

CNEA - 209

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DETERMINACION PRECISA DE URANIO EN OXIDO URANOSO
URANICO DE ALTA PUREZA

por

R. Zucal, J. Casabé y G. Bianco

BUENOS AIRES

1968

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

**DETERMINACION PRECISA DE URANIO EN
OXIDO URANOSO URANICO DE ALTA PUREZA**

R. Zucal, J. Casabé y G. Bianco *

RESUMEN

Se estudia un método para la determinación precisa de uranio en óxido uranoso uránico de alta pureza, basado en la valoración del uranio (IV) presente. Consideraciones teóricas permiten establecer la relación uranio total/óxido a partir del dato experimental de uranio (IV), con una precisión 10 veces mayor que la alcanzada en esa determinación.

La determinación se realiza disolviendo el óxido en una mezcla de ácido fosfórico (85 % p/v) y ácido sulfúrico concentrado, oxidando luego con una cantidad pesada, en exceso, de dicromato de potasio y determinando el exceso de oxidante colorimétricamente.

Se comparan los resultados del método propuesto con los obtenidos con otro basado en la determinación del uranio total, no observándose diferencias significativas en la relación uranio/óxido de una misma muestra de óxido. La precisión alcanzada es del orden de 0,01 %.

* Dirección de Investigaciones

INTRODUCCION

Distintos métodos han sido propuestos para realizar la determinación precisa de uranio en óxido uranoso uránico. En general, en ellos se realiza la reducción del uranio (VI) a sus estados uranio (III) - uranio (IV), ya sea por medio de la amalgama de cinc o electrolíticamente, reoxidando luego el uranio (III) producido a uranio (IV) y determinando éste por oxidimetría con dicromato de potasio.

La oxidación del uranio (III) a uranio (IV) debe realizarse en condiciones bastante estrictas, de modo que no llegue a producirse oxidación de uranio (IV) a uranio (VI).

Vitta y col. (6) efectúan esta oxidación potenciométricamente en atmósfera de nitrógeno, utilizando soluciones de dicromato de potasio y un par de electrodos bimetálicos platino-tungsteno. Luego el uranio (IV) se titula por agregado de una cantidad pesada en ligero exceso de dicromato de potasio y se determina este exceso espectrofotométricamente.

Kramer (2) oxida el uranio (III) a uranio (IV) con aire; controla la oxidación potenciométricamente utilizando electrodos de calomel y oro amalgamado. El uranio (IV) se determina mediante el agregado de una cantidad pesada en exceso de dicromato de potasio, titulando luego éste con sulfato ferroso.

Simennauer (5) considera la posibilidad de establecer un método por gravimetría del óxido, con la sola determinación experimental del contenido en uranio (IV). Su estudio se limita a considerar la influencia que el error en esta determinación ejercería sobre el resultado de uranio total. Su desarrollo es el siguiente:

sea UO_x la fórmula general del óxido. Entonces

$$UO_x = m UO_2 + n UO_3 \quad ; \quad \text{siendo } m + n = 1$$

Representando los pesos atómicos del uranio y del oxígeno por sus símbolos químicos, la proporción de uranio (IV) (p) y la de uranio total (t) presentes en el óxido serán, respectivamente;

$$p = \frac{m U}{U + (3-m) O} \quad (1)$$

$$t = \frac{U}{U + (3-m) O} \quad (2)$$

Comparando ambas expresiones, resulta:

$$t = p/m \quad (3)$$

Despejando m de la (1)

$$m = p \frac{U + 3 O}{U + p O}$$

Reemplazando esta expresión en la (3)

$$t = \frac{U}{U + 3 O} + \frac{O}{U + 3 O} p \quad (4)$$

En esta expresión el primer sumando es una constante cuyo valor numérico es aproximadamente 15 veces mayor que el coeficiente constante de la variable p. La expresión del error relativo en la determinación de t resulta:

$$\frac{dt}{t} = \frac{O}{U} dp \approx \frac{1}{15} dp$$

o sea, el error relativo en la determinación de t en función de p, depende del error absoluto cometido en la medición de este último y es aproximadamente 15 veces menor que éste.

En consecuencia, para obtener una reproducibilidad del orden del 0,01 % bastaría una pesada de un gramo de óxido con error de 0,1 mg y una determinación del contenido de uranio (IV) con reproducibilidad mejor que el 0,15 % lo cual, considerando el contenido de los óxidos, parece perfectamente realizable.

Tanto en el método de Vitta como en el de Kramer, son necesarias una serie de manipulaciones más o menos dificultosas para obtener esa precisión; teniendo por otra parte cierta inseguridad la etapa de reoxidación del uranio (III) a uranio (IV).

Por ello, se estudió la posibilidad de establecer un método de determinación que no presentara los inconvenientes mencionados, manteniendo al mismo tiempo el orden de reproducibilidad.

Basándonos en las consideraciones de Simennauer nos orientamos hacia una técnica que implicara sólo la determinación experimental del uranio (IV) presente en la muestra original. Para ello, es fundamental contar con una forma de solubilización de la muestra tal que, en la solución resultante, el uranio se mantenga en los estados de oxidación que presentaba en el óxido original y conserve la proporción de estas formas.

