

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1975

05.75.02

MP/E/IN - 0134

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Elaboración:

SECCION PRECONCENTRACION REGIONAL

- MANUAL DE METODOS ANALITICOS -

por

Jorge A. Serricchio

1975

SECCION PRECONCENTRACION REGIONAL

- MANUAL DE METODOS ANALITICOS -

por

Jorge A. Serricchio

1975

I N D I C E

	pág.
1 - ANTECEDENTES.....	1
2 - MINERALES.....	2
2.1. Uranio.....	4
2.2. Cobre.....	10
2.3. Vanadio.....	13
2.4. Titanio (I).....	16
2.5. Titanio (II).....	19
2.6. Hierro (I).....	21
2.7. Hierro (II).....	23
2.8. Fósforo.....	24
2.9. Manganese.....	26
2.10 Silice.....	29
2.11 Aluminio.....	32
2.12 Calcio.....	34
2.13 Magnesio.....	36
2.14 Molibdeno.....	38
2.15 Azufre total.....	40
2.16 Sulfatos solubles.....	42
2.17 Carbonatos.....	43
2.18 Agua de composición.....	48
2.19 Uranio (IV).....	51
3 - LIXIVIADOS.....	54
3.1. Uranio.....	54
3.2. Vanadio.....	59
3.3. Hierro.....	64
3.4. Fósforo.....	68
3.5. Aluminio.....	71
3.6. Cobre.....	73
3.7. Nitratos.....	76
3.8. Sulfatos.....	80
3.9. pH y f.e.m.	82
4 - RESIDUOS.....	83
4.1. Uranio.....	83

SECCION PRECONCENTRACION REGIONAL

- MANUAL DE METODOS ANALITICOS -

1 - ANTECEDENTES

El Laboratorio Analítico Regional de Córdoba realiza desde 1962 el control analítico solicitado por la Sección Preconcentración Regional. Esta sección lleva a cabo los ensayos de lixiviación en pila (heap leaching) / de casi todos los minerales uraníferos argentinos. (*)

Este apoyo analítico consiste fundamentalmente en:

- Análisis de los minerales ensayados a fin de conocer su composición química.
- Análisis de los lixiviados obtenidos durante los ensayos.
- Análisis de los residuos de los minerales ensayados.-

(*) Ver: CECCHETTO A.M., COPPA R.C., DEL BOCA R., LICHA A., STIPANICIC P.N.:
"Peaceful Uses of Atomic Energy" (3rd International Conference) - Vol. 12,
pág. 204 - GINEBRA (1964).-

2 - MINERALES

Los minerales que van a ser ensayados son analizados /
para conocer su composición química.-

Al momento de escribirse este informe las determinaciones que se efectúan son:

- Uranio
- Cobre
- Vanadio
- Titanio
- Hierro
- Fósforo
- Manganeseo
- Sílice
- Aluminio
- Calcio
- Magnesio
- Molibdeno
- Azufre total
- Sulfatos solubles
- Carbonatos
- Agua de composición
- Uranio (IV)

Marchas analíticas aconsejadas:

I - Con una única muestra de 10 g:

<u>Determinación</u>	<u>Método N°</u>
Uranio	2.1
Cobre	2.2
Vanadio	2.3
Titanio	2.4
Hierro	2.7

II - Con una única muestra de 1 g:

<u>Determinación</u>	<u>Método N°</u>
Titanio	2.5
Hierro	2.6
Fósforo	2.8
Manganeso	2.9

III - Con una única muestra de 1 g:

<u>Determinación</u>	<u>Método N°</u>
Sílice	2.10
Aluminio	2.11
Calcio	2.12
Magnesio	2.13

IV - Determinaciones con muestras individuales:

<u>Determinación</u>	<u>Método N°</u>	<u>Peso de la Muestra (g)</u>
Molibdeno	2.14	10
Azufre total	2.15	1
Sulfatos solubles	2.16	.5
Carbonatos	2.17	10 ó 5
Agua de composición	2.18	0,5
Uranio (IV)	2.19	1

2.1. URANIO

Método volumétrico con permanganato de potasio, previa separación de / impurezas con tioacetamida y cupferrón, y reducción del uranio mediante reductor de Jones.-

2.1.1. REACTIVOS

- Acido Sulfúrico p.a. d. 1,84
- " Nítrico p.a. d. 1,40
- " Perclórico p.a. d. 1,70
- " Fluorhídrico p.a. d. 1,13
- Tioacetamida, solución al 2 %
- Permanganato de potasio, solución al 2 %
- Cupferrón, solución al 6 %
- Amalgama de zinc para el reductor de Jones:
 - . En vaso de 400 ml colocar 300 g de Zn malla 20
 - . Agregarle 200 ml de HNO_3 0,5 % (1 ml HNO_3 en 200 ml de agua) y agitar 1 minuto.-
 - . Decantar el ácido y lavar 3 veces con agua.
 - . Activar el Zn agitando durante 10 segundos con 100 ml de H_2SO_4 5:95. Rápidamente decantar y lavar 3 veces con agua.
 - . Inmediatamente amalgamar agitando durante 10 minutos con 300 ml de solución 3,6 % de bicloruro de mercurio (aproximadamente 11 g de Cl_2Hg / se agregan a 300 ml de agua conteniendo una gota de H_2SO_4 . Calentar / suavemente, si es necesario, para disolver).
 - . Retirar el Cl_2Hg por decantación. Lavar la amalgama 3 veces con agua, por decantación, y finalmente, de la misma manera, 3 - 4 veces con // H_2SO_4 5:95.-
 - . Cubrir la amalgama con H_2SO_4 5:95 y dejarla así toda la noche (con agitación periódica).-
 - . La amalgama está lista para ser agregada al reductor.-

- Permanganato de Potasio, solución 0,02 N

Pesar alrededor de 1,3 g de KMnO_4 p.a. y disolver en 2 litros de agua.-

Llevar a ebullición y mantener luego durante 1 / hora a temperatura algo inferior al punto de ebullición. Dejar en reposo 1 ó 2 días. Filtrar por embudo con placa de vidrio filtrante y pasar a matraz aforado de 2 litros. Enrasar.-

Valoración

- a) Con oxalato de sodio p.a. previamente secado 2 horas a 110°C , siguiendo técnica habitual.-
- b) Mediante U308 patrón (disolución, reducción a U^{4+} mediante reductor de Jones y aereación, y valoración).-

- Solución 0,025 N de O-fenantrolina ferrosa

Disolver 1,485 g de O-fenantrolina monohidratada en 100 ml de agua conteniendo 0,380 g de sulfato ferroso anhidro (equivalente a 0,6954 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). No es conveniente tener preparada esta solución más de un año.-

2.1.2. PROCEDIMIENTO

- La muestra se recibe en laboratorio ya cuarteada y molida. Para eliminar la humedad que hubiera absorbido durante estas etapas previas, es secada a 110°C hasta peso constante.-

////

- Se pesan por triplicado 10,00 g que son colocados en vasos de ppdo. de 400 ml (Nota 1).--
- Atacar mediante agregado de una mezcla de ácidos constituida por:
 - 30 ml HNO_3 d. 1,40
 - 5 ml HClO_4 d. 1,70
 - 3 ml HF d. 1,13
 - 40 ml H_2SO_4 1:1
- Calentar en plancha eléctrica hasta formación de intensos humos blancos de SO_3 , los que deben mantenerse durante 15 minutos (Nota 2).--
- Enfriar, diluir algo con agua fría y luego agregar agitando, alrededor de 180 ml de agua caliente. Mantener en plancha eléctrica a temperatura cercana a la ebullición, durante no menos de 1 hora, hasta disolución completa de sales.--
- Filtrar por papel de filtración media y lavar bien con solución H_2SO_4 2:98.

Notas:

1. La concentración de uranio de los minerales ensayados generalmente oscila entre 0,05 % y 0,30 %. En estos casos se trabaja con 10 g, tal como se indica. Pero si el porcentaje va de 0,30 a 1,00 deben pesarse 5 g. En los casos poco comunes en que se trate de porcentajes superiores al 1 %, es aconsejable realizar la valoración final con MnO_4K 0,05 N en vez de 0,02.--
2. Evitar una eliminación incontrolada de SO_3 ya que ello significaría una alteración en las condiciones de acidez (SO_4H_2) adecuadas para la precipitación con cupferrón y para el pasaje por el reductor de Jones.--

- Llevar el filtrado a ebullición y agregar 10 ml de solución 2 % de tioacetamida. Hervir 5 minutos, coagular media hora y filtrar por papel de filtración media con pulpa. Lavar bien con agua fría y en el filtrado / eliminar exceso de SH_2 mediante ebullición (Notas 3 y 4).-
- Enfriar algo y oxidar, mediante agregado de solución 2 % de KMnO_4 , gota a gota, hasta color rosado permanente.-
- Mantener el volumen en alrededor de 230 ml. Enfriar en baño de hielo y agregar algo de pulpa (Nota 5).-
- Agregar, gota a gota y agitando, solución 6 % de cupferrón hasta precipitación completa de los elementos que son precipitados por este reactivo (Nota 6). Dejar en reposo no más de 15 minutos en el mismo baño de hielo.-
- Filtrar por papel de filtración lenta, con pulpa, lavando 3 ó 4 veces con solución H_2SO_4 2:98 conteniendo 1 ml de la solución 6 % de cupferrón. Recoger el filtrado en erlenmeyer de 1 litro (Nota 7).-

Notas:

3. El precipitado de sulfuros puede emplearse para determinar al cobre.-
4. Tratándose de minerales en los que se conoce de antemano que no contienen cobre, esta separación puede evitarse.-
5. De ese modo la concentración de H_2SO_4 es de alrededor de 7,5 %, en volumen; la óptima para la precipitación con cupferrón.-
6. Fe, V, Mo, Zr, Ti, fundamentalmente.-
7. El precipitado conteniendo los cupferratos puede guardarse para determinar Fe, V y Ti.-

- Concentrar en el mismo erlenmeyer hasta alrededor de 40 ml. Entonces agregar 30 ml de HNO_3 p.a. densidad 1,40 + 5 ml de HClO_4 p.a. d. 1,70. Llevar a humos blancos de SO_3 durante 10 minutos. De este modo se destruye / casi totalmente el exceso de materia orgánica existente (exceso de óxido de hierro). Ello se completa con 2 nuevas llevadas a humos, previo agregado de 1 ml más de HClO_4 antes de la segunda y de unas gotas de solución de KMnO_4 2 % hasta leve coloración rosada, lavado de las paredes del erlenmeyer, / vidrio de reloj y ganchitos (Nota 8).-
- Enfriar, agregar 200 ml de agua y calentar hasta disolución de sales. Enfriar y agregar unas gotas de solución 2 % de KMnO_4 hasta leve color rosado. La solución está lista para ser pasada por el reductor de Jones.-
- Antes de la operación lavar el reductor con 50 ml de H_2SO_4 5:95 y 50 ml / de agua.-
- La solución conteniendo el uranio se pasa por la columna a un promedio de 75 ml/minuto. Luego se lava con 2 porciones de 40 ml cada una de H_2SO_4 / 5:95 y con 2 de 40 ml de agua (Nota 9).-

Notas:

8. Está comprobado que una de las principales interferencias durante la titulación del uranio con permanganato es la permanencia de trazas de materia orgánica.-
9. Es importante que los agregados de los lavados se hagan mientras permanecen algunos mililitros cubriendo el Zn. El contacto del Zn con el aire es una de las principales causas de error, debido a la formación de / agua oxigenada que posteriormente consumiría KMnO_4 en la titulación, provocando errores en exceso ($\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Zn}^{++}$).-

- Una vez pasado el último lavado se desconecta el frasco del reductor de Jones y se hace burbujear aire durante no menos de 10 minutos, a los efectos de oxidar a U^{4+} cualquier U^{3+} que se hubiera formado durante la reducción (Nota 10).-
- La solución, luego de aereada, está lista para ser titulada.-
- Agregar 2 gotas del indicador (O-fenantrolina ferrosa 0,025 M) y titular mediante agregado de la solución 0,02 N de $KMnO_4$, hasta viraje del indicador del rosado al incoloro (o ligeramente azulado) (Nota 11).-
- Desarrollar un blanco completo del método, en paralelo.-

2.1.3. CALCULOS

$$U3O8 \% = \frac{(M - B) \times N \times 14,035}{m}$$

donde:

M : ml de $KMnO_4$ consumidos en la titulación de la muestra.

B : ml de $KMnO_4$ consumidos en la titulación del blanco.

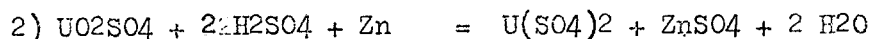
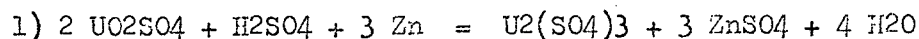
N ; normalidad de la solución de $KMnO_4$.

m : peso de la muestra expresado en g.

