

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA



INFORME N.º 48

Separación y Determinación de Uranio (VI)
en presencia de Uranio (IV) y otros Cationes

por

JORGE ALBERTO BLAY



BUENOS AIRES

1960

**SEPARACION Y DETERMINACION DE URANIO (VI)
EN PRESENCIA DE URANIO (IV)
Y OTROS CATIONES**

JORGE ALBERTO BLAY

SUMMARY

The uranium (VI) was separated by chromatography from uranium (IV), iron (II, III), vanadium (III, IV, V), molybdenum (IV, VI) and copper (II) with a cationic exchange resin and elution with a mixture of sulphuric and phosphoric acids, and furtherly evaluated photocolorimetrically by the peroxide method. The determination of the total uranium is possible if the sample is previously oxidized. The accuracy of the determinations is $\pm 0,5$ units % for the percentage of reduced uranium, and ± 2 % for total uranium. The method was used with success in uranium analysis of leaching liquors obtained from Malargüe ores.

INTRODUCCION

En el tratamiento de los líquidos de extracción obtenidos a partir de minerales uraníferos para la producción de concentrados de uranio, se presenta en algunos casos el problema de determinar uranio (VI) en presencia de uranio (IV) y el resto de los elementos normalmente presentes en tales líquidos. Este fué el caso cuando en este laboratorio se estudió la puesta a punto del método del fosfato uranoso para el tratamiento de líquidos de extracción provenientes del mineral de Malargüe (Mendoza) (1), que consiste fundamentalmente en la precipitación selectiva del uranio como fosfato, previa reducción del mismo con virutas de hierro, siendo necesario para el control de la etapa de reducción el conocimiento del porcentaje de uranio reducido en momentos sucesivos de la operación.

Aunque con vistas a una aplicación general, dentro de las condiciones estudiadas, pero particularmente dirigido a la solución del problema mencionado, se desarrolló un método de determinación de uranio (VI) en presencia fundamentalmente de uranio (IV) y hierro (II) (que se encuentra en concentraciones grandes en los líquidos de extracción sometidos a reducción con virutas de hierro) y accesoriamente de hierro (III), vanadio (III, IV, V), molibdeno (IV, VI) y cobre (II), que se encuentran normalmente presentes en tales líquidos y pueden actuar como interferencias en la determinación colorimétrica del uranio (2).

El problema se resolvió absorbiendo los cationes contenidos en una muestra, en el tope de una columna de resina de intercambio catiónica, seguida de la elución específica del uranio (VI) presente, el cual se determina colorimétricamente por el método del peróxido en el líquido eluído. El método desarrollado permite también la determinación de uranio total si la muestra es oxidada antes de su análisis.

Trabajo presentado para su publicación en setiembre de 1960.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS

Celda para reducción electrolítica

El compartimento catódico es un vaso de precipitado de 50 ml, y el anódico un cilindro de vidrio de 1,8 cm de diámetro, con una placa filtrante y un tapón de agar en la base. El cátodo está constituido por 70 g de mercurio ocupando el fondo del vaso, siendo el ánodo una espiral de platino de 1 cm de diámetro hecho de alambre de 1 mm de sección. El anolito es una solución de ácido sulfúrico 3 % - sulfato de amonio 3 %, y el catolito, la solución de uranio a reducir en ácido sulfúrico 1 M.

Columna cromatográfica

Es una columna de vidrio de 35 cm de alto y 1 cm de diámetro interno, con una llave de paso y un tapón de lana de vidrio en la base, y una copa de 4 cm de diámetro y 100 ml de capacidad en el tope. Para el armado de la columna de intercambio se procede así: "Agregar 20 ml de agua destilada a la columna y luego, en porciones, resina en suspensión en agua hasta formar una columna de 25 cm de altura, dejando escurrir el líquido durante el agregado y después, hasta que llegue justamente al tope de la resina". Otras características de la columna así preparada son: volumen de resina húmeda, 22,5 ml; volumen intersticial, 9,5 ml; capacidad total, 50 meq.

*Espectrofotómetro Beckman modelo B a prisma**Fotolorimétrico Hilger Spekker a filtros*

REACTIVOS

Solución de uranio (IV) 4 mg/ml libre de uranio (III) y (VI) en ácido sulfúrico 1 M

Se obtiene por reducción electrolítica con potencial medido de cátodo. Se utilizan 30 ml de solución de uranio (VI) 4 mg/ml como catolito, en la celda descrita anteriormente, electrolizando a 0,5 Amp durante 6 minutos. El uranio (III) formado se oxida por aereación hasta que el color cambie de verde oscuro a verde claro. Si se adicionan a la celda un par de electrodos indicadores (calomel saturado y platino, considerando el último como positivo) y se miden poten-

ciales a lo largo de la operación, se puede evitar la aereación electrolizando hasta la primera caída de potencial (fig. 1).

