

03.62.10

1 1962

Separata de

ANALES DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

Tomo 50, Nº 2 - Junio de 1962

# Determinación de Uranio y Torio en Minerales y Soluciones por Fluorescencia de Rayos X

Por

BLANCA G. WAPPNER



BUENOS AIRES

1962

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

10/11/2011

## **DETERMINACION DE URANIO Y TORIO EN MINERALES Y SOLUCIONES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

Por

BLANCA G. DE WAPPNER

**SUMMARY.**— Three methods were studied to analyze uranium and thorium minerals by X Ray fluorescence. Mineral samples were fused with borax, when composition differed widely from one another. When samples were of similar composition good accuracy and a straight calibration line were obtained by simply pressing the powdered sample into a pellet. In some cases an internal standard was added.

In the same paper a method is described for the analysis of uranium and thorium aqueous solutions by the same principle.

---

La determinación de uranio y torio por fluorescencia de rayos X, es un método rápido y no destructivo, útil para el geólogo o cristalógrafo o para el control de materias primas, minerales, productos intermedios y finales de la fabricación de uranio metálico.

Por esto hemos puesto a punto y estudiado las diferentes posibilidades de la determinación de estos dos elementos, mediante el espectrógrafo de rayos X de que disponemos en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Se analizaron muestras de óxido, fosfato, arseniato y silicatos de uranio, y mezclas de los mismos.

Para el torio se analizaron monacitas y óxido de torio en presencia de silicatos varios.

## PRINCIPIO DEL METODO

Para la determinación cuantitativa de uranio y torio por fluorescencia de Rayos X, se excitó su espectro L, mediante un haz blanco de rayos X, proveniente de un tubo con ánodo de Wolframio con máxima intensidad en la zona de 0.39 Å a 0.51 Å para 40 KV, y cuya energía máxima no es suficiente para excitar las líneas K de las muestras.

La intensidad de la línea del espectro leída, se representa gráficamente en función de la composición de patrones de comparación, con lo cual se construye una curva de calibración.

En el análisis de minerales de composición muy compleja fue necesario agregar un patrón interno, para lo cual se empleó el estroncio.

## PARTE EXPERIMENTAL

El equipo empleado consta de;

- a) Un generador de rayos X con potencial constante, con voltaje y corriente estabilizados al 0.1 %; tubo de rayos X con ánodo de wolframio, voltaje de 40 KV y corriente de 20 mA.
- b) Goniómetro con cristal de cloruro de sodio ( $2d = 5.639 \text{ \AA}$ ).
- c) Tubo detector de Geiger-Müller para rayos X, con gas argón, escalímetro, integrador y registrador, que permite obtener registros del espectro, así como lecturas del número de pulsos.

Las líneas leídas fueron:

U L<sub>α</sub> de primer orden.

U L<sub>α</sub> de segundo orden para las muestras estudiadas con patrón interno.

Th L<sub>α</sub> de primer orden.

Sr K<sub>α</sub> de segundo orden.

### Preparación de muestras sólidas

Las curvas de calibración se prepararon con muestras naturales y sintéticas. Las muestras naturales consistieron en mi-