Al respecto, Rodden (3) y Duckitt (1) describen el ataque de uranio metálico por medio del ácido fosfórico, obteniendo una solución en la que el uranio se encuentra al estado de uranio (IV).

Los citados autores no aclaran dentro de cuales proporciones no ocurre una parcial oxidación a uranio (VI). Por ello se consideró adecuado ensayar esta forma de ataque en su aplicación a óxidos.

En cuanto a la valoración del uranio (IV) en la solución resultante, se optó por la oxidación con una cantidad pesada en exceso de dicromato de potasio y determinación colorimétrica de este exceso como en el método de Vitta.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos:

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad *reactivo analítico*.

- Acido fosfórico 85 % p/v
- Acido sulfúrico (d: 1,84)
- Dicromato de potasio: molido y secado a 120 - 130°C y conservado en desecador.
- Solución 0,5 % de *s*-difencilcarbazida en etanol.
- Solución de sulfato ferroso amónico: disolver 0,070 g en 5 ml de ácido sulfúrico 2 M y diluir a 100 ml con agua destilada.
- Oxido uranoso uránico: fue obtenido a partir de nitrato de uranilo cristalizado, purificado por extracción con éter, precipitando luego de la solución acuosa de reextracción el uranio como oxalato de uranilo, el cual luego de ser secado se calcinó a 950°C en cápsulas de platino. Esta forma de preparación es la recomendada por Rodden(4) en base a comparaciones experimentales sobre óxidos obtenidos a partir de diferentes productos

El analisis espectrográfico del óxido así obtenido reveló que la suma de impurezas era menor de 100 ppm.

Aparatos:

Espectrofotómetro "Beckman" Modelo B provisto de cubetas de 50 mm de paso óptico.

Procedimiento:

Secar en estufa a 180°C aproximadamente 1 g del óxido hasta peso constante, pesando en pesafiltros con un error menor de 0,01 %.

Transvasar el óxido pesado a un erlenmeyer de 250 ml seco por medio de un embudo.

Agregar lentamente, lavando las paredes del embudo, 5 ml de ácido fosfórico 85 % p/v y luego 5 ml de ácido sulfúrico (d: 1,84).

Colocar sobre placa calefactora, manteniendo el embudo en el erlenmeyer para que actúe como reflujo y calentar suavemente hasta completar la disolución del óxido. Dejar enfriar a temperatura ambiente.

Pesar un exceso de 7 a 10 mg de dicromato de potasio sobre el teóricamente necesario para oxidar el uranio (IV) presente, con aproximación al décimo de miligramo y disolver en 10 ml de agua destilada.

Colocar en la solución del óxido un agitador magnético y adicionar lentamente, agitando, la solución de dicromato, lavando luego cuantitativamente el vaso que contenía el oxidante y sumar estos lavados a la solución de uranio. Diluir a unos 200 ml siempre con agitación y lentamente.

Transvasar la solución a un matraz volumétrico de 500 ml, completando el volumen con agua destilada.

Tomar dos alícuotas de 5,0 ml cada una y colocar en matraces de 100 ml. A una de ellas agregar 2 ml de la solución de sulfato ferroso amónico. Diluir ambas soluciones a aproximadamente 95 ml con agua destilada y agregar 2 ml de solución de s-difenilcarbazida. Completar el volumen con agua destilada.

Desarrollar el color durante 5 minutos, y efectuar la medición de la absorbancia de la solución a 540 nm contra su blanco, utilizando cubetas de 50 mm de paso óptico.

Determinar, de la curva de calibración, el dicromato de potasio en exceso.

Cálculos:

$$\text{Uranio g \% g óxido} = 83,220 + \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ agre.} - \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ exc.})}{\text{pesada de óxido}} \times 13,577$$

Construcción de la curva de calibración:

Pesar 1 g de óxido, transvasar a un erlenmeyer de 250 ml seco, provisto de un embudo y atacar en la forma descrita en el método. Concluido el ataque, dejar enfriar a la temperatura ambiente.

Pesar un exceso de 3 a 5 mg de dicromato de potasio sobre el teóricamente necesario para oxidar el uranio (IV) presente y disolver en 10 ml de agua destilada.

Colocar en la solución del óxido un agitador magnético y adicionar la solución de dicromato en la forma descrita en el método.

Transvasar la solución a un matraz volumétrico de 500 ml, completando el volumen con agua destilada.

Tomar 8 alícuotas de 5,0 ml cada una y colocarlas en matraces de 100 ml rotulados 0; B; 15; 30; 45; 60; 75 y 90.

Al rotulado 0, agregar 2 ml de solución de sulfato ferroso amónico y diluir a aproximadamente 95 ml con agua destilada. Diluir el B a aproximadamente 95 ml. Agregar a los restantes 15; 30; 45; 60; 75 y 90 μ g de dicromato de potasio respectivamente y diluir a aproximadamente 95 ml con agua destilada.