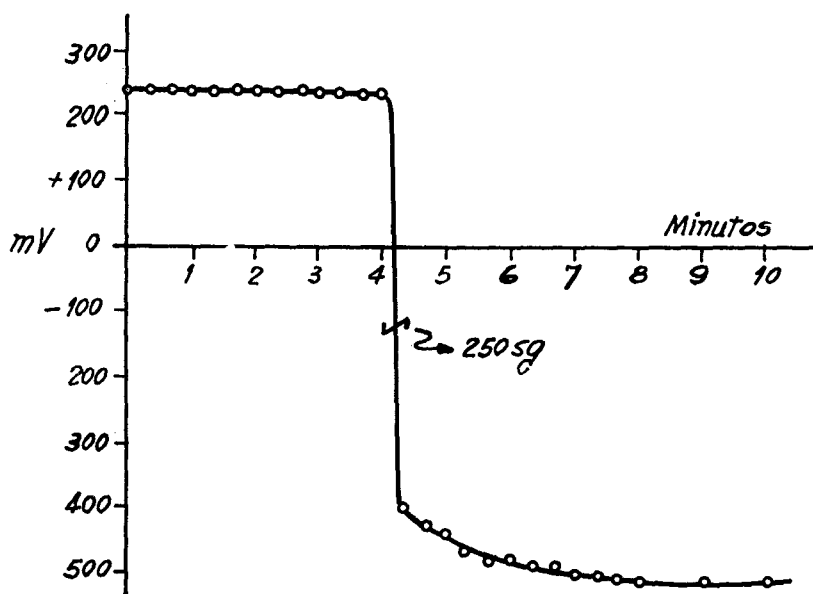


FIG. 1. — Reducción de uranio en celda con cátodo de mercurio.

Solución de hierro (II) 35 mg/ml, sulfatos 1 M, pH 1, libre de hierro (III)

Esta solución se obtiene eliminando los vestigios de hierro (III) presentes en la solución de hierro (II) de la composición indicada, por reducción con amalgama líquida de zinc (7) en la forma siguiente: "En ampolla cilíndrica de 50 ml con tapa colocar 5 ml de amalgama líquida y 20 ml de la solución de hierro (II). Agitar enérgicamente por 5 minutos y tomar con pipeta la alícuota requerida. La solución obtenida da reacción negativa de hierro (III) con tiocianato y debe ser usada dentro de los 10 minutos".

Resina de intercambio

Se utilizó la Dowex 50 W - X 8, malla 50-100, forma hidrógeno, de tipo catiónico fuerte. La mínima cantidad de resina a utilizar se determinó en función de un líquido cementado típico cuya composición, dada en miliequivalentes de cada elemento por 10 ml de muestra (alícuota máxima para la que se proyecta la columna), es la siguiente: uranio (VI), 1 meq; hierro (III), 13 meq; vanadio (V), 1 meq; molibdeno (VI), 1 meq; otros, 4 meq. En total 20 meq, los que saturan unos 8 ml de resina húmeda, requiriéndose para la cromatografía el doble de aquella cantidad. Sobre la misma base anterior se estableció la masa de estos elementos utilizados en los

estudios con muestras sintéticas, que fueron: uranio (VI), 10 mg; uranio (IV), 40 mg; hierro (II) y (III), 350 mg; cobre, 100 mg; vanadio, 10 mg, y molibdeno, 10 mg. Se comprobó, además, que esta resina pudo ser regenerada y reutilizada hasta cuatro veces sin inconveniente (12).

Soluciones de hierro (II) y de hierro (III), 35 mg/ml en sulfatos 1 M, a pH 1

Solución de cloruro de bario (1 ml equivalente a 50 mg de sulfatos)

Solución de cloruro de estaño (II) 4 % en ácido clorhídrico 1 M

Solución de tiocianato de amonio 8 M

Soluciones de ácido clorhídrico concentrado y 6 M

Soluciones de ácido sulfúrico 0,2 M y 0,05 M

Solución eluyente (ácido sulfúrico 0,2 M - ácido fosfórico 0,25 M)