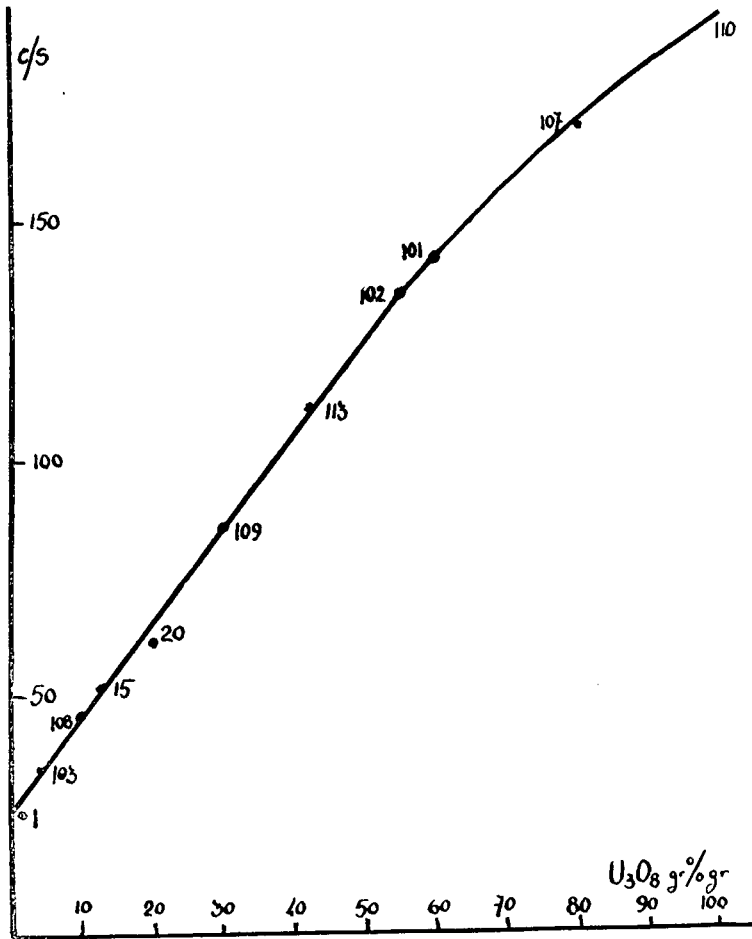


FIG. 1. — Curva de calibración de uranio en pastillas fundidas con bórax.

nerales de uranio de concentración menor del 2 %, analizados previamente por métodos químicos y radiométricos.

Para concentraciones mayores de uranio se prepararon muestras sintéticas mezclando un mineral pobre (concentración en óxido de uranio = 0,055 %) con las cantidades de óxido, fosfato o arseniato de uranio, necesarias para obtener las concentraciones deseadas.

Con los minerales naturales y sintéticos así obtenidos se prepararon cuatro tipos de patrones.

TABLA I  
*Recta de calibración de uranio en muestras fundidas*

Muestra	Conc. inf. g%g	Conc. encontr. g%g	S % (*)
101	60.—	62,8	1,6 %
102	59,2	58,9	1,5 %
103	4,34	4,34	2,7 %
104	—	—	—
105	—	—	—
106	0,05	—	0,2 %
107	80.—	79,5	1,2 %
108	10.—	10.—	0,77 %
109	30.—	30,9	—
110	100.—	100.—	1,11 %
111	17,28	17,3	1,5 %
112	12,42	12,6	1,2 %
113	48.—	49,9	2 %
114	48.—	49,2	1,4 %
115	—	23,8	1,6 %

(\*) S % = desviación tipo por ciento para cada muestra.

Patrones primarios: Se fundieron 0.100 gramos de óxido de uranio espectroscópicamente puro con 9.900 gramos de bórax fundido, para el patrón de 100 %. Para las otras concentraciones se disminuyó el óxido de uranio y aumentó el bórax fundido en proporción.

Patrones secundarios: Se fundieron 0.100 gramos de mineral con 9.900 gramos de bórax fundido.

Muestras pulverizadas: Se molieron 2 gramos de muestra y

pasaron por tamiz de malla 200. Las muestras se introdujeron en portamuestras de lucite apropiados y leyeron directamente.

Muestras compactadas: Aproximadamente 1.4 gramos de mineral pulverizado se comprimieron con una espátula en bandejas circulares de aluminio de 2.5 centímetros de diámetro