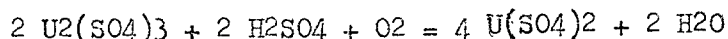
Notas:

10. Durante la reducción y aereación se llevan a cabo estas reacciones:

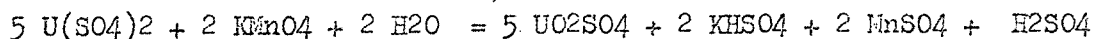
Reducción



Aereación



11. Durante la titulación se lleva a cabo la reacción siguiente:



2.2. COBRE

Método colorimétrico con amoníaco, aprovechando el precipitado de sulfuros que se separa durante la determinación del uranio.-

2.2.1. REACTIVOS

- Acido Nítrico p.a. d. 1,40
- Amoníaco, solución d. 0,90
- Solución testigo de cobre, 1 mg Cu/ml.-

Pesar exactamente 1,0000 g de Cu electrolítico y colocarlo en un vaso de 250 ml. Atacarlo con 10 ml de HNO₃ p.a. d. 1,40. Cuando cese el desprendimiento de vapores nitrosos enfriar, pasar cuantitativamente a matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.-

2.2.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION.-

En 7 matraces aforados de 100 ml colocar respectivamente 0,00 - 5,00 - 10,00 - 20,00 - 30,00 - 40,00 - 50,00 ml de la solución testigo de Cu.-

Agregar a cada uno amoníaco d. 0,90 hasta neutralización y luego 20 ml en exceso.-

Enrasar a 100 ml con agua.-

Determinar las absorbancias con respecto al matraz 0,00 (blanco de reactivos) a 620 nm.-

///////

Ejemplo de una curva obtenida empleando tubos de 19 mm ϕ en espectrofotómetro Coleman.

mg Cu presentes	Absorbancias
5	0,075
10	0,155
20	0,31
30	0,465
40	0,62
50	0,78

2.2.3. PROCEDIMIENTO

- El precipitado de sulfuros, separado según 2.1.2., es calcinado en crisol de porcelana.-
- Los óxidos calcinados se pasan cuidadosamente a vaso de precipitado de / 150 ml donde se disuelven en caliente con 5 ml de HNO_3 p.a. d. 1,40. Diluir algo.-
- Pasar a matraz aforado de 100 ml cuidando que el volumen no supere 65 - 70 ml. Enfriar.-
- Agregar suavemente amoníaco d.0,90, hasta neutralización y luego 20 ml en exceso. Enfriar y enrasar a 100 ml con agua. Filtrar si es necesario.-
- Determinar la absorbancia con respecto al blanco de reactivos leyendo a 620 nm.-

2.2.4. CALCULOS

Para la toma de muestra señalada de 10 g:

$$\text{Cu \%} = \text{mg} \times 0,01 \text{ (Nota 12)}$$

donde:

mg = mg de Cu presentes deducidos de la curva
de calibración.--

Nota

12. Las condiciones señaladas permiten determinar entre 0,01 y 0,50 %, trabajando con 10 g de muestra.--

Para concentraciones superiores proceder así:

La disolución nítrica de los óxidos calcinados se pasa a matraz aforado de 100 ml, el que se enrasa con agua. De allí se toma una alícuota que no supere los 50 mg de Cu presente. Continuar como se señaló.--

2.3. VANADIO

Método colorimétrico con agua oxigenada, luego de separarlo como cupferrato junto con el hierro y el titanio durante la determinación del uranio.-

2.3.1. REACTIVOS

- Hidróxido de sodio p.a., en lentejas
- Nitrato de sodio p.a.
- Ácido sulfúrico p.a., solución 1:1
- Agua oxigenada 10 vol.
- Solución testigo de vanadio : 1 mg V/ml

Preparar partiendo de Titrisol Merck 1 mg V/ml. Esta / solución testigo debe oxidarse para que el vanadio esté como V^{5+} . Para / ello agregar 30 ml de ácido perclórico y llevar a humos con ácido sulfúrico.-

Alternativa

En un crisol de platino mezclar cuidadosamente 1,785 g de V2O5 p.a. con 12 g de CO_3Na_2 p.a. Calentar hasta fusión completa, la que se mantiene por 15 minutos. Luego de enfriar retomar con 100 ml de agua; disolver y llevar a 1.000 ml con agua. Esta solución contiene // 1 mg V/ml.-

2.3.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 6 matraces aforados de 100 ml colocar respectivamente 1,00, 2,00, 4,00, 6,00, 8,00 y 10,00 ml de la solución testigo de vanadio.-

////

Agregar a cada uno 25 ml de solución de ácido sulfúrico 1:1, 50 ml de agua destilada, 2 ml de agua oxigenada 10 vol. y enrasar a 100 ml con agua.-

Dejar en reposo 20 minutos y determinar las absorbancias con referencias al agua destilada, a 460 nm.-

Ejemplo de una curva obtenida en un espectrofotómetro Coleman, trabajando con tubos de 19 mm de paso óptico.-

mg V presentes	Absorbancias
1,00	0,082
2,00	0,166
4,00	0,33
6,00	0,49
8,00	0,65
10,00	0,81

2.3.3. PROCEDIMIENTO

- El producto de la calcinación de los cupferratos, separados durante la / determinación de uranio descripta en 2.1.2., se pasa a un crisol de níquel.-
- Fundir con hidróxido de sodio conteniendo unos miligramos de nitrato de sodio.-
- El producto de la fusión se lixivia con agua caliente, manteniéndolo en digestión no menos de 15 minutos.-
- Filtrar por papel de filtración media, conteniendo algo de pulpa de papel. Lavar bien con solución de carbonato de sodio 2 %.-

- Guardar el precipitado conteniendo el Fe y el Ti presentes, para la posterior determinación colorimétrica de Ti (pág. 17).-
- El filtrado, conteniendo el vanadio, se acidifica mediante agregados de H_2SO_4 1:1 y finalmente 25 ml en exceso.-
- Llevar a ebullición para eliminar restos de CO_2 y finalmente concentrar a / menos de 100 ml.-
- Enfriar, filtrar si es necesario, pasar a matraz aforado de 100, agregar 2 ml de agua oxigenada 10 vol. y enrasar a 100 con agua.-
- Dejar en reposo 20 minutos y determinar la absorbancia con referencias al / agua destilada, a 460 nm.-

2.3.4. CALCULOS

Para la toma de muestra señalada, de 10 g:

$$V \% = mg \times 0,01 \quad (\text{nota 13})$$

donde:

$$mg = mg \text{ de V presentes deducidos de la curva de calibración.}$$

Nota

13. Las condiciones señaladas permiten determinar entre 0,0025 % y 0,10 %.-

Para concentraciones de V superiores reducir la toma de muestra o aumentar la disolución final.-

Para expresar los resultados como V205 recordar que:

$$V205 = V \times 1,78518$$

2.4. TITANIO (I)

Método colorimétrico con agua oxigenada, luego de separarlo como cupferrato junto con el hierro y el vanadio durante la determinación del uranio. (nota 14).-

2.4.1. REACTIVOS

- Acido sulfúrico p.a., solución 1:1
- " " " " 5:95
- Agua oxigenada 10 vol.
- Solución testigo de Titanio (1 mg Ti/ml)

Se utiliza Titrisol Merck 1 mg Ti/ml.-

Alternativa

Partiendo de fluotitanato potásico anhidro, p.a. (Merck ó similar):

Se pesan 1,2530 g de TiF_6K_2 (equivalentes a 250 mg de Ti) en cápsula de platino. Se añaden 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Calentar suavemente al principio y después hasta humos blancos de SO_3 durante 15 minutos (eliminación total de F'). Enfriar, diluir con agua, pasar a matraz de 500 ml y enrasar con agua. Es conveniente corroborar el título mediante determinaciones gravimétricas con amoníaco o cupferrón.-

Nota:

14. En realidad con este método se obtiene el contenido de Ti que se pone en solución durante el ataque ácido en la determinación de uranio (Método 2.1.). Este valor es, por lo general, algo inferior al obtenido con el método 2.5. TITANIO (II), en el que se asegura una completa puesta en solución del elemento mediante ataque HF (pág.19).-

2.4.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 8 matraces aforados de 100 ml colocar respectivamente:
0,30 , 0,60 , 0,90 , 1,20 , 1,50 , 1,80 , 2,10 y 2,40 ml de la solución tes-
tigo de Ti (1 mg Ti/ml).-

Agregar a cada uno alrededor de 80 ml de solución 5:95 de áci-
do sulfúrico y 5 ml de agua oxigenada 10 vol.

Enrasar en 100 ml con ácido sulfúrico 5:95 y homogeneizar bien.-

Determinar la absorbancia, con referencia al agua destilada,
a 410 nm.-

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman,
trabajando con cubetas de 19 mm de paso óptico:

mg Ti presentes:	Absorbancias
0,30	0,07
0,60	0,137
0,90	0,205
1,20	0,27
1,50	0,337
1,80	0,40
2,10	0,46
2,40	0,52

- Luego de la fusión de los cupferratos separados según 2.1.2., se reali-
zó la lixiviación en la que el V se mantuvo en solución, mientras que /
el Fe y el Ti formaron hidróxidos insolubles que se separaron por fil-
tración (ver 2.3.3.).-

- El precipitado, luego de ser bien lavado con solución de carbonato de sodio 2 %, se disuelve con 20 ml de SO_4H_2 1:1 y se pasa a un matraz aforado de 100 ml, enrasando con agua.-
- Se toma una alícuota conveniente (Nota 15) y se pasa a matraz de 100. Se agregan 5 ml de agua oxigenada 10 vol. y se enrasa con H_2SO_4 5:95.-
- Homogeneizar bien y determinar la absorbancia con referencia al agua destilada, a 410 nm.-

2.4.4. CALCULOS

Para la toma de muestra señalada, de 10 g:

a) Alícuota 10 ml

$$\text{Ti \%} = \text{mg} \times 0,1$$

b) Alícuota 5 ml

$$\text{Ti \%} = \text{mg} \times 0,2$$

donde

mg = mg de Ti presentes, deducidos de la curva de calibración. (Nota 16)

Notas:

15. Para porcentajes de TiO_2 no mayores a 0,40, del matraz de 100 ml se pueden tomar 10 ml. Si el porcentaje fuese superior a 0,40 convendrá tomar 5 ml.-
16. $\text{TiO}_2 = \frac{\text{Ti}}{0,5995}$

2.5. TITANIO (II)

Método colorimétrico con agua oxigenada luego de una puesta en solución de la muestra con eliminación de SiO_2 mediante ataque $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$.-

IMPORTANTE: Ver nota 25, al pie de pág.⁴⁰. Allí se describe otra variante del método colorimétrico con agua oxigenada.-

2.5.1. REACTIVOS

- Acido fluorhídrico p.a., d. 1,13
- Acido sulfúrico p.a., solución 1:1
- Acido nítrico p.a., d. 1,40
- Acido fosfórico p.a. 85 %, d. 1,71
- Agua oxigenada p.a., 10 vol.
- Solución testigo de titanio (1 mg Ti/ml)

Se utiliza Titrisol Merck, 1 mg Ti/ml.-

Alternativa: tal como se describió en 2.4.1.

2.5.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

Tal como se describió en 2.4.2.

2.5.3. PROCEDIMIENTO

- En cápsula de platino se ataca 1 g de muestra con 30 ml de $\text{HF} + 6$ ml de H_2SO_4 1:1.-
- Mantener en plancha con calentamiento suave y finalmente a humos intensos de SO_3 durante 10 minutos.-
- Enfriar, lavar las paredes con piseta, agregar 3 ml de HNO_3 conc. y llevar nuevamente a humos de SO_3 (Nota 17).-

Nota: 17. La eliminación del HF debe ser completa para evitar errores en la colorimetría del Ti.-

- Enfriar, agregar 50 ml de agua destilada y disolver sales mediante ebullición suave durante 10 minutos.-
- Enfriar y pasar a matraz de 100 ml, enrasando con agua destilada. (nota 18).-
- Tomar una alícuota de 25 ml y pasar a matraz de 100 ml, agregar 0,25 ml de H_2PO_4 85 % d. 1,71, 5 ml de agua oxigenada y enrasar con H_2SO_4 5:95.-
- Homogeneizar bien y determinar la absorbancia con referencia al agua destilada a 410 nm.-

2.5.4. CALCULOS

$$Ti \% = mg \times 0,4$$

donde

mg = mg de Ti presente, deducidos de la curva de calibración.-

$$Ti_{102} = \frac{Ti}{0,5995}$$

Nota:

18. En el caso que quedara algún insoluble deberá filtrarse. Estará constituido por trazas de Zr ó Ba, generalmente, por lo que no tendrá mayor importancia / en nuestro caso.-

2.6. HIERRO (I)

Determinación colorimétrica con tiocianato luego de puesta en solución de la muestra tal como se describiéron 2.5.-

2.6.1. REACTIVOS

- Acido fluorhídrico p.a., d. 1,13
- Acido sulfúrico p.a., solución 1:1
- Acido sulfúrico p.a., solución 5:95
- Tiocianato de Amonio 20 %:

$\text{SCN NH}_4 = 100 \text{ g}$
 $\text{Agua dest.} : 500 \text{ ml}$
- Persulfato de amonio p.a., solución 1 % (preparar cada vez)
- Solución testigo de hierro (100 ug Fe/ml):

Preparada a partir de Titrisol Merck (1 mg Fe/ml)

Alternativa:

Disolver 100,0 mg de alambre de Fe p.a. en 50 ml de HNO_3 1:3 .
Hervir para eliminar óxidos de nitrógeno. Diluir a 1000 ml con agua destilada.