Solución de hidróxido de sodio 50 %

Solución de carbonato de sodio 10 %

Peróxido de hidrógeno 100 V

MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS

Determinación de uranio (VI) por el método del peróxido

El eluyente adoptado (según se verá más adelante) es una mezcla de ácido sulfúrico 0,2 M - ácido fosfórico 0,25 M, siendo el uranio (VI) totalmente eluido en la fracción comprendida entre los 20 y 140 ml. Para no disminuir la exactitud y sensibilidad se trató de trabajar con la mayor alícuota posible, tomando para el desarrollo del color la mitad de la fracción de eluido que contiene el uranio (60 ml). Sin embargo, trabajando con la técnica clásica (5), se observó que la absorbancia obtenida estaba exaltada respecto a la normal, siendo la causa de esta anomalía fundamentalmente el pH del medio, alcanzándose los valores normales si el mismo es suficientemente elevado. El problema se resolvió quintuplicando la cantidad de hidróxido de sodio, con lo que se logró la coincidencia de la curva de calibración obtenida con y sin aquella cantidad de ácidos fosfórico y sulfúrico. La técnica modificada es la siguiente: "Colocar 60 ml de eluyente en matraz aforado de 100 ml y desarrollar el color agregando sucesivamente; y agitando, 6 ml de hidróxido de sodio 50 %, 10 ml de carbonato de sodio 10 % y 1 ml de peróxido de hidrógeno 100 V, llevando a volumen con agua destilada. Leer la absorbancia en fotolorímetro Hilger Spekker a 420 m μ , con cubetas de 40 mm de paso óptico contra blanco de reactivos (incluidos 60 ml de eluyente fresco). El rango de aplicación es de 0,1 a 10 mg de uranio".

Este método se utilizó en la búsqueda del eluyente apropiado y en la técnica final adoptada.

Determinación de uranio (VI) por el método del tiocianato

Este método tuvo que ser adaptado a la presencia de fosfatos, puesto que cuando la cantidad de este anión es superior a 100 mg (6) aparece una turbiedad blanca en el desarrollo del color, debida posiblemente a algún compuesto insoluble de estaño. Este problema se resolvió aumentando la acidez clorhídrica del medio, con lo que es posible trabajar con hasta 15 ml de eluyente (que contienen 370 mg

de fosfatos), siendo la técnica utilizada la siguiente: "En matraz aforado de 25 ml conteniendo 15 ml de eluyente (muestra) se agregan sucesivamente 4 ml de solución de ácido clorhídrico concentrado, 1 ml de solución de cloruro de estaño (II) 4 % y 5 ml de solución de tiocianato de amonio 8 M, llevando a volumen con agua destilada. Se prepara un blanco de reactivos (incluidos 15 ml de eluyente fresco) y se leen las absorbancias en espectrofotómetro Beckman modelo B, a 360 m μ con cubetas de 50 mm de paso óptico. El rango de aplicación es entre 2 y 200 μ g".

Este método fué usado en el estudio de las curvas de elución, donde se requiere una mayor sensibilidad que la brindada por el método del peróxido.

Determinación de hierro (II) y (III) en presencia de uranio

Se utilizó el método clásico del tiocianato (4), tomando 15 ml de eluyente en matraces aforados de 100 ml, agregando 1 ml de tiocianato de amonio 8 M y llevando a volumen con agua destilada. Se utilizó un fotocolorímetro Hilger Spekker a 520 m μ , con cubetas de 1 cm de paso óptico, contra blanco de reactivos, obteniéndose así el dato de hierro (III). Para obtener el dato de hierro total se agrega al mismo matraz una gota de peróxido de hidrógeno y se vuelve a leer la absorbancia. El dato de hierro (II) se halla por diferencia. El rango de aplicación es entre 0 y 3 mg, siendo utilizado este método en el estudio de las curvas de elución.

Determinación de uranio (VI) en presencia de uranio (IV) y hierro (II)

Cuando fué necesario trazar la curva de fijación de estos iones, se hizo necesario determinar cada uno de ellos en presencia de los otros. El problema se resolvió fraccionando la columna de resina conteniendo los elementos absorbidos en porciones de 1 cm de longitud, recogiendo cada fracción en embudo sobre papel de filtro de grano fino. Se agregaron 15 ml de eluyente, determinando en el filtrado uranio (VI) por el método del peróxido. Las fracciones de resina se transfirieron a sendos vasos de precipitado de 50 ml conteniendo 5 ml de ácido clorhídrico 6 M y gotas de peróxido de hidrógeno, dejando en contacto con agitación frecuente por 10 minutos. Luego se filtró, recogiendo en matraces aforados de 100 ml y llevando a volumen con agua destilada. En alícuotas de esta solución se determinan los elementos contenidos, obteniéndose así los datos de uranio (IV) y hierro (II). Los datos obtenidos son sólo semicuantitativos, pero suficientes para el trazado de las curvas de fijación [por ejemplo, en muestras sintéticas conteniendo 1, 3, y 8 mg de uranio (VI) se determinaron, respectivamente, 1,8, 4,2 y 8,95 mg].