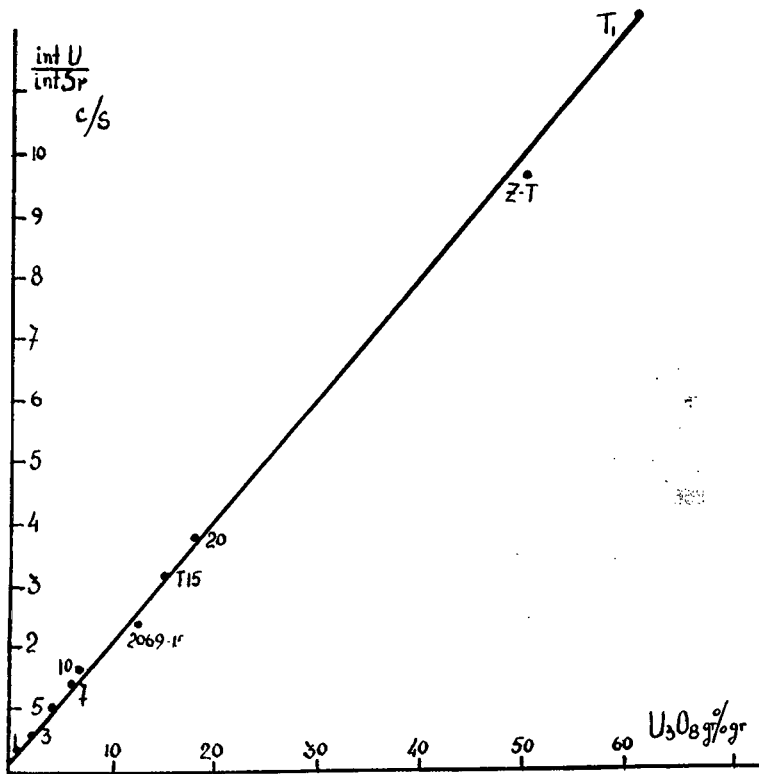


FIG. 2. — Recta de calibración de uranio en pastillas compactadas con nitrocelulosa y estroncio como patrón interno.

y 2 milímetros de profundidad. Una vez obtenida una superficie lisa y bien nivelada, esta se mojó aproximadamente con 6 gotas de una solución de nitrocelulosa en acetato de amilo al 5 %, la cual embebió totalmente la muestra. Se colocaron las muestras

bajo una lámpara eléctrica común de mesa o cerca de un ventilador, con lo cual, al evaporar el solvente, el polvo fino del mineral quedó perfectamente ligado por la nitrocelulosa.

T A B L A 2

*Determinación de uranio en muestras en polvo de un mismo tipo de mineral*

Muestra	Conc. inf. g % g	Conc. encontr. g % g	S % (*)
1932	1,3	1,23	2,9
1933	0,79	0,79	1,25
1910	0,07	0,05	0,35
1929	0,9	0,55	0,9
1541	0,58	0,99	5,7
2068	0,14	0,21	2,5
2069	0,05	0,055	0,26
1915	0,19	0,192	
1858	0,1	0,118	
1853	0,01	0,04	
1854	0,02	0,06	
1855	0,25	0,259	
1856	0,24 (0,47)	0,088	
1857	0,02	0,059	
1859	0,01 (0,002)	0,04	
1860	0,01	0,038	
1861	0,02 (0,014)	0,043	
1862	0,05	0,048	
1863	0,15	0,151	
1864	0,01	0,043	
1865	0,02	0,029	

(\*) S % = desviación tipo por ciento para cada muestra.

Agregado del patrón interno: A 2 gramos de mineral pulverizado se agregaron 2 mililitros de una solución acuosa al 1 % de nitrato de estroncio mezclando y moliendo el polvo, en mortero de ágata hasta sequedad. Algunas muestras que quedaron húmedas se terminaron de secar en estufa y se molieron luego.

Para el análisis de torio también se prepararon patrones fundiendo 0.100 gramos de óxido de torio espectroscópico, más 9.900 gramos de bórax fundido.

De la misma manera se prepararon las muestras de mineral de torio fundido y pastillas de mineral pulverizado compactado con nitrocelulosa.

### Resultados con muestras sólidas

En la figura 1, se ve la curva de calibración de los minerales de uranio fundidos con bórax. La representación gráfica de la intensidad de la línea  $L_{\alpha}$  de primer orden del uranio en función

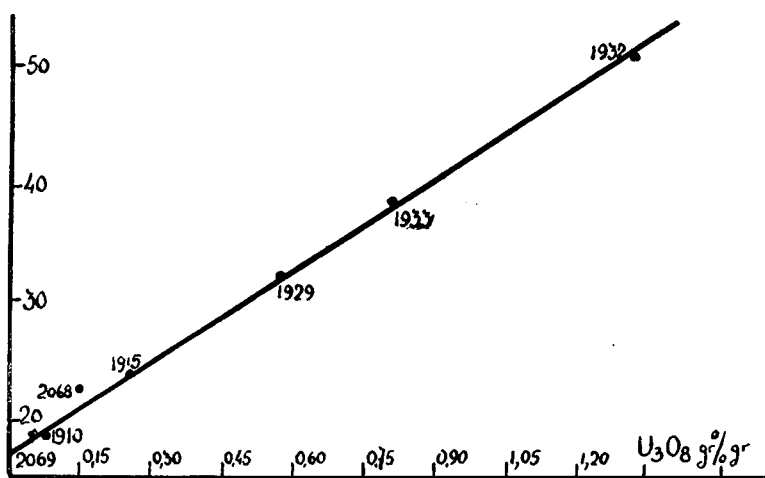


FIG. 3.— Recta de calibración de uranio en minerales en polvo del mismo tipo.