2.6.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 7 matraces aforados de 100 ml colocar respectivamente: 0,00 , 0,50 , 1,00 , 2,00 , 4,00 , 6,00 y 7,00 ml de solución testigo de hierro // (100 ug Fe/ml).-

Agregar a cada uno 50 ml de H_2SO_4 5:95 + 2 ml de solución 1 % de persulfato de amonio + 4 ml de solución 20 % de SCN NH_4 . Enrasar a 100 ml con H_2SO_4 5:95.-

/////

Homogeneizar bien, dejar en reposo 20 minutos y determinar la absorbancia con referencias al blanco de reactivos a 500 nm.-

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman, tra bajando con cubetas de 19 mm de paso óptico:

mg de Fe presentes	Absorbancia
0,05	0,065
0,10	0,13
0,20	0,255
0,40	0,51
0,60	0,76
0,70	0,895

2.6.3. PROCEDIMIENTO

- Del matraz de 100 ml, donde se encuentra la muestra atacada según 2.5.3., se toma una alícuota de 2 ml que se pasa a matraz aforado de 100 ml.-
- Agregar 50 ml de H₂SO₄ 5:95 + 2 ml de solución 1 % de persulfato de amonio + 4 ml de solución 20 % de SCN NH₄. Enrasar a 100 ml con H₂SO₄ 5:95.-
- Homogeneizar bien, dejar en reposo 20 minutos y determinar la absorbancia con referencias al blanco de reactivos a 500 nm.-

2.6.4. CALCULOS

Para la toma de muestra de 1 g:

$$\text{Fe \%} = \text{mg} \times 5$$

donde:

$$\text{mg} = \text{mg de Fe presentes, deducidos de la curva de calibración.-}$$

$$\text{Fe}_{2\text{O}_3} = \frac{\text{Fe}}{0.6994}$$

2.7. HIERRO (II)

Determinación gravimétrica, por diferencia, luego de restar los // porcentajes de TiO_2 y de V_2O_5 . (Nota 19)

El ataque que se realiza en la determinación de uranio según 2.1.2., prácticamente pone en solución todo el Fe presente, el que es cuantitativamente precipitado como cupferrato junto con el V y el Ti.-

Si bien el cupferrón precipita en este medio otros elementos, tales como Zr, Mo, Cb, Ta, Sb, Ga, en la práctica podemos considerar que luego de la calcinación nos queda fundamentalmente la suma de $Fe_2O_3 + TiO_2 + V_2O_5$.-

Por lo tanto, para 10 g de muestra:

$$\text{Peso cupferratos calcinados (en g)} \times 10 \simeq (Fe_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2) \%$$

de donde

$$Fe_2O_3 \% = (Fe_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2) \% - (V_2O_5 \% + TiO_2 \%)$$

donde

$$V_2O_5 \% = \text{obtenido según 2.3.}$$

$$TiO_2 \% = \text{obtenido según 2.4. ó 2.5. ó 2.6}$$

Nota:

19. Si bien se considera más preciso el método anterior (2.6.), en la práctica esta determinación es de gran orientación y sólo requiere una sencilla gravimetría.-

2.8. FOSFORO

Determinación colorimétrica como ácido molibdovanadofosfórico, luego de puesta en solución de la muestra tal como se describió en 2.5.-

2.8.1. REACTIVOS

- Solución molibdovanadato:

Disolver 1,25 g de metavanadato de amonio en 400 ml de HNO_3 1:1.-

Disolver 50 g de molibdato de amonio en 400 ml de agua.-

Mezclar ambas soluciones y llevar a 1 litro con agua.-

- Solución testigo de fósforo (100 ug P_{205} /ml):

Disolver 0,1920 g de KH_2P_4 , previamente secado, en agua destilada y diluir a 1000 ml. Es conveniente verificar su título gravimétricamente a fin de determinar la exacta concentración de P_{205} .-

2.8.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 10 matraces aforados de 25 ml colocar respectivamente: 0,00, 0,50, 1,00 , 1,50 , 2,00 , 2,50 , 3,00 , 3,50 , 4,00 y 4,50 ml de la solución testigo de fósforo 100 ug P_{205} /ml.-

Agregar a cada matraz 2,5 ml de la solución molibdovanadato y enrasar con agua.-

Homogeneizar bien, dejar en reposo 20 minutos y determinar las absorbancias a 405 nm con referencias al blanco de reactivos.-

////

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman, trabajando con cubetas de 19 mm de paso óptico:

mg P2O5 presentes	Absorbancia
0,050	0,12
0,100	0,23
0,150	0,33
0,200	0,42
0,250	0,51
0,300	0,59
0,350	0,66
0,400	0,73
0,450	0,79

2.8.3. PROCEDIMIENTO

Del matraz de 100 ml, donde se encuentra la muestra atacada según 2.5.3., se toma una alícuota de 5 ml que se pasa a matraz de 25 ml

Agregar 2,5 ml de la solución molibdovanadato y enrasar con agua.--

Homogeneizar bien, dejar en reposo 20 minutos y determinar la absorbancia, con referencias al blanco de reactivos a 405 nm.--

2.8.4. CALCULOS

Para la toma de muestra de 1 g:

$$\text{P2O5 } \% = \text{mg} \times 2$$

donde:

mg = mg de P2O5 presentes, deducidos de la curva de calibración.--

2.9. MANGANESO

Determinación colorimétrica con periodato de potasio, luego de puesta en solución de la muestra tal como se describió en 2.5.

2.9.1. REACTIVOS

- Solución ácida:

Acido fosfórico 85 %, d. 1,71	-	10 ml
Acido sulfúrico p.a. sol. 1:1	-	50 ml
Agua destilada	-	40 ml

- Periodato de potasio, p.a.

- Solución testigo de manganeso (1 mg Mn/ml)

Preparada a partir de Titrisol Merck, 1 mg Mn/ml.-

Alternativa (I)

Disolver 1,0000 g de manganeso 99,9 % en 2 ó 3 ml de HNO_3 cono. + 4 ml de agua. Diluir a 20 ml y hervir para eliminar vapores nitrosos. Enfriar, pasar a matraz de 1000 ml y enrasar con agua.-

Alternativa (II)

Pesar 2,8800 g de MnO_4K p.a. en vaso de precipitado de 600 ml. Disolver con 200 ml de agua + 10 ml de H_2SO_4 p.a. Suavemente y agitando, agregar 45 ml de una solución conteniendo 15 g de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{Fe}$. 6 H_2O p.a. en 100 de agua. Agregar al final unas gotas más hasta que / desaparezca el color del permanganato y finalmente 4 - 5 gotas en exceso. Pasar a matraz de 1 litro y enrasar con agua.-

- Solución testigo de manganeso (100 ug Mn/ml). Preparada diluyendo 10 veces la anterior.-

2.9.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 10 erlenmeyers de 125 ml colocar respectivamente 0,00 , /
1,00 , 2,00 , 4,00 , 6,00 , 8,00 , 10,00 , 12,00 , 14,00 y 16,00 ml de la
solución testigo de manganeso 100 ug Mn/ml.--

Agregar a cada uno:

50 ml de solución ácida

200 mg de periodato de potasio

Calentar hasta ebullición y mantener con cuidado durante 5 mi
nutos.--

Enfriar, pasar a matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua.--

Homogeneizar bien y determinar las absorbancias a 525 nm con
referencias al blanco de reactivos.--

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman,
trabajando con cubetas de 19 mm de paso óptico.--

mg Mn presentes.	Absorbancias.
0,10	0,05
0,20	0,10
0,40	0,21
0,60	0,33
0,80	0,44
1,00	0,56
1,20	0,67
1,40	0,78
1,60	0,88

2.9.3. PROCEDIMIENTO

- Del matraz de 100 ml, donde se encuentra la muestra atacada según 2.5.3. se toma una alícuota de 25 ml que se pasa a un erlenmeyer de 125 ml.-
- Agregar 50 ml de solución ácida + 200 mg de periodato de potasio.-
- Calentar hasta ebullición y mantener con cuidado durante 5 minutos.-
- Enfriar, pasar a matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua.-
- Homogeneizar bien y determinar la absorbancia a 525 nm con referencias a un blanco de reactivos.-

2.9.4. CALCULOS

Para la toma de muestra de 1 g:

$$\text{Mn \%} = \text{mg} \times 0,4$$

donde:

mg = mg de Mn presentes, deducidos de la curva de calibración.-

$$\text{MnO} = \text{Mn} \times 1,2912$$

2.10. SILICE

Considerando el elevado porcentaje de SiO_2 de casi todos los minerales analizados (65 % - 75 %), se prefiere la determinación gravimétrica clásica: fusión alcalina - deshidratación clorhídrica - disolución de / sales - filtración - calcinación - corrección fluorhídrica.-

2.10.1. REACTIVOS

- Carbonato de sodio anhidro, p.a.
- Nitrato de sodio p.a.
- Acido clorhídrico p.a., d. 1,19
- " " " sol. 5:95
- Acido fluorhídrico p.a., d. 1,13

2.10.2. PROCEDIMIENTO

- Pesar 1,0000 g de la muestra molida y seca y colocarla en crisol de / platino. Calcinarla media hora a 750° para destruir cualquier material carbonoso.-
- Enfriar y agregar 8 g de CO_3Na_2 anhidro + 100 mg de NO_3Na . Homogeneizar cuidadosamente.-
- Tapar el crisol y fundir la mezola calentando cuidadosamente al principio y finalmente a la máxima intensidad del mechero Fisher, hasta que se obtenga una fusión clara ($\frac{1}{2}$ hora aproximadamente).-
- Enfriar, retirar el contenido del crisol y pasarlo a vaso de precipitado de 400 ml. Lavar bien el crisol con HCl 5:95, caliente varias veces y pasar el líquido al vaso de 400.-

////

- Agregar alrededor de 70 ml de HCl concentrado, agitar bien hasta disolución total y colocar en plancha calefactora donde se llevará a sequedad.-
- Repetir esta deshidratación 2 veces más previos lavados de las paredes del vaso con porciones de 10 ml de HCl.-
- Enfriar, agregar 5 ml de HCl agitando bien con la varilla de vidrio, y agregar 200 ml de agua caliente.-
- Mantener en digestión al borde del punto de ebullición durante no menos de 1 hora y filtrar por papel S-S 589 banda blanca ó similar, con pulpa.-
- Lavar con HCl 5:95 y luego con agua.-
- Calcinar en crisol de platino a 950° hasta peso constante: sea P_1 el peso de la SiO_2 impura.-
- Agregar al crisol con la sustancia unas gotas de agua destilada + 3 gotas de H_2SO_4 1:1 + 10 ml de HF conc. y colocar en plancha, con calefacción suave que se mantiene hasta sequedad. Calentar luego hasta humos blancos.-
- Transferir el crisol a mufla y mantener a 850° hasta peso constante : sea P_2 el peso de las impurezas restantes. (Nota 20)

Nota:

20. Si el peso de las impurezas lo justifica (no menos de 2 mg) se pueden fundir con piro sulfato de potasio y agregar al filtrado de la solución libre de SiO_2 .-

2.10.3. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 1 g:

$$\text{SiO}_2 \% = (P_1 - P_2) \times 100$$

donde:

P_1 = Peso de la SiO₂ + impurezas expresada en gramos

P_2 = Peso de las impurezas, expresada en gramos

2.11. ALUMINIO

Determinación gravimétrica de R2O3 total luego de separar sílice según 2.10.2. Restando de ese R2O3 total los valores de U3O8 + V2O5 + TiO2 + Fe2O3 + P2O5 (Obtenidos según 2.1, 2.3, 2.4., 2.6. y 2.8. respectivamente), se obtiene con bastante aproximación el porcentaje de Al2O3.-

2.11.1. REACTIVOS

- Amoníaco, solución 1:3
- Indicador Rojo de Metilo
- Cloruro de Amonio, solución 2 %

2.11.2. PROCEDIMIENTO

- Al filtrado libre de sílice, según se describió en 2.10.2. (Ver Nota 20), se agregan unas gotas de indicador rojo de metilo.-
- Llevar a principios de ebullición y agregar amoníaco 1:3 justo hasta el viraje al anaranjado amarillento.-
- Mantener en coagulación, al borde del punto de ebullición, durante 15 minutos y filtrar por papel de filtro S-S 589 banda blanca ó similar.-
Lavar bien con solución de cloruro de amonio 2 % caliente (Nota 21).-
- Calcinar a 850° hasta peso constante y obtener de ese modo el valor de R2O3 total.-

Nota:

21. Reservar los filtrados para las determinaciones de Ca y Mg.-

Las cantidades de R2O3 y de Ca - Mg que tienen los minerales habitualmente analizados, hacen que no se justifique una reprecipitación amoniacal.-

2.11.2. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 1 g:

$$R2O3 \text{ total } \% = P \times 100$$

donde:

P : peso del R2O3 total expresado en gramos

$$Al2O3 \% = R2O3 \text{ total } \% - (U3O8 \% + V2O5 \% + TiO2 \% + Fe2O3 \% + P2O5 \%)$$

donde:

U3O8 % : determinado según 2.1.