Determinación de vanadio

Se utilizó el método clásico de la oxina sin modificaciones (4).

Determinación del molibdeno

Se empleó el método del tiocianato sin modificaciones (4).

ESTUDIOS SOBRE LA FIJACIÓN Y ELUCIÓN DE LOS ELEMENTOS A SEPARAR

Fijación de la muestra en la resina

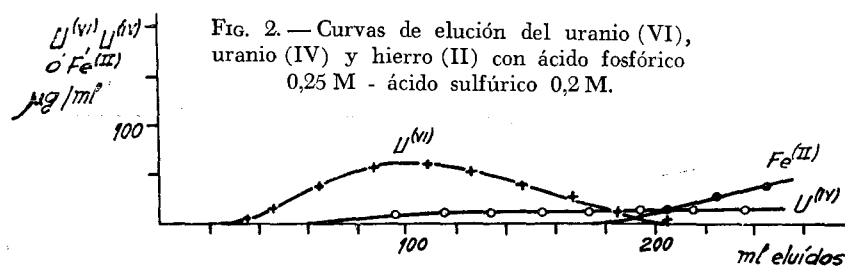
Los líquidos de extracción que se obtienen normalmente por ataque del mineral con ácido sulfúrico contienen una concentración de sulfatos cercana a 1 M. Este anión en esa concentración forma complejos aniónicos con el uranio de tipo $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$ (9) (10) (11), por lo que es necesario efectuar una dilución conveniente de la muestra para lograr la total fijación de los elementos contenidos. Una serie de ensayos efectuados al respecto indicaron que la capacidad complejante de este anión es despreciable a una concentración inferior a 0,25 M. Por consiguiente, en los casos en que la concentración de sulfatos es 1 M, se diluye la muestra al quintuple con agua destilada, y cuando no se conoce aquella concentración se la determina rápidamente por titulación con una solución de cloruro de bario valorada, calculándose entonces la dilución a efectuar para llevar la concentración de este anión a 0,2 M. Al diluir, en algunos casos puede producirse una hidrólisis parcial por falta de acidez. En estos casos se agrega ácido sulfúrico 0,2 M hasta redisolución.

La eliminación de las aguas madres de fijación retenidas en el espacio intersticial de la columna se efectúa por lavado con 20 ml de ácido sulfúrico 0,05 M (acidez suficiente para evitar hidrólisis).

Elución

Los ensayos efectuados para encontrar un eluyente que separara exclusivamente el uranio (VI) del resto de los cationes, se basaron en la determinación de las curvas de elución y su posición, especialmente del uranio (VI), uranio (IV) y hierro (II), buscando la separación completa de las mismas con distintas sustancias con capacidad complejante que llevaran a una forma aniónica preferentemente al uranio (VI) (3) (8).

Se ensayaron soluciones de ácido clorhídrico de 1 a 6 M, ácido sulfúrico de 0,2 a 0,5 M, sulfato de sodio 0,5 M pH 1, ácido acético de 1 a 4 M, acetato de sodio 1 M, cloruro de sodio de 1 a 2 M, cloruro de litio de 1 a 2 M, ácido fosfórico de 0,3 a 2 M, y mezclas de éste con ácido clorhídrico, ácido perclórico, y ácido sulfúrico en distintas proporciones. Los mejores resultados se obtuvieron con una mezcla de ácido fosfórico 0,25 M - ácido sulfúrico 0,2 M, lográndose una separación aceptable de las curvas de elución de los elementos mencionados (fig. 2). Obtenido este eluyente, el paso siguiente es afinar las condiciones de trabajo para lograr la separación cuantitativa del uranio (VI). Los ensayos descritos se efectuaron con una columna conteniendo 13 ml de resina húmeda distribuidos en 20 cm de altura y a una velocidad de flujo de 3 ml/minuto.



PUESTA A PUNTO DE LA SEPARACIÓN DEL URANIO (VI)

Para determinar las condiciones de separación cuantitativa del uranio (VI) se estudió la fijación y elución de los principales elementos contenidos normalmente en un líquido de extracción, modificando convenientemente las condiciones de trabajo.