de la concentración, para concentración de 0 a 100 % presenta una leve curvatura que se acentúa para las concentraciones mayores de uranio. Esto nos ha obligado a dividir la curva en porciones que pueden considerarse como rectilíneas. Para cada una de estas porciones se ha obtenido la tangente, que se empleó luego para calcular la concentración de otras muestras.

A continuación se transcriben los valores hallados para los

patrones secundarios con sus desviaciones. (Tabla 1). Se estudió reproducibilidad sobre una misma muestra que dio 1.2 % y sobre 4 pastillas diferentes que dio 1.4 %.

En la determinación de uranio en minerales pulverizados de composición diferente y en amplio rango de concentración, sólo se obtuvo una recta satisfactoria mediante el agregado del patrón interno. A continuación reproducimos la recta (Figura 2) obtenida representando la relación de las intensidades de la línea  $U L_a$  y la línea de  $Sr L_a$  ambas de segundo orden en función de la concentración sin corregir por fondo. La reproducibilidad para una misma muestra está dentro del 2.5 %.

T A B L A 3

	Fusión g%g	Polvo g%g	Diferencia % entre los dos métodos
Monacita A .....	5,09	4,99	1,8 %
Monacita B .....	6,12	6,25	2,15 %
Monacita C .....	3,21	3,18	1,0 %
Desviación sobre 1 muestra ....	1,5 %	2,7 %	
Desviación sobre 3 muestras ...	2,0 %	2,5 %	

Para la determinación del contenido de uranio en muestras de un mismo tipo de mineral en un rango reducido de concentraciones, se emplearon las muestras pulverizadas sin patrón interno, y sin compactar. Se obtuvo una recta que aparece en la figura 3 y los resultados en la tabla 2.

La reproducibilidad de las lecturas sobre una misma muestra pulverizada dio una desviación del 2.5 % y sobre muestras diferentes dio una desviación de 2.9 %.

Para la determinación de torio en minerales también se obtuvo una recta de calibración con patrones primarios de óxido de torio por fusión de bórax. Con este método se analizaron monacitas sobre las cuales, se volvió a determinar el contenido

en óxido de torio en la muestra compactada sin patrón interno. Los resultados obtenidos en ambos análisis se ven en la tabla 3, con las desviaciones obtenidas para una y varias muestras.

#### Análisis de soluciones de uranio

Anteriormente ha sido descrita la preparación de muestras de minerales en forma de soluciones sólidas por fusión