V2O5 % : " " 2.3.

TiO2 % : " " 2.4. 6 2.5.

Fe2O3 % : " " 2.7.

P2O5 % : " " 2.9.

2.12. CALCIO

Determinación gravimétrica luego de precipitarlo como oxalato en el filtrado de la precipitación amoniacal del método 2.11.-

2.12.1. REACTIVOS

- Oxalato de amonio p.a.
- Oxalato de amonio, solución 0,1 %
- Indicador rojo de metilo
- Acido clorhídrico p.a., solución 1:1
- Amoniaco, solución 1:3

2.12.2. PROCEDIMIENTO

- Luego de la filtración del precipitado amoniacal en la determinación del R2O3 total (ver 2.11.2. y Nota 21), se obtiene una solución en la que se determinará el Ca.-
- Agregar unas gotas del indicador rojo de metilo y, con pipeta, HCl 1:1 hasta viraje al rojo, agregando luego 4 - 5 gotas más.-
- Agregar 1 g de oxalato de amonio disuelto en 25 ml de agua y llevar a / principios de ebullición.-
- Mediante pipeta, agregar gota a gota solución de amoniaco 1:3 hasta viraje al amarillo del indicador, y luego unas gotas de exceso.-
- Mantener en coagulación, a temperatura cercana al punto de ebullición, durante media hora, y luego dejar en reposo 1 hora enfriándose.-

////

- Filtrar por papel de filtro S-S 589 banda blanca ó similar y lavar con solución de oxalato de amonio 0,1 % (Nota 22).-
- Calcinar a 1000° hasta peso constante y pesar el CaO.-

2.12.2. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 1 g:

$$\text{CaO} = P \times 100$$

donde:

P = peso del CaO expresado en gramos.-

Nota:

22. Las cantidades de Ca y de Mg que tienen los minerales analizados habitualmente, hacen que no se justifique una reprecipitación con oxalato.-

2.13. MAGNESIO

Determinación gravimétrica luego de precipitarlo como fosfato amónico magnésico en el filtrado libre de Ca del método 2.12.-

2.13.1. REACTIVOS

- Fosfato diamónico p.a.
- Acido clorhídrico, sol. 1:1
- Amoníaco p.a. d. 0,90
- Indicador rojo de metilo

2.13.2. PROCEDIMIENTO

- Al filtrado libre de Ca obtenido según 2.12.2 se acidifica agregándole 5 ml de HCl 1:1 y unas gotas de indicador rojo de metilo.-
- Agregar 1 g de fosfato diamónico disueltos en 25 ml de agua y enfriar en baño de hielo.-
- Agregar, agitando, amoníaco d. 0,90 hasta viraje del indicador al amarillo y luego un exceso de 10 % en volumen, siempre con agitación.-
- Dejar en reposo no menos de 4 horas (ideal toda la noche) y filtrar / por papel S!S 589 banda blanca ó similar, lavando bien con solución de amoníaco 5:95.-
- Calcinar, primero lentamente y con buen acceso de aire, y finalmente a 1100° hasta peso constante.-
- Pesar el $Mg_2P_2O_7$ formado.-

2.13.3. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 1 g:

$$\text{MgO} = P \times 36,23$$

donde:

P = peso del $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ expresado en gramos.-

2.14. MOLIBDENO

Determinación gravimétrica luego de precipitarlo con alfa-benzoinoxima en el filtrado libre de sílice del ataque ácido.-

2.14.1. REACTIVOS

- Acido sulfúrico p.a., solución 1:1
- Acido nítrico p.a., d. 1,40
- Acido perclórico p.a. d. 1,70
- Acido fluorhídrico p.a., d. 1,13
- Acido sulfúrico p.a., solución 5:95
- Sulfato ferroso amónico, solución 5 %.-
- Alfabenzoinoxima p.a., solución 2 % en alcohol 95°.-

2.14.2. PROCEDIMIENTO

- Se pesan 10 g de muestra que se colocan en vaso de 400 ml.-
- Atacar con:
 - 20 ml de ácido nítrico p.a., d. 1,40
 - 5 " " " perclórico p.a., d. 1,70
 - 3 " " " fluorhídrico p.a. d. 1,13
 - 30 " " " sulfúrico p.a., solución 1:1
- Calentar en plancha eléctrica hasta formación de intensos humos blancos de SO₃, los que deben mantenerse durante 15 minutos.-
- Enfriar, diluir con agua fría, y luego agregar, agitando alrededor de 180 ml de agua caliente. Mantener en plancha a ebullición suave durante no menos de 30 minutos, hasta disolución completa de sales.-

////

- Filtrar por papel de filtración media y lavar bien con solución de H₂SO₄ 5:95 caliente y finalmente con agua.-
- Ajustar el volumen a 250 ml y enfriar en baño de hielo.-
- Agregar unos mililitros de solución de sulfato ferroso amónico 5 % (Nota 23).-
- Precipitar el Mo presente mediante el agregado, gota a gota y agitando, de 10 ml de solución alcohólica al 2 % de alfabenzoinoxima (Nota 24).-
- Dejar en reposo no más de 10 minutos y filtrar por papel de filtro S-S 589 ban da blanca ó similar.-
- Lavar varias veces con H₂SO₄ 5:95 conteniendo unos mililitros de la solución 2 % de alfabenzoinoxima.-
- Calcinar a no más de 525° hasta peso constante y pesar el MoO₃ impuro.-
- Corregir mediante disolución en 10 ml de amoníaco concentrado en caliente. Fil trar el insoluble, lavar con amoníaco 5:95 y calcinarlo a 700°.-
- Deducido el peso de este insoluble se obtiene el MoO₃ puro.-

2.14.3. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 10 g:

$$\text{MoO}_3 \% = P \times 10$$

donde:

P = peso del MoO₃ corregido, expresado en gramos.-

Notas:

23. El V⁵⁺ y el Cr⁶⁺ interfieren, por lo que deben ser reducidos, en el caso de estar presentes, mediante el agregado del sulfato ferroso.-

24. Se aconseja agregar 2 a 5 veces la cantidad teórica necesaria del reactivo (1 Mo a 3 alfabenzoinoxima), por lo que trabajando con 10 g de mues tra y agregando 10 ml del reactivo aseguramos la precipitación total en minerales que contengan hasta ~ 0,30 % de MoO₃.-

2.15 AZUFRE TOTAL

Determinación gravimétrica como sulfato de bario, luego de una fusión alcalina de la muestra.-

2.15.1. REACTIVOS

- Carbonato de sodio anhidro p.a.
- Nitrato de potasio p.a.
- Acido clorhídrico p.a., solución 1:1
- Cloruro de bario p.a., solución 10 %
- Indicador rojo de metilo

2.15.2. PROCEDIMIENTO

- En crisol de platino mezclar cuidadosamente 1 g de muestra con 8 g de CO_3Na_2 anhidro + 0,1 g de NO_3K p.a. Cubrir con alrededor de 0,5 g de CO_3Na_2 .-
- Fundir cuidadosamente (con elevación lenta de la temperatura), manteniendo 30 minutos de fusión.-
- Dejar enfriar y pasar la masa a un vaso de 400 ml, lavando bien el crisol con agua caliente.-
- Agregar 200 ml de agua caliente y mantener en digestión hasta total disolución de sales solubles. En conveniente el agregado de unas gotas de alcohol.-
- Filtrar por papel S-S 589 banda blanca ó similar lavando bien con agua caliente. (Nota 25).-
- Agregar a la solución unas gotas de indicador rojo de metilo y acidificar con HCl 1:1 hasta viraje al rojo, entonces agregar 1 ml de ácido por cada 200 ml de solución.-

Notas:

25. En el precipitado se puede determinar Ti. Para ello se disuelve con / 12 - 15 ml de H_2SO_4 1:1, en caliente. Se filtra y lava recogiendo en matraz aforado de 100 ml, se enfría, se agregan 5 ml de agua oxigenada 10 vol., se enrasa con agua y se continúa como se describió en 2.5.-

- Calentar a ebullición y agregar 10 ml de solución 10 % de Cl_2Ba , gota a gota y agitando (Nota 26).-
- Mantener en coagulación a temperatura cercana al punto de ebullición / durante 2 horas y filtrar por papel de filtro S-S 589 banda azul 6 similar, lavando bien con agua caliente.-
- Calcinar a 900° hasta peso constante del SO_4Ba formado.-

2.15.3. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 1 gr:

$$\text{SO}_3 = P \times 34,30$$

$$S = P \times 13,74$$

donde:

P = peso del SO_4Ba expresado en gramos

Nota:

26. La fusión oxidante realizada transforma el Cr presente en CrO_4^{++} que inter-feriría en la precipitación del SO_4Ba . La mayoría de los minerales anali-zados no contienen Cr, pero en el caso de encontrarse presente deberá redu-cirse previamente a la precipitación con cloruro de bario.-

2.16. SULFATOS SOLUBLES

Determinación gravimétrica como sulfato de bario, luego de poner en solución la muestra con ácido clorhídrico diluido.-

2.16.1. REACTIVOS

- Ácido clorhídrico p.a., solución 1:1
- Indicador rojo de metilo
- Cloruro de bario p.a., solución 10 %

2.16.2. PROCEDIMIENTO

- Colocar 5 g de muestra en un erlenmeyer de 250 ml conteniendo un agitador magnético.-
- Agregar 150 ml de agua y varias gotas de indicador rojo de metilo.-
- Iniciar la calefacción y la agitación.-
- Una vez caliente ir agregando gota a gota HCl 1:1 hasta viraje del indicador al rojo y luego varias gotas en exceso.-
- Mantener la agitación en caliente durante 1 hora. En el caso que el indicador tienda a cambiar de color agregar más HCl 1:1.-
- Filtrar el residuo y lavar con agua caliente ligeramente acidulada con HCl. Recoger los filtrados en vaso de 400 ml.-
- Calentar a ebullición, precipitar con Cl_2Ba 10 % y continuar tal como se describió en 2.15.2.

2.16.3. CALCULOS

Considerando la toma de muestra de 5 g:

$$\text{SO}_3 = P \times 6,860$$

donde:

P = peso del SO_4Ba expresado en gramos

2.17. CARBONATOS

Método gravimétrico: liberación del CO₂ de los carbonatos presentes mediante ataque con ácido clorhídrico. El CO₂, luego de secado, es absorbido en tubos en U conteniendo ascarita. El aumento de peso determina el CO₂ liberado.-

2.17.1. REACTIVOS Y APARATO

Los detalles del aparato (hoja a continuación) son los siguientes:

A - Recipiente de ataque: erlenmeyer de 250 ml provisto de un tapón de goma bihoradado, a travéz del cual pasan el refrigerante D y un embudo separador pequeño B.-

B - Embudo separador de 50 ml. Su vástago, luego de atravesar el tapón de goma, llega hasta el fondo del erlenmeyer A, terminando en una punta doblada hacia arriba, para evitar escapes de CO₂.-

C - Tubo de vidrio, lleno con cal sodada, que se encuentra entre capas de algodón, tiene por objeto fijar el posible CO₂ atmosférico.-