Fijación y elución del uranio (IV), uranio (VI) y hierro (II)

Se comenzó por el estudio del uranio (VI), trabajando ahora con un flujo de 2 ml/minuto, buscando una separación más neta de los elementos nombrados. Ensayos semejantes se efectuaron con uranio (IV), el cual es débilmente eluido, apareciendo en la fracción en que se separa el uranio (VI) unos 0,8 mg. El hierro (II) fué estudiado en igual forma, apareciendo en el eluido después de los 150 ml, separándose así totalmente del uranio (VI). Sin embargo, al estudiar el comportamiento de mezclas de uranio (IV) y hierro (II), la cantidad de aquél, eluido en la fracción en que se separa el uranio (VI), ascendía a 2,4 mg. Esto se debió principalmente a que la cantidad de hierro (II) con que se trabajó (350 mg) saturaba los primeros 10 cm de columna, fijándose debajo (por su menor constante de distribución) el uranio (IV), con lo que la fracción de columna utilizable para la cromatografía era 10 cm más corta. El problema se resolvió trabajando con una columna de mayor capacidad de intercambio (la descrita entre el instrumental usado), lográndose así que la cantidad de uranio (IV) separada junto con el uranio (VI) bajara nuevamente a unos 0,8 mg.

Se volvió a determinar la posición y amplitud de la curva de elución del uranio (VI) (fig. 3), y se estudió, trabajando con mezclas de uranio (IV) y hierro (II), la dependencia de la cantidad de uranio (IV) separada entre los 20 y 140 ml de eluido en función de

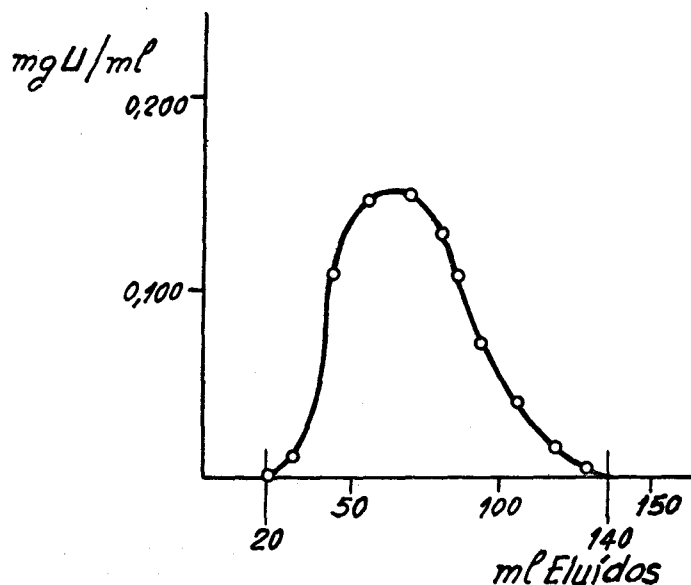
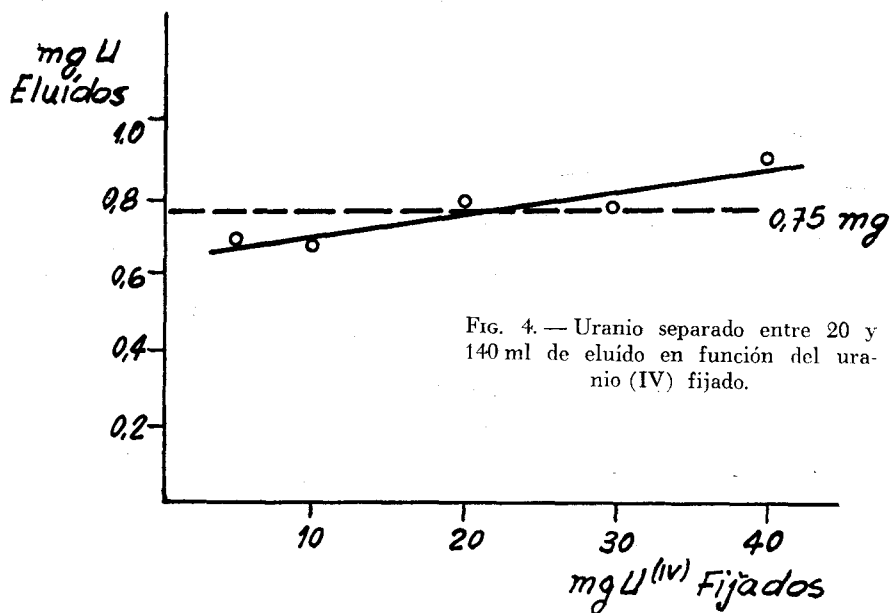
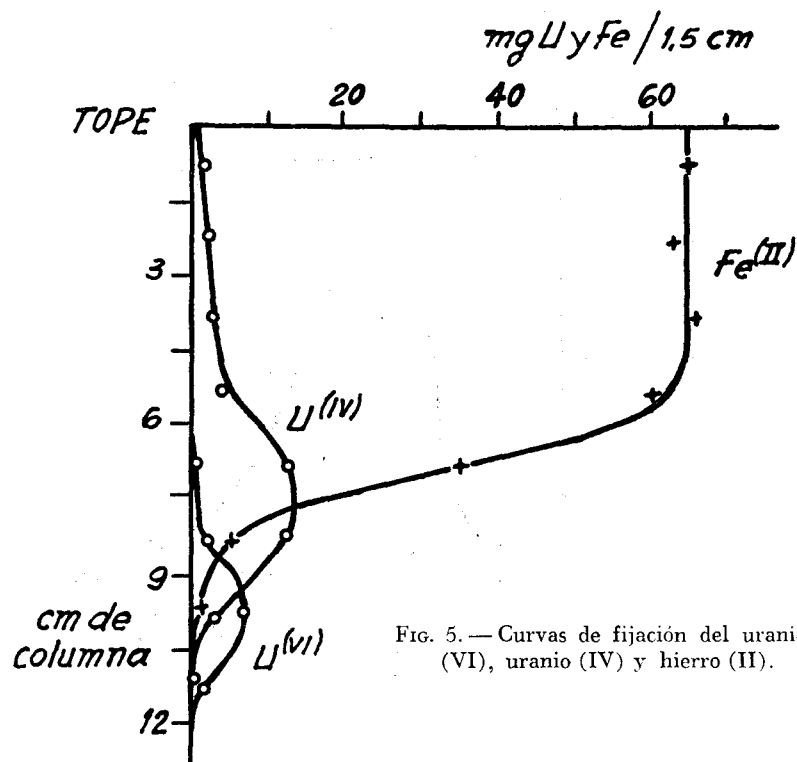