Agregar en cada matraz 2 ml de solución de s-difenilcarbazida y llevar a volumen.

Dejar desarrollar el color durante 5 minutos y medir las absorbancias de las soluciones contra la solución 0, en cubetas de 50 mm de paso óptico, a 540 nm.

Descontar de las medidas de absorbancia la correspondiente a la solución B y representar los resultados en función de 100 veces las cantidades de dicromato de potasio agregadas.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Considerando que el método que se propone se basa en la determinación experimental del uranio (IV) presente en el óxido, el primer problema a resolver fue lograr un ataque de la muestra por vía húmeda, que permitiera mantener el uranio en los estados de oxidación y en la proporción en la cual se encuentra en ésta.

De los distintos ácidos comunmente empleados para la disolución de los óxidos de uranio, solo el ácido fosfórico concentrado reúne las condiciones mencionadas anteriormente.

Los primeros ensayos realizados utilizando ácido fosfórico 85 % p/v demostraron que:

- la disolución del óxido es muy lenta, aumentando la posibilidad de oxidación del uranio (IV) a uranio (VI).
- debe tenerse especial cuidado en el control de la temperatura a la cual se opera, de lo contrario se forman geles muy difíciles de redisolverse que conducen a resultados bajos en el cálculo del uranio total.

Con el objeto de evitar la formación de estos geles y al mismo tiempo asegurar una solubilización relativamente rápida y completa, se ensayó el ataque por mezclas de ácidos fosfórico y sulfúrico. Usando una mezcla de volúmenes iguales de estos ácidos, se puede completar el ataque en aproximadamente 1 hora, y en ningún caso se observó la formación de geles.

En cuanto a la conservación del estado de oxidación del uranio durante el ataque de la muestra, no se han podido realizar pruebas concluyentes, dado que no se cuenta con patrones de óxido de uranio de fórmula exactamente conocida, ni de uranio metálico en el cual se asegure que esté exento de óxido.

La aplicación a una misma muestra de óxido, de dos métodos de análisis totalmente distintos como son el propuesto, donde la sola determinación experimental es la del uranio (IV) y el de Vitta, en que se determina el uranio total presente, condujo a resultados coincidentes, obteniéndose además, en ambos casos, muy baja dispersión. Esto indicaría que, procediendo en las condiciones que se detallan en el presente trabajo, no se produce variación en la relación uranio (IV) - uranio (VI) durante el ataque.

En la tabla I se presentan los resultados obtenidos aplicando la disolución con ácido fosfórico 85 % p/v, la disolución con mezcla de ácidos fosfórico-sulfúrico y el método de Vitta, de determinación de uranio total.

Vitta y col. aseguran en su método una reproducibilidad del orden del 0,01% trabajando sobre una pesada de 10 g de óxido, mientras que Kramer obtiene una reproducibilidad de 0,008 %, sobre 1 a 10g de muestra. En el método aquí propuesto el error mayor lo introduce la pesada del óxido, de modo que si esta se realiza con un error menor que 0,01%, se obtendrían resultados con errores de ese orden.

El secado del óxido y su pesada en pesafiltro, ha resultado necesario debido a que pesando al aire, se observan variaciones en el orden de los miligramos, posiblemente debidas a adsorción o condensación de humedad ambiente sobre la superficie del óxido.

El método propuesto presenta sobre los existentes las siguientes ventajas: opera con una cantidad de muestra relativamente pequeña, es rápido e implica un número reducido de manipulaciones. Posee un alto grado de reproducibilidad.

TABLA I

COMPARACION DE RESULTADOS PARA LA RELACION
 U/U_x OBTENIDOS UTILIZANDO DIFERENTES METODOS

Método de Vitta	Ataque Fosfórico	Ataque Sulfúrico Fosfórico	
		1ra. serie	2da. serie
0,84846	0,84834	0,84835	0,84843
0,84831	0,84829	0,84840	0,84859
0,84833	0,84835	0,84835	0,84840
0,84837	0,84836	0,84842	0,84834
0,84860	0,84830	0,84852	0,84840
0,84836	0,84828	0,84823	0,84851
	0,84831	0,84835	0,84836
	0,84831	0,84827	0,84839
	0,84827	0,84830	0,84844
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
Prom: 0,84840 $\sigma : \pm 0,00011$	Prom: 0,84831 $\sigma : \pm 0,00004$	Prom: 0,84835 $\sigma : \pm 0,00009$	0,84843 $\pm 0,00008$

BIBLIOGRAFIA

1. DUCKITT, J.A. -GOODE, G.C. - *Analyst*, 87, 121/24 (1962).
2. KRAMER, H. - *NBL* - 159 pag. 23/41.
3. RODDEN, C.J. - *Analytical Chemistry of the Manhattan Project* pag. 7
(Mc Graw-Hill Book Company - Ed. 1950).
4. RODDEN, C.J. - *Comunicación personal*.
5. SIMENNAUER, A. - *Comunicación personal*.
6. VITTA, O.A. - TRIVISONO, G.P. - WALKER, C.R. - GAT- 471.