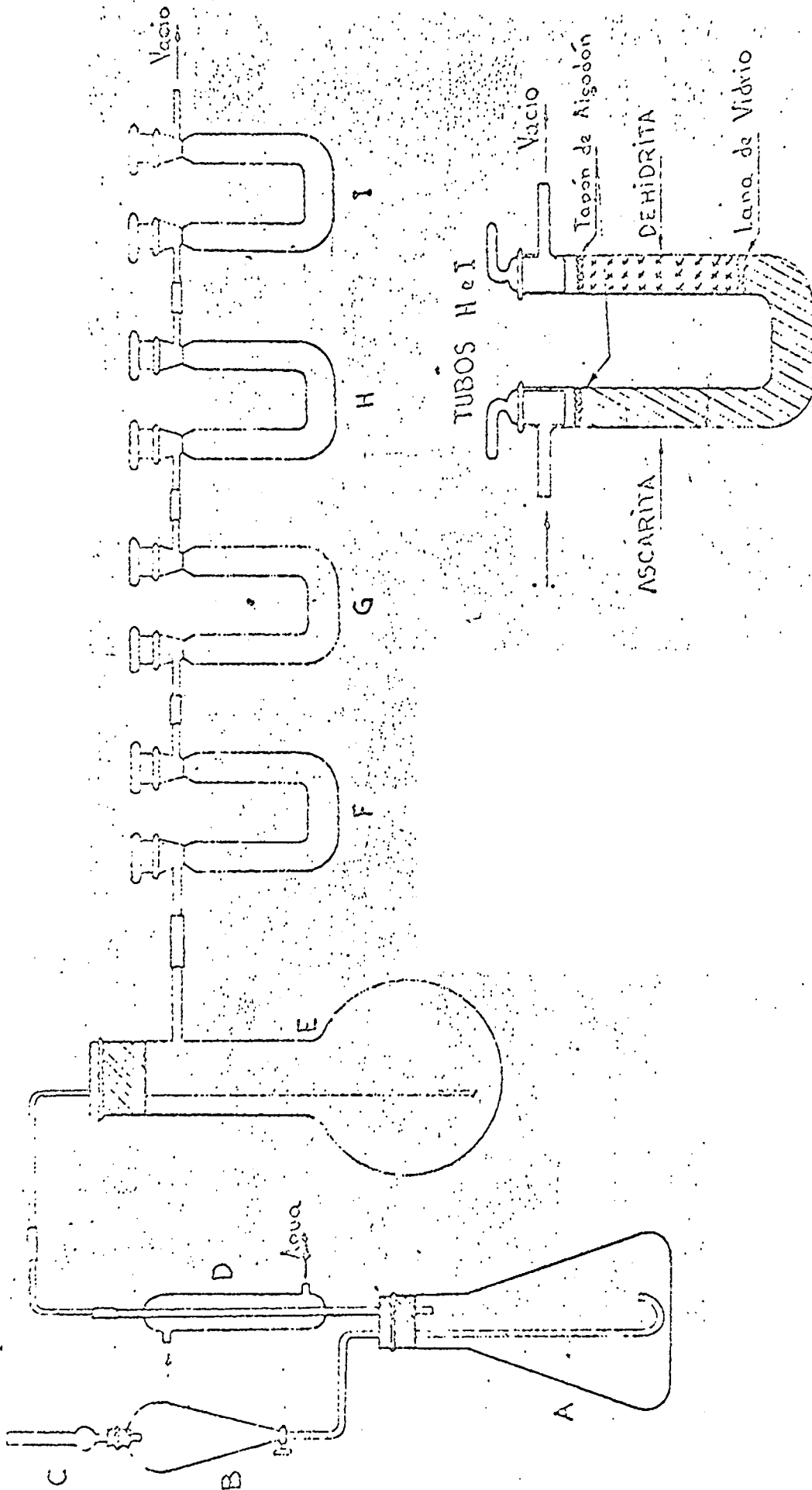
D - Refrigerante de 20 cm de largo, que tiene por misión condensar la mayor parte del agua y el HCl que puedan desprenderse.-

E - Frasco lavador de gases, parcialmente lleno de H₂SO₄ concentrado, para retener la mayor parte del agua que no se ha condensado.-

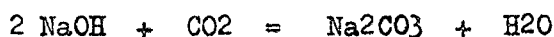
F - Tubo en U lleno de piedra pómez con sulfato de cobre deshidratado (preparado empapando piedra pómez molida tamaño granular con solución saturada de sulfato de cobre y secada a 150 - 180°C. Su misión es retener el posible H₂S formado y también restos de HCl.-

G - Tubo en U conteniendo Dehidrita (Perclorato de Magnesio anhidro, granular) ó Anhidrona (Perclorato de magnesio trihidratado, granular). Fija los restos de agua que pudiera contener aún el gas.-

////



H e I - Tubos en U conteniendo en sus dos terceras parte, Ascarita (Amianto con NaOH) y en el tercio restante Dehidrita. La Ascarita absorbe el CO₂ desprendido de la muestra, y la Dehidrita fija el H₂O que se desprende de la Ascarita según la siguiente reacción:



Todas las conexiones entre tubos se realizan con goma látex, siendo importante que los extremos de los tubos de vidrio se toquen.-

Todo este sistema va conectado a la bomba de vacío.-

2.17.2. PROCEDIMIENTO

Antes de conectar los tubos de absorción H e I se colocan en A 10 g de muestra y 50 ml de agua fría previamente hervida de manera que cubra el extremo del vástago del embudo B. Se coloca el tubo C y se inicia el pasaje de aire, conectando la bomba de vacío. Esto tiene por objeto lavar el tren de absorción y por lo tanto librarlo de cualquier resto de CO₂ que pudiera haber entrado al retirar A para colocar la muestra.-

Asimismo es importante verificar si los cierres son completamente herméticos, para lo cual se cierra la llave de paso de B y se aplica una suave succión (1 - 2 burbujas por segundo) hasta que cese el burbujeo, cosa que sucederá si el aparato no tiene pérdidas. Ahora se cierra el sistema por el extremo del tubo G y se deja estar, con el vacío efectuado, durante 5 minutos. Al cabo de ese tiempo se abre suavemente la llave del embudo B, y si el vacío se mantuvo se notará el burbujeo en E producido por la consiguiente entrada de aire. Comprobado esto se puede considerar el aparato listo para ser usado.-

Luego de pesar exactamente los tubos H e I, se los coloca en el sistema. Se aconseja comprobar la constancia de peso de estos, para lo cual se hace pasar durante 15 minutos una corriente de aire. Normalmente no se ha notado variación de peso en nuestras experiencias.-

//////

Todas estas operaciones preliminares, se realizaron manteniendo la muestra en el erlenmeyer A (a diferencias del método original ue no lo hace).--

Ahora se inicia el ataque:

- a. Se agregan 20 ml de HCl 1:1 al embudo B, Este se tapa con el tubo C y se abre el agua del condensador D.--
- b. Se abre la llave de paso de B y luego se van abriendo las de los tubos, comenzando por la última del tubo I. Una vez abierta la final, se notará la caída del ácido al erlenmeyer (si el CO₂ es elevado la llave de B, debe abrirse cuidadosamente).--
- c. Con la llave de paso de la bomba de vacío, se regula la succión, de manera de producir en E 2 ó 3 burbujas por segundo.--
- d. Se calienta cuidadosamente el recipiente A, para producir una suave ebullición durante 10 minutos.--
- e. Al cabo, se suspende el calentamiento, y se continúa el burbujeo // 15 - 20 minutos más, para asegurar el "barrido" de cualquier resto de CO₂.--
- f. Se retiran los tubos de absorción H e I. Se dejan en reposo 20 minutos. Se equilibran presiones (abrir y cerrar rápidamente las llaves de paso) y se pesan.--
- g. Se calcula el CO₂ % de la muestra.--

Reseñamos a continuación algunos detalles importantes en la utilización de este método:

- 1) Todas las uniones deben ser hechas con goma látex, las cuales deben ser renovadas periódicamente. Está comprobado que el CO₂ puede pasar a través de una goma muy usada.--
- 2) Es conveniente realizar el cambio de la primera porción de ascarita, de los tubos H e I, cuando ésta se pone blanquecina.--

/////

- 3) Igualmente, se aconseja cambiar periódicamente toda la dehidrita de dichos tubos.-
- 4) En condiciones normales el CO₂, se fija totalmente en el tubo H, por lo tanto el 2º tubo actúa solamente como tubo de seguridad. De no ser así, nos estaría indicando que la corriente de gas (succión) es demasiado // violenta ó que la ascarita ó dehidrita del primer tubo, están saturadas.-

Blanco:

Repetir el procedimiento anteriormente señalado sin el agregado de los 10 g de muestra.-

2.18 AGUA DE COMPOSICION

Determinación gravimétrica según el método de Penfield.-

Consiste en el calentamiento del mineral, molido y exento de humedad, colocado en el extremo cerrado de un tubo especial de vidrio // (Fig. 1 - a).-

Este tubo tiene un ensanchamiento en su parte media para permitir que se deposite el agua condensada y de esa manera evitar que retroceda a la zona caliente, pudiendo de ese modo provocar su rotura.-

En el extremo abierto del tubo se coloca un tapón de goma conteniendo una salida capilar, a fin de impedir pérdidas de agua (Fig. / 1 - b).-

2.18.1. PROCEDIMIENTO

- Mediante un embudito de vidrio, especialmente preparado para el caso // (Fig. 1 - c), se introduce aproximadamente 1 g de la muestra molida y / secada a 110°, hasta el ensanchamiento existente en el extremo cerrado del tubo.-
- La zona de condensación (ensanchamiento central) se rodea con un trozo de venda, la que es periódicamente humedecida mediante chorro de piseta.-
- Estando el tubo sostenido en un soporte y habiéndole dado una suave inclinación para evitar proyecciones de trazas de mineral hacia la zona / de condensación, se inicia el calentamiento, mediante mechero, del extremo cerrado, al principio en forma suave, aumentando gradualmente has ta llegar al máximo de temperatura, la que se mantiene 10 minutos.-
- En estas condiciones, se corta el extremo cerrado conteniendo la muestra ya exenta de agua (puede aprovecharse el calentamiento al rojo de esa zo na del tubo).-
- Al trozo de tubo conteniendo el agua condensada se lo retira del soporte, se le quita el tapón del extremo abierto, se lo limpia exteriormente y se lo pesa.-

////

Fig 1

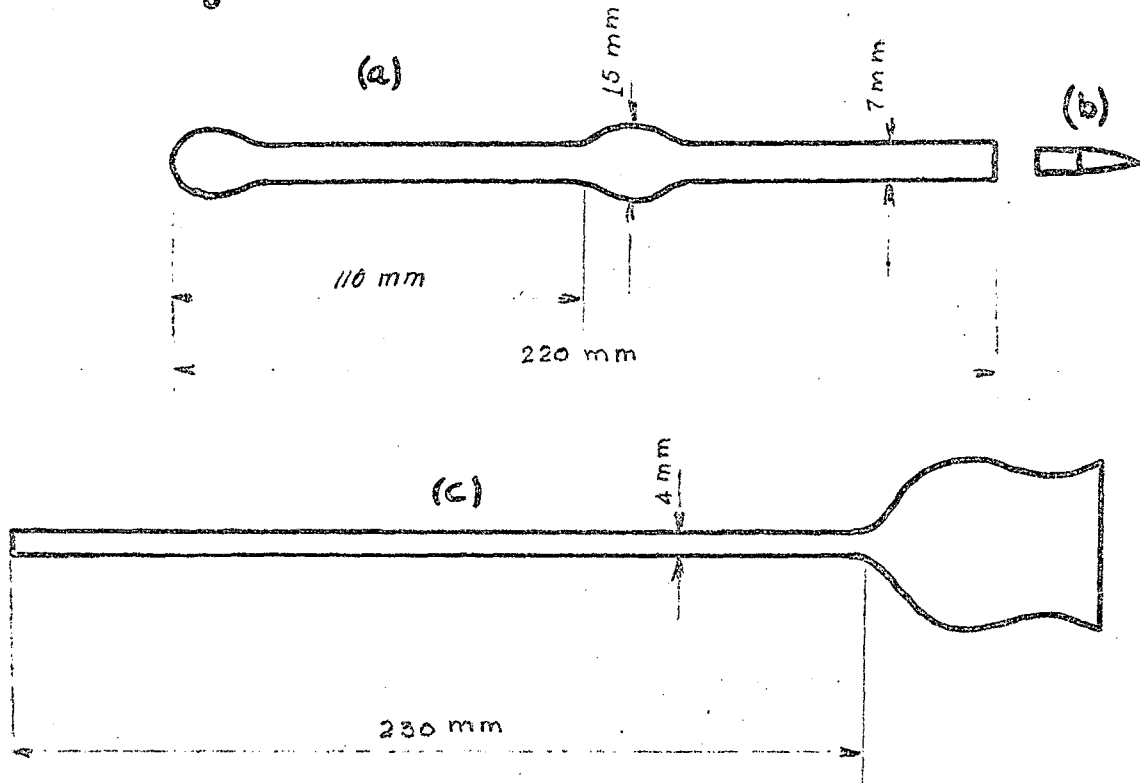
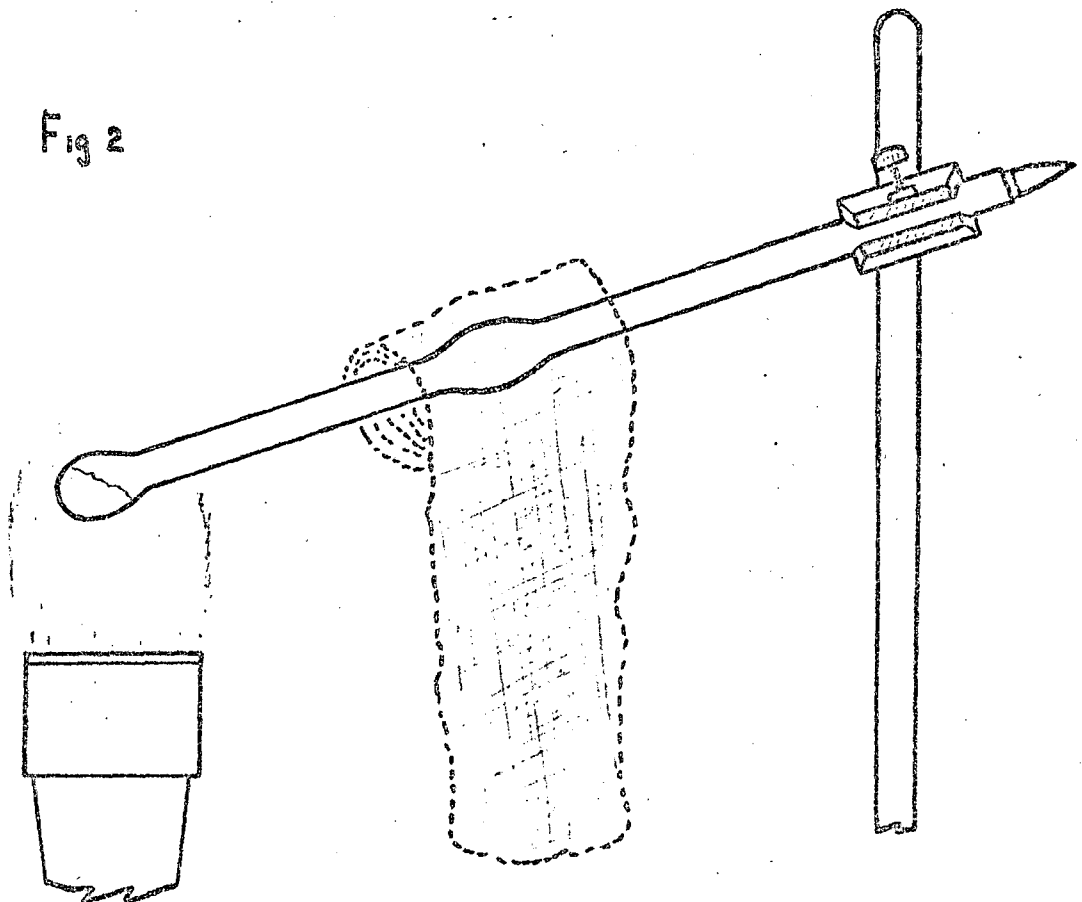