FIG. 3. — Curva de elución del uranio (VI).

la cantidad de uranio (IV) fijada (fig. 4). Se observó que aquélla es prácticamente independiente de ésta, pudiendo entonces efectuar al dato de uranio (VI) obtenido una corrección de 0.75 mg debida al uranio (IV) separado conjuntamente.



Las curvas de fijación de los elementos estudiados (fig. 5) muestran que sus constantes de distribución están en el orden hierro (II) > uranio (IV) > uranio (VI).



Asimismo, se efectuaron ensayos de recuperación de uranio (VI) trabajando con muestras sintéticas conteniendo 40 mg de uranio (IV), 350 mg de hierro (II) y cantidades variables de uranio (VI). Los datos obtenidos (cuadro 1) muestran que el error en la determinación del uranio (VI) separado es inferior al 5 %.

CUADRO 1
Recuperación de uranio (VI)

<i>U (VI) agregado mg</i>	<i>U (VI) hallado mg</i>	<i>Idem con corrección (- 0,75 mg)</i>	<i>Error relativo %</i>
1	1,80	1,05	5,0
2	2,77	2,07	3,5
3	3,80	3,05	1,6
5	5,75	5,00	0,0
8	8,70	7,95	0,6
10	10,55	9,80	2,0

Fijación y elución de vanadio (III, IV, V), molibdeno (IV, VI), cobre (II) y hierro (III)

En los líquidos de extracción reducidos, el vanadio puede encontrarse como una mezcla de las formas tri y tetravalente. Para imitar las condiciones naturales, se preparó una muestra conteniendo 10 mg de este elemento, se lo redujo con hierro y se estudió su comportamiento en la resina. Se observó que queda totalmente fijado en una banda verde que se corre lentamente durante la elución, llegando a unos 18 cm del tope al final de la misma. El vanadio (V), sin embargo, aparece en el eluido entre los 5 y 30 ml, superponiéndose un poco su curva de elución con la del uranio (VI). El error introducido por esta causa en la colorimetría del uranio no es muy grande, pero puede evitarse reduciendo el vanadio con hierro (II) en la muestra original.

Por otra parte, en los casos en que debe analizarse uranio total en líquidos de extracción reducidos, habrá que oxidar el uranio (IV) a (VI) sin oxidar el vanadio a pentavalente. Esto se resuelve oxidando selectivamente el primero con hierro (III).

El molibdeno se encuentra en los líquidos sometidos a reducción como una mezcla de (IV) y (VI) con predominio del último. Se estudió el comportamiento en la resina de una muestra conteniendo 10 mg de este elemento, reducida con hierro para imitar las condiciones naturales. Se observó que un 80 % es eliminado con el agua madre de fijación de la muestra, separándose el resto junto con el uranio. Sin embargo, esto no es inconveniente en la colorimetría por peróxido.

El cobre (II) (100 mg) queda fijo en la columna, siendo visible en una banda azul verdosa que desciende sólo 2 cm durante la elución.

El hierro (III) se comporta en forma semejante al hierro (II), quedando retenido en el tope en una banda rojo oscura.

