8		-0,01				
	8 9,1		-0,71				
	9 10,0		+0,19				
	10 9,0		-0,81				
	11 8,0		-1,81				
	12 11,6		+1,79				

TABLA IV

U agregado p.p.b.	U recuperado p.p.b. x_i	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{12} x_i}{12}$	$x_i - \bar{X}$	$\sum_V = \frac{(x_i - \bar{X})^2}{n-1}$	$\sigma = \sqrt{V}$	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \sigma_m^t$ (80%p)
12,00	1 11,9	12,03	+0,13	1,59	1,26	0,289	$\bar{X} =$ $12,03 \pm 0,289 \cdot 1,36 =$ $= 12,03 \pm 0,39$
	2 11,9		+0,13				
	3 12,3		+0,27				
	4 12,5		+0,47				
	5 12,3		+0,27				
	6 11,9		+0,13				
	7 14,4		+2,37				
	8 13,8		+1,77				
	9 10,0		-2,03				
	10 10,1		-1,93				
	11 11,4		-0,63				
	12 11,8		-0,23				

T A B L A V

U agregado p.p.b.	U recuperado p.p.b. x_i	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{12} x_i}{12}$	$x_i - \bar{x}$	$\sum_v = \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}$	$\sigma = \sqrt{v}$	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \sigma_m^t$ (80%P)
15,00	1 15,0	14,64	+0,36	0,747	0,865	0,250	$\bar{x} =$ $14,64 \pm 0,250 \cdot 1,36 =$ $= 14,64 \pm 0,34$
	2 15,0		+0,36				
	3 14,4		-0,24				
	4 15,3		+0,66				
	5 14,2		-0,44				
	6 12,8		-1,84				
	7 13,8		-0,84				
	8 14,0		-0,64				
	9 14,8		+0,16				
	10 14,8		+0,16				
	11 15,8		+1,16				
	12 15,8		+1,16				