Fig 2



- Finalmente, mediante suave calentamiento y aspiración, se elimina el /
agua condensada, se enfria y pesa nuevamente. La diferencia de peso /
está dada por el agua de composición del mineral.-

2.18.2. CALCULOS

$$\text{Agua de composición \%} = \frac{A \times 100}{m}$$

donde:

A = peso del agua condensada, expresada en g

m = peso de la muestra, expresado en g

2.19. URANIO (IV)

En algunos minerales puede interesar no sólo el contenido de uranio total sino la relación existente de U (IV) y U (VI). Para ello se acude a la determinación del U (IV) luego de haber realizado la de U total según / se describió en 2.1.-

El método se basa en la fusión del mineral con bifluoruro de amonio. El fluoruro de U (IV) insoluble se separa del fluoruro de U (VI) por / filtración. Luego de realizar la transformación de los fluoruros, el uranio se determina colorimétricamente con dibenzoilmetano, ó fluorimétricamente. (Nota 27).-

2.19.1. REACTIVOS

- Bifluoruro de amonio p.a. (NH_4F . HF)
- Cloruro de amonio p.a.
- Acido nítrico p.a. d. 1,40
- " perclórico p.a., d. 1,70
- " sulfúrico p.a. d. 1,84, sol. 1:1
- Cloruro de amonio, sol. 5 %

Se incluyen además los reactivos utilizados para colorimetría con dibenzoilmetano (Ver Método 3.1. , pág.54)

Notas: 27

El método que se describe finaliza con una colorimetría con / dibenzoilmetano, que permite determinar sin inconvenientes hasta 0,01 % / de U (IV). Para concentraciones menores es conveniente realizar determinaciones fluorimétricas.-

2.19.2. PROCEDIMIENTO

- En crisol de platino se colocan 1,000 g de mineral molido a malla 150 íntimamente mezclado con 4 g de bífíuoruro de amonio. Cubrir con 1 g de bífíuoruro de amonio.-
- Tapar el crisol y calentarlo al principio lentamente y luego aumentando la temperatura hasta lograr la fusión completa, la que se mantiene durante $\frac{1}{2}$ hora (Nota 28).-
- Una vez frío, retomar el producto de la fusión con 100 ml de agua caliente en vaso de 250. Agregar 3 g de cloruro de amonio y llevar a ebullición durante 1 minuto. Dejar en reposo toda la noche.-
- Filtrar por papel de filtración lenta con pulpa de papel. El filtrado debe ser completamente límpido, de no ser así filtrar nuevamente por el mismo filtro. Lavar varias veces con cloruro de amonio 5 %.-
- El filtro (conteniendo el precipitado en el que se encuentra el UF_4) se coloca en un vaso de ppdo. de 250. Se agregan:
 - . 30 ml HNO_3 conc.
 - . 10 ml H_2SO_4 1:1
- y se concentra hasta principio de carbonización.-
- Agregar:
 - . 5 ml de $HClO_4$ conc.
 - . 20 ml de HNO_3 conc.

y llevar a humos blancos durante 10 minutos

- Enfriar, agregar 2 ml más de $HClO_4$ conc. y llevar nuevamente a humos // blancos de SO_3 , los que se mantienen hasta eliminación total del H_2SO_4 .-

Nota 28:

Esta operación se realiza sin inconvenientes en mufla, colocando el crisol cerca de la puerta y dejando ésta entreabierta.-

- Dejar enfriar y retomar con 35 - 40 ml de HNO_3 9 M, calentando, sin que / hierva, hasta disolución de sales. Pasar a matraz de 50 ml enrasando con el mismo HNO_3 9 M. Dejar en reposo varias horas (ideal, toda la noche).-
- Tomar una alícuota de 7 ml y pasarla a probeta de 50 ml con tapa plástica.-
- Agregar 3 ml de sol. saturada de NaNO_3 , 0,25 ml de sol. 0,1 M de EDTA y 10 ml de sol. extractante (TBP + Cl_4C).-
- Agitar enérgicamente durante 2 - 3 minutos y dejar luego en reposo hasta separación total de fases.-
- Tomar una alícuota de 2 ml de la fracción orgánica (inferior) y pasarlo a matraz de 10 ml bien seco.-
- Agregar 2 ml de la solución buffer y 2 ml de sol. alcohólica de dibenzoilmetano 2 %. Enrasar con alcohol.-
- Leer la absorbancia a 415 nm con referencias a un blanco de reactivos.-

2.19.3. CALCULOS

$$U \text{ (IV) } \% \text{ (expresado como U308) } = A \times 0,00358$$

donde:

A : microgramos de U308 presentes deducidos de la curva de calibración.-

3 - LIXIVIADOS

Los lixiviados obtenidos durante los ensayos son analizados para conocer la concentración de uranio y de algunas impurezas acompañantes, a saber:

- Vanadio
- Hierro
- Fósforo
- Aluminio
- Cobre (eventual)
- Nitratos (eventual)
- Sulfatos (eventual)
- pH y f.e.m.

3.1. URANIO

Método colorimétrico con dibenzoilmetano. ~~(Nota 10)~~.--

3.1.1. REACTIVOS

- Acido Nítrico aprox. 9 M

630 ml HNO_3 p.a. d 1,40. Llevar a 1000 ml con agua destilada.--

- Nitrato de Sodio : solución saturada

Disolver 375 g de NaNO_3 p.a. en 500 ml de agua destilada.--

- EDTA Solución 0,1 M

Disolver 37,22 g de la sal disódica, dihidrata, del ácido etilendiaminotetracético, p.a., en agua y diluir a 1 litro.

Envasar en recipiente de plástico.--

- Solución extractante

TBP (fosfato de tributilo) : 250 ml

///

Tetracloruro de Carbono : 750 ml
(Preparar en recipiente bien seco)

- Solución buffer

Piridina p.a. : 500 ml
Alcohol etílico 95° : 500 ml

Observaciones: la piridina debe ser incolora

.El alcohol no debe contener aldehidos.-

- Dibenzoilmetano, solución 1 %

10 g de dibenzoilmetano son disueltos con alrededor de 500 ml de //
alcohol 95°. Diluir a 1000 ml con alcohol.-

- Alcohol etílico 95°.-

3.1.2. MATERIAL DE LABORATORIO

- Probetas de vidrio de 50 ml, graduadas, con tapa de material plástico.-
- Matraces aforados de 10 ml.-
- Buretas de 50 ml con llaves de teflón.-
- Bureta automática de 50 ml, con recipiente de 2 litros, con llave de teflón.-
- Pipetas volumétricas de 25, 10, 2 y 1 ml.-
- Pipetas graduadas de 0,25 ml (doble aforo).-

////

3.1.3. PROCEDIMIENTO

a) Condiciones de trabajo

U308 estimado g/l	Dilución de la muestra (ml)	Toma de muestra (ml)	Alícuota de fracción orgánica (ml)
0,00 - 0,50	-	2	1
0,50 - 4,00	-	2	0,25
4,00 - 8,00	-	1	0,25
8,00 - 16,00	25 - 100	2 (*)	0,25
> 16,00	10 - 100	2 (*)	0,25

(*) De la muestra diluida.-

b) Extracción

- Colocar la muestra en una probeta de 50 ml con tapa plástica.-

- Agregar en el orden siguiente:

- . 5 ml HNO₃ 9 M
- . 3 ml sol. saturada NaNO₃
- . 0,25 ml sol. EDTA 0,1 M
- . 10 ml sol. extractante

- Tapar y agitar vigorosamente durante no menos de 2 minutos.-

- Dejar en reposo 15 minutos (Nota 29).-

Nota 29: El uranio pasa así a la fracción orgánica, inferior.-

////

c) Desarrollo del color

- Medir la alícuota de la fracción orgánica inferior (según lo establecido en el cuadro anterior "Condiciones de trabajo") y pasarlos a un matraz aforado de 10 ml.-
- Agregar en el orden siguiente:
 - . 2 ml de sol. buffer
 - . 2 ml de sol. 1 % de dibenzoilmetano
 - . completar hasta 10 ml con alcohol 95°
- Homogeneizar bien.-

d) Blanco de reactivos

En matraz de 10 ml agregar:

- . 0,25 o 1,00 ml de solución extractante según el caso.
- . 2 ml de sol. buffer
- . 2 ml de sol. 1 % de dibenzoilmetano
- . completar hasta 10 ml con alcohol 95°
- . homogeneizar bien.

e) Lectura colorimétrica

En nuestro laboratorio la realizamos en espectrofotómetro Coleman Jr. a 415 nm contra el blanco de reactivos.-

Se aconseja realizar curvas de calibración partiendo de soluciones testigo de U308, efectuando para cada caso la extracción y el desarrollo de color tal como se ha descripto.-

Ejemplos de 2 curvas obtenidas:

- I) Alícuota fracción orgánica : 0,25 ml
Cubetas : 12 mm paso óptico

////

ug U308 presentes	Absorbancia
50	0,185
100	0,34
150	0,455
200	0,555
250	0,655
300	0,72

II) Alícuotas fracción orgánica : 1,00 ml

Cubetas : 19 mm paso óptico

ug U308 presentes	Absorbancia
25	0,15
50	0,29
75	0,40
100	0,50
125	0,60
150	0,67

////

3.1.4. CALCULOS

Caso I : Alicuota fracción orgánica = 0,25 ml

$$\text{U308 g/l} = \frac{\text{ug}}{A \times 25}$$

donde:

ug : microgramos de U308 presentes, deducidos de la curva de calibración.

A : volumen (expresado en mililitros) de muestra original sometido al análisis.

Caso II : Alicuota fracción orgánica = 1,00 ml

$$\text{U308 g/l} = \frac{\text{ug}}{A \times 100}$$

donde:

ug : microgramos de U308 presentes, deducidos de la curva de calibración.

A : volumen (expresado en mililitros) de muestra sometido al análisis.

3.2. VANADIO

Método volumétrico: oxidación del vanadio con permanganato de potasio. Reducción del exceso de permanganato con nitrito de sodio. Eliminación del exceso de nitrito con urea. En estas condiciones el V^{5+} es titulado con solución patrón de sulfato ferroso amónico empleando ácido difenilaminosulfónico como indicador.-

///

3.2.1. REACTIVOS

- Sulfato ferroso amónico, sol. 12 %

Pesar 120 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y disolver en 500 ml de agua conteniendo 100 ml de H_2SO_4 1:1. Llevar a 1 litro con agua.-

- Ferricianuro de potasio, solución 0,1 %

Pesar 100 mg de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y disolverlos en 100 ml de agua. Guardar en frasco color caramelo con cierre hermético.-

- Permanganato de potasio, sol. 2 %

Pesar 10 g de KMnO_4 y disolver en 500 ml de agua.-

- Nitrito de sodio, sol. 1 %

Pesar 5 g de NaNO_2 y disolver en 500 ml de agua.-

- Urea

- Sol. indicadora Acido difenilaminosulfónico

Mezclar 0,640 g de difenilaminosulfonato de bario con 200 ml de agua. Agregar 1 g de Na_2SO_4 anhidro, agitar y dejar decantar toda la / noche. Filtrar a través de papel de filtro, seco, de filtración lenta.-

- Dicromato de potasio, sol. 0,1 N

Pesar 4,9035 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. secado previamente a $140 - 150^\circ$, / disolver con agua destilada en vaso de precipitado de 400 ml, transvasar cuantitativamente a matraz de 1000 ml y enrasar con agua.-

- Sulfato ferroso amónico, sol. 0,05 N

Pesar 19,7 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Disolver en 500 ml de agua con teniendo 100 ml de H_2SO_4 1:1. Llevar a 1 lt. con agua. Guardar en frasco color caramelo con buen cierre.-

Esta solución debe normalizarse, cada vez que sea usada, utilizando la solución patrón 0,1 N de dicromato, de la manera siguiente:

Medir exactamente 10,00 ml de solución 0,1 N de dicromato en un vaso Philip de 500 ml. Agregar 100 ml de H_2SO_4 10:90, 5 ml de ácido fosfórico concentrado y 10 gotas del indicador defenilaminosulfónico. Titular con la solución incógnita de sulfato ferroso amónico hasta viraje del indicador del violeta al verde puro.-

- Acido sulfúrico d. 1,84 p.a.
- Acido perclórico d. 1,67 p.a.
- Acido nítrico d. 1,40 p.a.
- Acido fosfórico 85 % p.a.