Finalmente se ensayó el comportamiento de una muestra conteniendo 350 mg de hierro (III), 10 mg de molibdeno (VI), 10 mg de vanadio(V) y 100 mg de cobre (II). El vanadio fué reducido agregando 35 mg de hierro (II) y la muestra absorbida en la resina y posteriormente eluída. De acuerdo al orden de fijación observado, el valor de las constantes de distribución de estos elementos es hierro (II) = hierro (III) > cobre (II) > vanadio (IV). Se tomaron 60 ml del eluído y se desarrolló el color como para uranio. La absorbancia medida fué prácticamente nula.

TÉCNICA DE TRABAJO ADOPTADA

Preparación de la muestra

- a) *Para uranio reducido.* Si la concentración de sulfatos es 1 M, diluir al quíntuple con agua destilada. Si no se conoce la concentración, tomar 1 ml de la muestra en tubo de ensayo conteniendo 1 ml de ácido clorhídrico 1 N. Diluir con unos 2 ml de agua destilada, llevar a ebullición incipiente y en caliente titular con solución de cloruro de bario (1 ml equivalente a 50 mg de sulfatos) hasta que una nueva gota no dé turbiedad. Calcular la dilución a efectuar para llevar la concentración a 0,2 M. Si al diluir aparece turbiedad, agregar ácido sulfúrico 0,2 M hasta redisolución.
- b) *Para uranio total.* Antes de calcular la dilución según a), agregar 1 ml de solución de hierro (III) 35 mg/ml [para oxidar el uranio (IV) si lo hubiera] y 1 ml de solución de hierro (II) 35 mg/ml (para reducir el vanadio a tetravalente si lo hubiera).

Fijación en la resina

Agregar la solución preparada en la forma indicada arriba a la columna y lavar el vaso que la contenía con un mínimo de solución de ácido sulfúrico 0,05 M. El líquido debe fluir a razón de 2 ml/minuto, hasta alcanzar justamente el nivel superior de la resina. Lavar luego con 20 ml de solución de ácido sulfúrico 0,05 M en las mismas condiciones.

Elución

Instalar sobre la columna una ampolla de decantación de 250 ml conteniendo 140 ml de solución eluyente y eluir a la misma velocidad, recogiendo la fracción comprendida entre 20 y 140 ml en vaso de precipitado de 150 ml.

Colorimetría

Colocar en matraz aforado de 100 ml, 60 ml de eluído y agregar sucesivamente, y agitando, 6 ml de hidróxido de sodio 50 %, 10 ml de carbonato de sodio 10 % y 1 ml de peróxido de hidrógeno 100 V, llevando a volumen con agua destilada. Leer contra blanco de reactivos en aparato Hilger Spekker con cubetas de 40 mm de paso óptico a 420 m μ . El dato de uranio obtenido se lo multiplica por dos para referirlo al total eluído y se le resta 0,75 mg (para

uranio total no se aplica corrección). La determinación del uranio (VI) y del uranio total en una misma muestra permite calcular el porcentaje de uranio reducido.

APLICACIÓN A LÍQUIDOS DE EXTRACCIÓN NATURALES

El método estudiado fué aplicado a líquidos de extracción provenientes de minerales uraníferos de Malargüe (Mendoza) y Cosquín (Córdoba). Algunos de estos líquidos de extracción fueron sometidos a cementación y reducción con hierro en condiciones semejantes a las existentes en una planta industrial, efectuando las determinaciones de uranio reducido cada hora (cuadro 2). La operación se detuvo cuando los resultados de análisis indicaron una reducción prácticamente total, efectuándose a continuación (previo ajuste de la acidez) la precipitación selectiva del uranio (IV) como fosfato. La obtención de rendimientos de precipitación superiores al 99 % confirma la veracidad de los datos obtenidos [el uranio (VI) permanece en solución en las condiciones fijadas para la precipitación del uranio (IV) y no hay tampoco coprecipitación].

CUADRO 2

Control de la reducción de distintos líquidos de extracción naturales

<i>Líquido extracción</i>		<i>Malargüe A g/l</i>	<i>Malargüe B g/l</i>	<i>Cosquín g/l</i>	<i>Malargüe C g/l</i>
U total, método celulosa-peróxido (*)		2,45	1,34	0,98	3,12
U total, método de la resina		2,40	1,36	0,99	3,05
U (VI) g/l	Hora 1	2,15	1,28	—	—
	Hora 2	—	1,20	0,87	2,94
	Hora 3	1,80	1,18	—	—
	Hora 4	—	0,82	0,31	2,10
	Hora 5	1,20	—	0,12	1,10
	Hora 6	0,70	0,40	0,03	0,40
	Hora 7	0,40	0,10	0,0	0,18
	Hora 8	0,10	0,0	—	0,07
	Hora 9	0,0	—	—	0,01
	Hora 10	—	—	—	0,02

(*) El método nombrado celulosa-peróxido (5) es utilizado en este laboratorio (CNEA) para analítica de rutina, y consiste en separar el uranio del resto de los elementos por elución en columna de celulosa activada con ácido nítrico al 5 % en éter, determinando coloriméricamente el uranio aislado por el método del peróxido. La precisión de este método fué, a su vez, verificada con el método N° 1 del *Manual of Analytical Methods for the Determination of U and Th in their ores*, New Brunswick Laboratory.