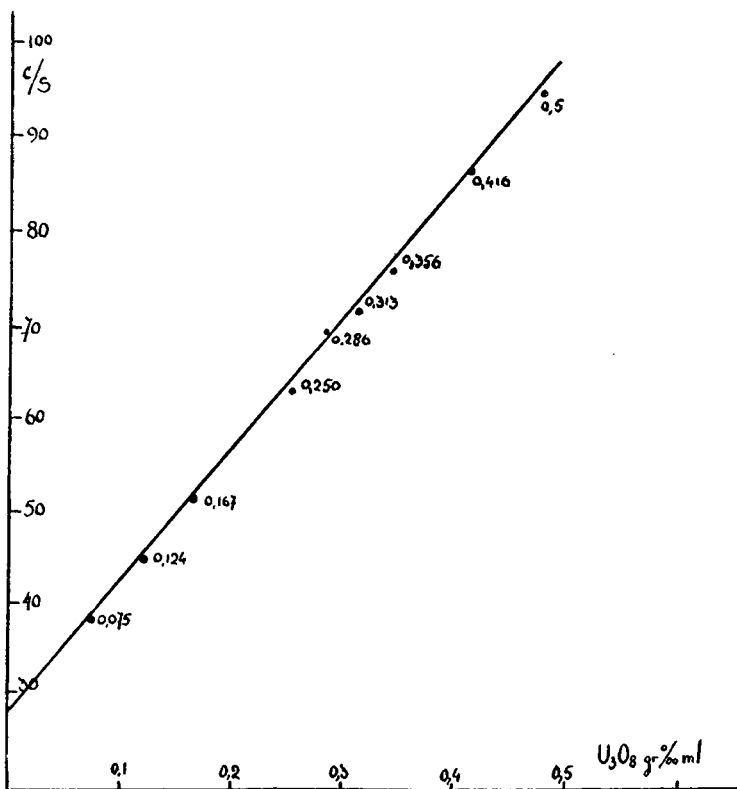


FIG. 4. — Recta de calibración de uranio en solución acuosa, como sulfato.

con bórax, según fue ideado por Claisse. El análisis de soluciones líquidas presenta prácticamente las mismas ventajas y

muy pocos inconvenientes. En este caso las muestras son perfectamente homogéneas, los elementos a determinar están, generalmente, suficientemente diluïdos como para anular efectos de absorción o excitación. En caso de no estarlo la dilución a una concentración más conveniente es inmediata.

Entre los inconvenientes que se presentan, está el del alto número de pulsos debidos a la radiación dispersada por los átomos livianos del agua, el cual puede disminuir la relación, pico a fondo de la línea, que influye desfavorablemente sobre

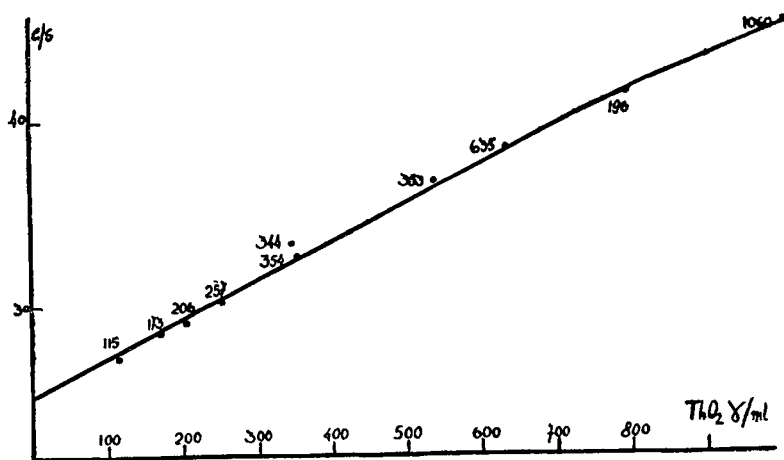


FIG. 5. — Recta de calibración de torio en solución acuosa como sulfato.

la sensibilidad del método. Cuando debido a este efecto la sensibilidad no es suficiente, la solución se lleva a sequedad y se analiza el residuo seco.

Para el estudio de soluciones acuosas, se prepararon soluciones de uranio de concentraciones decrecientes en las cuáles este elemento se encontraba como sulfato, nitrato o perclorato, por dilución de una solución patrón valorada.

Previa a la medición propiamente dicha, fue necesario hacer una determinación del espesor mínimo necesario, pues debido a la gran dilución y transparencia del medio, se pensó que debería ponerse un espesor de muestra considerable, antes de llegar a obtener un valor de la intensidad de la línea, independiente del mismo.

El efecto de los distintos aniones sobre la intensidad de la línea también se estudió.

T A B L A 4

*Resultados de la recta de calibración de uranio en solución  
(como sulfato)*

Muestra	Conc. inf. g <sup>o</sup> / <sub>oo</sub> ml	Conc. encontr. g <sup>o</sup> / <sub>oo</sub> ml	S % (*)
11	0,169	0,167	1,12
12	0,053	0,075	0,41
13	0,120	0,100	1,3
14	0,158	0,124	0,8
15	0,048	0,05	0,14
16	0,418	0,416	1,55
17	0,299	0,313	0,89
18	0,369	0,356	1,14
19	0,262	0,250	0,40
20	0,456	0,500	0,86

(\*) S % = desviación tipo por ciento para cada muestra.

#### *Preparación de muestras líquidas*

Los patrones de calibración se prepararon, agregando a volúmenes iguales de solución patrón (5 mgr./ml óxido de uranio), volúmenes crecientes de agua destilada, calculados para obtener las concentraciones deseadas.