3.2.2. PROCEDIMIENTO

- Medir una alícuota conteniendo entre 5 y 200 mg de V205, colocándola en un vaso de precipitado de 400 ml.-

I) Soluciones ácidas

Las muestras conteniendo NO_3^- ó Cl^- deben ser evaporadas con 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, llevando a abundantes humos blancos de SO_3 .-

Enfriar, diluir a 200 ml con agua y disolver sales / llevando cuidadosamente a ebullición.-

Una vez fría, esta solución está en condiciones de / continuar con el método general.-

En caso de que no existan en la muestra ni NO_3^- ni Cl^- simplemente agregar 40 ml de SO_4H_2 1:1 y diluir a 200 ml con agua.-

II) Soluciones alcalinas

Acidificar cuidadosamente mediante agregados de H_2SO_4 diluido, luego agregar 20 ml de H_2SO_4 concentrado en exceso. Si exis-//

ten NO_3^- ó Cl^- proceder como en el caso anterior. De no existir, llevar a ebullición 10 minutos a fin de eliminar el CO_2 formado.--

La solución queda entonces en condiciones para aplicar / el método general que se describe a continuación:

Método general

- . A la solución fría, previamente de cualquiera de los casos citados anteriormente, agregar solución de sulfato ferroso amónico 12% desde una bureta hasta que un toque testigo con solución de ferricianuro de potasio 1 % indique la presencia de exceso de Fe^{++} (azul / de Turnbull). Entonces agregar 2 ó 3 ml de sulfato ferroso amónico en exceso. (Nota 39).--
- . Oxidar con solución de MnO_4K 2 % gota a gota hasta color rosado permanente. De esta manera se oxida el vanadio presente y también el exceso de ión ferroso, si fue agregado.--
- . Eliminar el exceso de permanganato mediante agregado de solución de nitrito de sodio 1 %, gota a gota, hasta que el color rosado desaparezca.--
- . Inmediatamente agregar alrededor de 2 g de urea, agitar suavemente y dejar en reposo alrededor de 10 minutos. De este modo se logra la descomposición del exceso de NO_2^- .--
- . Agregar 10 ml de ácido fosfórico concentrado y mezclar.--
- . Agregar 10 gotas de solución indicadora de ácido difenilaminosulfónico y titular cuidadosamente con solución de sulfato ferroso amónico 0,05 N, hasta que el indicador vire del violeta púrpura al verde brillante.--

Nota 39: Este paso es necesario para reducir todo Cr^{6+} que pudiera / tener la muestra, el que sería titulado como vanadio. Si / al Cr^{6+} se lo sabe ausente, este paso puede evitarse.--

3.2.3. CALCULOS

$$V_{205} \text{ g/l} = \frac{V \times N}{m} \times 90,95$$

donde:

V = volumen de solución sulfato ferroso amónico consumidos en la titulación (en ml)

N = normalidad de dicha solución

m = volumen de la muestra (en ml)

3.3. hierro

Método volumétrico: oxidación con ácido nítrico. Precipitación / del hierro con solución de carbonato de sodio. Filtración y lavado del precipitado. Disolución con ácido clorhídrico conteniendo algo de agua oxigenada. Ajuste a pH 2,0 - 2,5 con amoníaco. Calentamiento a 40 - 50°. Titulación con EDTA usando ácido sulfosalicílico como indicar.-

3.3.1. REACTIVOS

- Acido Nítrico 1:1

Medir 500 ml de HNO₃ d. 1,40 p.a. y diluir a 1000 ml con agua.

- Carbonato de Sodio, sol. 20 %

Disolver 200 g de Na₂CO₃ anhidro p.a. en alrededor de 800 ml de agua. Diluir a 1000 ml.-

- Carbonato de Sodio, sol. 1 %

Medir 50 ml de la solución anterior y llevar a 1000 ml con agua.-

- Cloruro de Amonio, sol. 2 %

Pesar 20 g de ClNH₄ p.a., disolver en agua y diluir a 1000 ml.-

- Acido Clorhídrico, sol. 1:1

Medir 500 ml de HCl d. 1,19 p.a. y diluir a 1000 ml con agua.-

- Acido Clorhídrico, sol. 5:95

Medir 100 ml de la solución anterior y llevar a 1000 ml con agua.-

- Amoníaco sol. 1:4

Medir 200 ml de amoníaco d. 0,90 y agregar 800 ml de agua. Guardar en recipiente plástico.-

- Papel indicador de pH 0,5 - 5,0

////

- Acido Sulfosalicílico, sol. 5 %

Pesar 25 g de ácido sulfosalicílico p.a., disolver en alrededor de 300 ml de agua destilada y diluir a 500 ml.-

- Solución de EDTA 0,025 M

Pesar 9,3060 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetracético dihidratado (Titriplex III), previamente secado en estufa a 80° durante 48 horas. Disolver con alrededor de 400 ml de agua bidestilada, pasar a matraz aforado de 1000 ml y enrasar. Homogeneizar cuidadosamente y envasar en recipiente de plástico. Esta solución puede tenerse como patrón.

1 ml EDTA 0,025 M : 1,396 mg Fe

1 ml EDTA 0,025 M : 1,996 mg Fe₂O₃

3.3.2. TOMA DE MUESTRA

Fe ₂ O ₃ previsto (g/l)	Alicuota a tomar (ml)
hasta 1,5	25
1,5 - 3,0	10
3,0 - 8,0	5
8,0 - 20,0	2
sup. a 20,0	1

///

3.3.3. PROCEDIMIENTO

- En un vaso de precipitado de 400 ml colocar la muestra a analizar.-
- Agregar 3 ml de HNO_3 1:1 y calentar hasta oxidación total del hierro.-
- Diluir hasta alrededor de 200 ml y llevar a principios de ebullición.-
- Agregar con pipeta solución de CO_3Na_2 20 %, mientras se agita, hasta al calinidad (fin de la efervescencia). Agregar 5 ml en exceso.-
- Mantener en ebullición suave 2 minutos.-
- Filtrar el precipitado de hierro por papel Whatman G.P de 12,5 ϕ .-
- Lavar 4 - 5 veces con solución de CO_3Na_2 1 % caliente y finalmente 2 a 3 veces con solución caliente de cloruro de amonio 2 %. Tirar los filtrados.-
- Mediante agregados de HCl 5:95 caliente (pipeta) disolver el precipitado en el mismo embudo, recogiendo los filtrados en el vaso de 400 original. El punto final de esta operación se detecta ya que desaparece totalmente el color amarillo en el papel de filtro. (En el caso de existir Manganeso, el HCl 5:95 debe tener unas gotas de agua oxigenada).-
- Diluir a 200 ml la solución clorhídrica conteniendo el hierro. Enfriar.-
- Ajustar el pH a 2,0 - 2,5 mediante agregados de amoníaco 1:4 (pipeta) y toques con papel indicador 0,5 - 5. (En caso de pasarse, acidificar gota a gota con HCl diluido y repetir el proceso).-
- Calentar a 40- 50°. Añadir 1 ml de solución indicadora de ácido sulfosalicílico 5 % y titular con la solución 0,025 M de EDTA hasta viraje del rojo violeta al amarillo. Al llegar cerca del punto final se puede agregar 0,5 ml más de indicador.-

3.3.4. CALCULOS

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ g/l} = \frac{V \times 1,996}{m}$$

donde:

V = ml de la solución 0,025 M de EDTA consumidos en la titulación.

m = volumen de la muestra (expresados en ml)

3.4. FOSFORO

Método colorimétrico: formación del complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico.-

3.4.1. REACTIVOS

- Solución molibdovanadato

Disolver 1,25 g de metavanadato de amonio en 400 ml de HNO₃ 1:1.-

Disolver 50 g de molibdato de amonio en 400 ml de agua.-

Mezclar ambas soluciones y llevar a 1 litro con agua.-

- Solución testigo de fósforo (100 µg P₂O₅/ml)

Disolver 0,1920 g de KH₂PO₄, previamente secado, en agua destilada y diluir a 1000 ml. Es conveniente verificar su título gravimétricamente.-

3.4.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

- En 10 matraces aforados de 25 ml colocar respectivamente: 0,00, 0,50, / 1,00 , 1,50 , 2,00 , 2,50 , 3,00 , 3,50 , 4,00 y 4,50 ml de la solución testigo de fósforo.-

- Agregar a cada matraz 2,5 ml de la solución de molibdovanato y enrasar con agua.-

- Homogeneizar bien, dejar en reposo 20 minutos y determinar las absorbancias a 405 nm con referencias al blanco de reactivos.-

////

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman, trabajando con cubetas de 19 mm de paso óptico:

mg P2O5 presentes	Absorbancia
0,050	0,12
0,100	0,23
0,150	0,33
0,200	0,42
0,250	0,51
0,300	0,59
0,350	0,66
0,400	0,73
0,450	0,79

3.4.3. TOMA DE MUESTRA

P2O5 previsto (g/l)	Alícuota a tomar (ml)
hasta 0,40	1
0,40 - 1,50	0,25
1,50 - 3,50	0,125
sup. a 3,50	5 → 50 → 0,25

3.4.4. PROCEDIMIENTO

- Colocar la muestra en un matraz de 25 ml.-

- Diluir algo y agregar 1 ó 2 gotas de H₂SO₄ 5:95 (para evitar hidrólisis).-

////

- Agregar 2,5 ml de solución de molíbdovanato.-
- Enrasar a 25 ml con agua.-
- Dejar en reposo 20 minutos y leer en el colorímetro a 405 nm, en cubetas de 19 mm con referencia al blanco.-
- Blanco: en matraz de 25 ml colocar 2,5 ml de solución de molíbdovanado y enrasar con agua.-

3.4.4. CALCULOS

$$P205 \text{ } \epsilon/l = \frac{\text{mg}}{m}$$

donde:

mg = mg de P205 presentes, deducidos de la curva de calibración.

m = volumen de la muestra sometida al análisis, expresado en ml.

3.5. ALUMINIO

Determinación gravimétrica de R_{2O_3} total: restando del R_{2O_3} total / los valores de $U_3O_8 + V_{2O_5} + Fe_{2O_3} + P_{2O_5}$ (obtenidos según 3.1., 3.2., 3.3. y 3.4. respectivamente) se obtiene con bastante aproximación la concentración de Al_{2O_3} .-

3.5.1. REACTIVOS

- Amoníaco, solución 1:3

amoníaco d. 0,90 = 100 ml

agua destilada = 300 ml

- Indicador Rojo de Metilo

- Cloruro de Amonio, solución 2 %

$ClNH_4$ p.a. = 20 g

Agua destilada = a 1000 ml

- Persulfato de amonio p.a.