Para la determinación de uranio total se tomaron tres alícuotas de 5 ml de un líquido de extracción de Malargüe cuya composición básica es la siguiente: sulfatos, 0,92 M; hierro, 15 g/l; acidez libre, 2 %; uranio, 1,40 g/l. Se analizó una por el método de la columna de celulosa-peróxido, otra por el método estudiado y la tercera también por este método, pero agregando previamente 5 mg de vanadio (V) y 5 mg de molibdeno (VI). Los datos obtenidos (1,38, 1,40 y 1,41 g/l, respectivamente) resultaron concordantes. El análisis de otros líquidos de extracción también arrojó resultados correctos dentro de un 2 % de error (cuadro 3).

CUADRO 3

Análisis comparativos de uranio total en líquidos de extracción naturales

<i>Líquido de extracción</i>	<i>Método celulosa-peróxido g/l</i>	<i>Método de la resina g/l</i>
Malargüe A	2,45	2,40
Malargüe B	1,34	1,36
Cosquín	0,98	0,99
Malargüe C	3,12	3,05
Malargüe D	1,74	1,75

CONCLUSIONES

Como conclusión de los estudios realizados, se ha llegado a establecer lo siguiente:

- 1) Se ha logrado la separación del uranio (VI) por medio de una resina de intercambio catiónica, del uranio (IV) (hasta 40 mg), del hierro (II) y (III) (hasta 350 mg), del vanadio (III), (IV) y (V) (hasta 10 mg), del molibdeno (IV) y (VI) (hasta 10 mg) y del cobre (II) (hasta 100 mg). La aplicación del método estudiado a líquidos de extracción naturales, conteniendo, además, sílice, calcio, aluminio, manganeso, plomo, arsénico, magnesio y torio en cantidades entre 0,1 y 1 g/l, no presentó anomalías.
- 2) El método estudiado permite la determinación del porcentaje de uranio reducido, con un error menor de $\pm 0,5$ unidades por ciento. El tiempo requerido para el análisis varía entre 1 $\frac{1}{2}$ y 2 horas, según el volumen de alícuota tomada.
- 3) El mismo método permite también la determinación del uranio total, si la muestra es oxidada antes del análisis, en el mismo tiempo y con un error de ± 2 %.

Para alcanzar estos resultados fué necesario estudiar previamente los siguientes puntos:

- 1) Obtención de soluciones de uranio (IV) libres de uranio (III) y (VI) por medio de reducción electrolítica y medición de potenciales de cátodo.
- 2) Obtención de soluciones de hierro (II) libres de hierro (III) por medio de amalgama líquida de zinc.
- 3) Adaptación de la fotolorimetría con peróxido de hidrógeno para determinar uranio en presencia de hasta 1,5 g de ácido fosfórico y 1,2 g de ácido sulfúrico.
- 4) Adaptación de la espectrofotometría con tiocianato para determinar uranio en presencia de hasta 0,8 g de ácido fosfórico.

BIBLIOGRAFIA

1. Buhler, M., y otros: *Informe de la División Tecnología del Uranio*, C. N. E. A. (julio, 1956).
2. Blay, J. A.: *Tesis doctoral*, Fac. Cien. Ex. y Nat., Universidad de Bs. As. (1960).
3. Bseaborg, G. T., and others: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1461 (1954).
4. Rodden, C. J.: *Analytical Chemistry of the Manhattan Project Mc Graw Hill N. Y.* (1950).
5. Aguilo, A., y Huget, J. L.: *Publicación interna N° 2*, C. N. E. A. (1956).
6. Blay, J. A.: *Anales Asoc. Quím. Arg.*, 48, 89 (1960).
7. Vogel, A.: *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Green N. Y. (1951).
8. Bower, O. D., and Smith, L. L.: *J. Phys. Chem.*, 61, 326 (1957).
9. Kraus, M., and others: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2692-5 (1956).
10. Schubert, J., and Nachod, F. C.: *Ion Exchange Technology*, Academic Press N. Y. (1956).
11. Schubert, J.: *U. S. A. E. C.*, Report TID-7512 (1959).
12. Kunin, R., and Myers, R. J.: *Ion Exchange Resins*, John Wiley and Sons N. Y. (1952).