Para la determinación del espesor mínimo se prepararon volúmenes crecientes de una misma solución, en portamuestras iguales de lúcite cerrados con una película de mylar.

### Resultados con muestras líquidas

El espesor mínimo encima del cual, la intensidad de la línea ya no es función del mismo, fue determinado como de 12 mm.

El mismo valor se obtuvo para soluciones que contenían nitrato o perclorato, en lugar del sulfato. Las mismas determinaciones para soluciones de uranio y torio de diferentes concentraciones demostraron que el espesor mínimo es independiente de la concentración.

T A B L A 5

Resultados de la determinación de óxido de torio en solución  
(como sulfato)

Muestra	Conc. inform. γ/ml	Conc. hallada γ/ml	S % (*)
1	115	85	2,95
2	172	155	1,05
3	354	359	2,14
4	257	220	0,47
5	344	385	2,74
6	635	645	0,47
7	795	799	1,32
8	1060	1010	2,05
9	206	170	0,35
10	530	585	0,67

(\*) S % = desviación tipo por ciento para cada muestra.

La concentración de las soluciones se determinó, según se ve en la figura 4 para el uranio y en la figura 5 para el torio. Los resultados se ven en las tablas 4 y 5.

Se determinó la reproducibilidad sobre una misma muestra como de 1,3 % para 10 lecturas y sobre 6 muestras iguales como de 1,5 %. Se determinó el fondo debido al agua pura como de 10 cuentas por segundo.

La concentración mínima apreciable fue de 0.05 mgr./ml de óxido de uranio.

## CONCLUSIONES

Se han estudiado y puesto a punto 3 métodos de análisis de minerales de uranio y torio y uno para análisis de soluciones acuosas de los mismos elementos, por fluorescencia de Rayos X. La aplicación de los métodos descriptos está condicionada por el tipo de problema a resolver.

Al fundir las muestras con bórax se pueden analizar minerales de composición muy diferente pues quedan anuladas las influencias mutuas de los elementos presentes. Se pueden emplear cantidades pequeñas de muestras muy ricas (10 mg) o cantidades de 100 mg o más de muestras de concentración del 1 %, ya que con esta preparación de muestra, la sensibilidad no es mayor que de 1 % en óxido de uranio.

La comparación se hace directamente con óxido de uranio o de torio espectroscópico, fundido con bórax.

Para muestras de minerales diferentes, de los cuales se dispone cantidades suficientes y patrones de comparación seguros, es útil y rápida la preparación de la pastilla compactada con nitrocelulosa y el agregado de estroncio como patrón interno.

Si los minerales a analizar contienen estroncio en cantidades variables habrá que emplear zirconio como patrón interno. Si el estroncio entra en la composición del mineral en cantidad constante en todas las muestras, su presencia es aún aprovechable como patrón interno.

Con esta técnica la sensibilidad del método se ve muy reducida, si se emplea cloruro de sodio como cristal analizador, pues hay que usar las líneas de 2º orden en lugar de las de 1er. orden. Por esto solo pudimos analizar muestras relativamente ricas.

El análisis de muestras de un mismo tipo de mineral es el más sencillo y rápido. El mineral no se modifica en lo más mínimo, luego es totalmente recuperable. Sin embargo, tal sencillez de técnica puede usarse en casos muy limitados, ya que para ello se requiere comparar la muestra problema con minerales de su misma naturaleza.

La presencia de cantidades moderadas de torio y vanadio en las muestras de uranio, o de uranio en las muestras de torio, no han interferido con el análisis.

El análisis de soluciones de uranio y torio es inmediato ya que no intervienen efectos de absorción o excitación debido a la dilución del elemento.

Es interesante observar que los patrones de comparación se pueden preparar en el momento de usarse. El empleo de soluciones patrón, después de mucho tiempo de preparadas es susceptible de proporcionar datos erróneos pues su composición puede estar alterada por envejecimiento.

Se puede corregir la presencia de aniones o cationes que pudieran interferir, eliminándolos por métodos de separación como precipitación o intercambio iónico, previamente al análisis.

Al preparar soluciones es importante que en ellas el uranio se encuentre como una misma sal, ya que aniones diferentes pueden modificar los resultados.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

RECIBIDO: NOVIEMBRE 1961