3.5.2. TOMA DE MUESTRA

Al_{2O_3} previsto (g/l)	Alícuota a tomar (ml)
hasta 1,5	25
1,5 - 3,0	10
3,0 - 8,0	5
8,0 - 20,0	2
sup. a 20,0	1

////

3.5.3. PROCEDIMIENTO

- En vaso de ppdo. de 250 ml se coloca la muestra a analizar.--
- Agregar alrededor de 100 ml de solución 2 % de ClNH_4 , 1 ó 2 gotas de HCl 1:1, alrededor de 100 mg de persulfato de amonio y varias gotas de indicador rojo de metilo.--
- Llevar a principios de ebullición y agregar amoníaco 1:3 justo hasta el viraje al amarillo del indicador.--
- Mantener en coagulación al borde del punto de ebullición durante lo minutos y filtrar por papel de filtro S-S 589 banda blanca ó similar.--
- Lavar bien con solución de cloruro de amonio 2 % caliente.--
- Calcinar a 850° hasta peso constante y obtener de ese modo el valor de / R_{203} total.--

3.5.4. CALCULOS

$$\text{R}_{203} \text{ g/l} = \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

donde:

mg : peso del precipitado de R_{203} expresado en mg.

m : volumen de la muestra sometida al análisis, expresado en ml.--

$$\text{Al}_{203} \text{ g/l} = \text{R}_{203} \text{ g/l} - (\text{U}_{308} \text{ g/l} + \text{V}_{205} \text{ g/l} + \text{Fe}_{203} \text{ g/l} + \text{P}_{205} \text{ g/l})$$

3.6. COBRE (Nota 31)

Método colorimétrico con amoníaco.-

3.6.1. REACTIVOS

- Tioacetamida, sol. 2 ‰

Tioacetamida p.a. = 2 g

Agua destilada = 100 ml

- Acido Nítrico p.a., d. 1,40

- Amoníaco d. 0,90

- Solución testigo de cobre (1 mg Cu/ml)

Pesar exactamente 1,0000 g de Cu electrolítico y colocarlo en vaso de 250 ml. Atacarlo con 10 ml de HNO₃ p.a. d. 1,40. Cuando cese el desprendimiento de vapores nitrosos enfriar, pasar a matraz de 1000 ml y enrasar con agua.-

3.6.2. TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRACION

En 7 matraces aforados de 100 ml colocar respectivamente : 0,00 , 5,00 , 10,00 , 20,00 , 30,00 , 40,00 y 50,00 ml de la solución testigo de cobre.-

Agregar a cada uno amoníaco d. 0,90 hasta neutralización y // luego 20 ml en exceso. Enrasar a 100 ml con agua.-

Determinar las absorbancias con respecto al matraz 0,00 (blanco) a 620 nm.-

Ejemplo de una curva obtenida en espectrofotómetro Coleman / con tubos de 19 mm Ø:

Nota 31: Los minerales ensayados por la Sec. Prec.Reg. muy rara vez contienen porcentajes de cobre superiores a 0,05 ‰, por lo que habitualmente esta determinación no se solicita en lixiviados.-

mg Cu presentes	Absorbancias
5	0,075
10	0,155
20	0,31
30	0,465
40	0,62
50	0,78

3.6.3. PROCEDIMIENTO

- La muestra, conteniendo no más de 50 mg de Cu, se coloca en vaso de ppdo. de 250 ml.--
- Se agregan 5 ml de SO_4H_2 1:1 y alrededor de 100 ml de agua destilada.--
- Llevar a ebullición y agregar 10 ml de solución tioacetamida 2 %. Mantener en ebullición 5 minutos y luego 15 minutos más a temperatura por / debajo de la ebullición.--
- Filtrar por papel de filtración media, con pulpa, y lavar varias veces / con agua.--
- Calcinar el ppdo. en crisol de porcelana.--
- Pasar los óxidos calcinados a vaso de ppdo. de 150 ml donde se disuelven en caliente con 5 ml de HNO_3 d. 1,40. Diluir algo.--
- Pasar a matraz de 100 ml cuidando que el volumen no supere los 60 - 65 / ml. Enfriar.--
- Agregar suavemente amoníaco d. 0,90 hasta neutralización y luego 20 ml en exceso. Enfriar y enrasar a 100 ml con agua. Filtrar si es necesario.--
- Determinar la absorbancia con respecto al blanco de reactivos leyendo a 620 nm.--

3.6.4. CALCULOS

$$\text{Cu g/l} = \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

donde:

mg : mg de Cu^{2+} presentes, deducidos de la curva de calibración.

m : volumen de la muestra sometida al análisis, expresada en ml.

3.7. NITRATOS

Método volumétrico basado en la reducción del NO_3^- mediante exceso de Fe^{++} en solución hirviente de ácido sulfúrico 6 a 8 molar. El exceso de Fe^{++} es entonces titulado con dicromato de potasio standard usando ferroína como indicador.-

Las interferencias producidas por sustancias oxidantes: (Vanadio (V) por ejemplo) ó por reductoras (Hierro (II) por ejemplo) son eliminadas / efectuando ensayos en blanco.-

3.7.1. REACTIVOS

- Solución ácida de sulfato ferroso

En un vaso de precipitado de 1 litro colocar:

- . 27 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p.a.
- . 20 g de ClNa p.a.

disolverlos con 200 ml de agua conteniendo unas gotas de H_2SO_4 1:1 (calentar algo si es necesario).-

Una vez disueltos se agregan, en frío, 800 ml de H_2SO_4 1:1.-

Enrasar a 1 litro, homogeneizar, y envasar.-

- Ácido sulfúrico p.a. d. 1,84

- Solución Dicromato de Potasio 0,100 N

Pesar exactamente 4,904 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. Disolver en agua y enrajar a / 1 litro en matraz aforado.-

- O-fenantrolina ferrosa 0,025 M

Pesar 1,485 g de O-fenantrolina monohidratada y disolverla en 100 ml de / agua conteniendo 0,695 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.-

///

- Mezcla ácida

- . Ácido sulfúrico d. 1,84 : 150 ml
- . Ácido fosfórico 85 % : 150 ml
- . Agua destilada : 700 ml

- Difenilaminsulfonato de bario, indicador

Mezclar 1,28 g de difenilaminsulfonato de bario con 400 ml de agua.

Agregar 2,0 g de Na_2SO_4 anhidro. Agitar. Dejar en reposo toda la noche y filtrar.-

- Sulfato ferroso amónico 0,100 N

Disolver 39,2 g de sal de Mohr : $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 600 ml de agua conteniendo 50 ml de H_2SO_4 d. 1,84. Enfriar y enrasar a 1 litro con agua destilada.-

3.7.2. PROCEDIMIENTO

a) Titulación de la muestra

- . Medir exactamente 10 ml de la muestra y pasarla a un vaso Philip de 500 ml. Agregar 15 ml de agua.-
- . Agregar con bureta 25 ml de solución ácida de sulfato ferroso.-
- . Agregar 20 ml de ácido sulfúrico d. 1,84 con cuidado y agitando.-
- . Calentar a ebullición y mantenerla suavemente durante 4 minutos (es conveniente el agregado de perlititas de vidrio para evitar proyecciones).-
- . Retirar y enfriar.-
- . Agregar con cuidado 50 ml de agua destilada y luego de enfriar, titular con la solución 0,100 N de dicromato de potasio, usando una gota de 0,025 N de fenantrolina como indicador, hasta cambio del color naranja / al azul grisáceo.-

///

b) Titulación del standard

- En vaso Philip de 500 ml medir 25 ml de agua destilada.--
- Agregar 25 ml de solución ácida de sulfato ferroso.--
- Continuar como se indicó anteriormente.--

c) Titulación del blanco

I) Interferencias reductoras:

Las muestras de lixiviados contienen habitualmente pequeñas cantidades de sustancias reductoras (principalmente Fe^{++}). Por esta razón se hace un ensayo en blanco de la manera siguiente:

- Medir exactamente 10 ml de muestra y pasarla a un vaso Philip de 500 ml (debe trabajarse siempre con una alícuota igual a la empleada en "Titulación de la muestra").--
- Agregar 15 ml de mezcla ácida.--
- Agregar 10 gotas de indicador difenilaminsulfonato de bario. Si el indicador permanece incoloro indica que existen sustancias reductoras.--
- Titular con solución 0,100 N de dicromato hasta viraje al azul-violeta del indicador.--

II) Interferencias oxidantes:

Ocasionalmente pueden presentarse muestras conteniendo vanadio (V); en este caso también debe hacerse el ensayo en blanco.--

- Medir exactamente 10 ml de muestra y pasarla a vaso Philip de 500 ml.--
- Agregar 15 ml de mezcla ácida.--
- Agregar 10 gotas de indicador difenilaminsulfonato de bario: la presencia de sustancias oxidantes se evidencia por el color púrpura del indicador.--
- Titular con la solución de sulfato ferroso amónico 0,100 N hasta que el indicador vire a incoloro.--

3.7.3. CALCULOS

I) Caso de interferencias reductoras:

$$\text{NO}_3^- \text{ g/l} = (A - X + C) \times 0,207$$

II) Caso de interferencias oxidantes

$$\text{NO}_3^- \text{ g/l} = (A - X - C) \times 0,207$$

donde:

A = ml dicromato 0,100 N usados en la titulación del standard

X = " " " " " " " de la muestra

C = ml dicromato o sulfato ferroso amónico 0,100 N (ya se trate de interferencias reductoras u oxidantes, respectivamente) usados en la titulación del blanco.-

3.8. SULFATOS

Determinación gravimétrica como sulfato de bario.-

3.8.1. REACTIVOS

- Solución de cloruro de bario 10 %

100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son disueltos en agua destilada caliente y luego llevados a 1 litro en matraz aforado.-

- Solución ácido clorhídrico 1:1

Mezclar 500 ml de agua destilada con 500 ml de agua. Homogeneizar.-

3.8.2. PROCEDIMIENTO

- Medir una alícuota de la muestra que contenga alrededor de 0,1 g de SO_4^{2-} y colocarla en vaso de precipitado de 400 ml.-
- Agregar 200 ml de agua y 2 ml de HCl 1:1.-
- Calentar a ebullición y agregar, gota a gota y agitando, 10 ml de solución 10 % de BaCl_2 .-
- Dejar sobre la plancha a temperatura cercana a la del punto de ebullición (evitando que hierva) durante media hora.-
- Enfriar algo, filtrar por papel de filtración lenta, lavando bien con agua caliente hasta reacción negativa de Cl^- .-
- Calcinar el precipitado a 850° .-

////

3.8.3. CALCULOS

$$\text{SO}_4^{''} \text{ g/l} = \frac{P \times 0,4115}{m}$$

donde:

P : peso del BaSO₄ calcinado, expresado en mg

m : volumen de muestra sometido al análisis, expresado en ml.-

3.9. pH y FUERZA ELECTROMOTRIZ (f.e.m.)

Se determinan siguiendo los procedimientos potenciométricos habituales.--

4 - RESIDUOS

Los residuos de los minerales ensayados son analizados para conocer su concentración de uranio.-

Sólo eventualmente se solicita otro elemento: vanadio, cobre, uranio(IV) por ejemplo. Para estos casos se adaptan los procedimientos señalados para Minerales.-

4.1. URANIO

Método colorimétrico con dibenzofilmetano, previa puesta en solución de la muestra en la que se elimina la sílice con ácido fluorhídrico y se separa el uranio mediante extracción con TBP.-

4.1.1. REACTIVOS

Ver 3.1.1.

4.1.2. PROCEDIMIENTO

a) Ataque de la muestra

- En vaso de teflón de 150 ml se colocan 10,00 g de muestra.-
- Agregar 3 - 4 ml de agua destilada y luego 30 ml de HF d. 1,13 +
+ 30 ml de HNO₃ d. 1,40.
- Atacar en plancha, con calentamiento suave, agitando periódicamente /
con varilla de material plástico.-
- Llevar a sequedad. Enfriar.-

////

- Agregar 10 ml de HNO_3 1:1. Calentar para disolver sales y pasar cuidadosamente a vaso de vidrio de 200 ml.-
- Agregar 5 ml de HClO_4 d. 1,70 y llevar a humos, que se mantienen hasta completa sequedad.-
- Enfriar y agregar alrededor de 60 ml de HNO_3 ^{1:1}~~9:1~~.-
- Calentar (sin que hierva) hasta disolución total de sales.-
- Pasar a matraz aforado de 100 ml, enfriar y enrasar con HNO_3 ^{1:1}~~9:1~~.-

b) Extracción

- Medir una alícuota de 7 ml y pasarla a probeta de 50 ml con tapa plástica.-
- Agregar en el orden siguiente:
 - 3 ml sol. saturada NaNO_3
 - 0,25 ml sol. EDTA 0,1 M
 - 10 ml sol. extractante
- Tapar y agitar vigorosamente durante no menos de 2 minutos.-
- Dejar en reposo 15 - 20 minutos para que se separen las fases (el uranio pasa a la fracción orgánica, inferior).-

c) Desarrollo del color

- Medir 2 ml de la fracción orgánica inferior y pasarlos a matraz aforado de 10 ml.-

////

- Agregar en el orden siguiente:

- . 2 ml de sol. buffer
- . 2 ml de sol. 1 % dibenzoilmetano
- . Enrasar con alcohol 95°

- Homogeneizar bien.

d) Blanco de reactivos

- En matraz de 10 ml agregar:

- . 2 ml de sol. extractante
- . 2 ml de sol. buffer
- . 2 ml de sol. dibenzoilmetano
- . Enrasar con alcohol 95°

- Homogeneizar bien.

e) Lectura colorimétrica

En nuestro laboratorio la realizamos en espectrofotómetro Coleman Jr. a 415 nm, contra el blanco de reactivos, en cubetas de 19 mm de paso óptico.-

Se aconseja realizar la curva de calibración partiendo de soluciones testigo de U308, efectuando la extracción y el desarrollo de color tal como se ha descrito.-

////

Ejemplo de una curva obtenida:

ug U308 presentes	Absorbancia
25	0,145
50	0,275
75	0,39
100	0,485
125	0,58

4.1.3. CALCULOS

$$\text{U308 \%} = \text{ug} \times 0,0007143$$

6

$$\text{U308 ppm} = \text{ug} \times 7,143$$

donde:

ug : ug de U308 presentes, deducidos de la curva de calibración.

* * *