

03.73.02

C. N. E. A. Biblioteca

ARCHIVO PUBLICACIONES

Nº

1

AÑO

1973

MP/E/IN - 0114

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Estudios y Proyectos

PLANTA DE REFINACION DE URANIO DE CORDOBA

- MANUAL DE METODOS ANALITICOS -

por

Jorge A. Serricchio

1973

PLANTA DE REFINACION DE URANIO DE CORDOBA

- MANUAL DE METODOS ANALITICOS -

por

Jorge A. Serricchio

I N D I C E

	pág.
1 - MATERIA PRIMA.....	1
1.1 Humedad.....	1
1.2 Uranio.....	1
1.2.1 Reactivos.....	1
1.2.2 Procedimiento.....	3
1.2.3 Cálculos.....	6
1.3 Nitratos.....	7
1.3.1 Reactivos.....	7
1.3.1' Material de Laboratorio.....	8
1.3.2 Procedimiento.....	8
1.3.3 Cálculos.....	9
2 - DISOLUCION.....	10
2.1 Nitrato.....	10
2.1.2 Procedimiento.....	10
2.1.3 Cálculos.....	10
2.2 Uranio.....	11
2.2.1 Reactivos.....	11
2.2.2 Material de Laboratorio.....	12
2.2.3 Procedimiento.....	12
2.2.4 Cálculos.....	15
3 - PLANTA DE SOLVENTES.....	16
3.1 Acuoso fresco.....	17
3.1.1 Uranio.....	17
3.1.2 pH y f.e.m.	17
3.1.3 Densidad.....	17
3.2 Orgánico Fresco.....	17
3.2.1 Uranio.....	17

///índice	pág.
3.2.2 Concentración de la amina.....	18
3.2.3 Concentración de isodecanol.....	19
3.3 Orgánico cargado.....	21
3.3.1 Uranio.....	21
3.4 Acuoso Estéril.....	23
3.4.1 Uranio.....	23
3.5 Eluyente Fresco.....	25
3.5.1 Carbonato de sodio.....	25
3.5.2 Carbonato y bicarbonato de amonio ó amoníaco libre.....	25
3.6 Eluyente Cargado.....	26
4 - PRECIPITACION Y FILTRACION.....	27
4.1 Uranio Residual.....	27
5 - CONCENTRADO DE URANIO.....	28
5.1 Humedad.....	29
5.1.1 Equipos.....	29
5.1.2 Procedimiento.....	29
5.1.3 Cálculos.....	29
5.2 Uranio.....	30
5.2.1 Principio.....	30
5.2.2 Reactivos.....	30
5.2.3 Aparatos.....	32
5.2.4 Procedimiento.....	32
5.2.5 Cálculos.....	35
5.3 Sulfato.....	35
5.3.1 Principio.....	35
5.3.2 Reactivos.....	35
5.3.3 Procedimiento.....	36
5.3.4 Cálculos.....	37

////

5.4 Silicio.....	37
5.4.1 Método gravimétrico.....	37
5.4.2 Método colorimétrico.....	39
5.5 Hierro.....	45
5.5.1 Principio.....	45
5.5.2 Reactivos.....	46
5.5.3 Trazado de la curva de calibración.....	46
5.5.4 Procedimiento.....	47
5.6 Fósforo.....	48
5.6.1 Principio.....	49
5.6.2 Reactivos.....	49
5.6.3 Trazado de la curva de calibración.....	49
5.6.4 Procedimiento.....	50
5.6.5 Cálculos.....	51
5.7 Molibdeno.....	51
5.7.1 Principio.....	52
5.7.2 Reactivos.....	52
5.7.3 Trazado de la curva de calibración.....	53
5.7.4 Procedimiento.....	54
5.7.5 Cálculos.....	55
5.8 Cobre.....	56
5.8.1 Principio.....	56
5.8.2 Reactivos.....	56
5.8.3 Trazado de la curva de calibración.....	57
5.8.4 Procedimiento.....	59
5.8.5 Cálculos.....	60
5.9 Vanadio.....	60
5.9.1 Principio.....	60
5.9.2 Aparatos.....	61
5.9.3 Reactivos.....	61
5.9.4 Trazado de la curva de calibración.....	63

///

pág.

5.9.5 Procedimiento.....	63
5.9.5.1 Preparación de la columna de resina.....	63
5.9.5.2 Ataque de la muestra.....	65
5.9.5.3 Separación del uranio.....	65
5.9.5.4. Colorimetría.....	66
5.9.6 Cálculos.....	67
5.10 Zirconio.....	67
5.10.1 Principio.....	67
5.10.2 Reactivos.....	68
5.10.3 Trazado de la curva de calibración.....	69
5.10.4 Procedimiento.....	70
5.10.5 Cálculos.....	71
5.11 Flúor.....	71
5.11.1 Principio.....	72
5.11.2 Aparatos.....	72
5.11.3 Reactivos.....	72
5.11.4 Trazado de la curva de calibración.....	75
5.11.5 Procedimiento.....	76
5.11.6 Cálculos.....	77
5.12 Carbonatos.....	78
5.12.1 Principio.....	78
5.12.2 Aparato.....	78
5.12.3 Procedimiento.....	79
5.12.4 Cálculo.....	81
5.13 Uranio Insoluble en Acido Nítrico.....	82
5.13.1 Principio.....	82
5.13.2 Aparatos.....	82
5.13.3 Reactivos.....	82
5.13.4 Procedimiento.....	83
5.13.5 Cálculos.....	84

1 - MATERIA PRIMA

Al escribirse esta comunicación, está constituida por concentrado de uranio procedente de Planta Don Otto. Se recibe en tambores metálicos conteniendo alrededor de 200 kg del producto húmedo (10 - 20 % de humedad).-

1.1 Humedad

A fin de establecer con la mayor exactitud el peso neto seco de cada / partida que se recibe de Don Otto, se hace una determinación de humedad a cada tambor. Para ello se hacen tomas de muestras con coladores helicoidales / obteniéndose alícuotas correspondientes al 1 % del peso neto húmedo (alrededor de 2 kg de muestra), las que son colocadas en bandejas de aluminio de aproximadamente 30 cm x 40 cm (altura). Estas muestras son secadas en estufa a 110°C hasta peso constante obteniéndose de este modo la humedad del producto de cada tambor.-

Todas las pesadas se efectúan en balanza Mettler P 2000, con la que se logran apreciaciones de 0,1 g.-

1.2 Uranio

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

1.2.1 Reactivos

- Acido sulfúrico p.a. d. 1,84
- Acido nítrico p.a. d. 1,40
- Acido perclórico p.a. d. 1,70

///////

- Solución acuosa de tioacetamida al 2 %
- Solución de permanganato de potasio al 2 %
- Solución de cupferrón al 6 %
- Amalgama de cinc para el reductor de Jones:

- Disolver 85 g de bicloruro de mercurio p.a. en 750 ml de agua destilada caliente conteniendo 5 ml de ácido nítrico. Mantener el calentamiento / hasta disolución total y dejar enfriar hasta cerca de la temperatura ambiente (si se separan cristales, filtrarlos por papel de filtración media con pulpa).-

- Colocar en un erlenmeyer de 2 litros, 350 g de Zn malla 20, cubrir con // agua y agregar 5 ml de ácido sulfúrico 5 : 95. Agitar bien y luego descartar la capa sobrenadante. Lavar 2 ó 3 veces con agua.-

- Transferir la solución de bicloruro de mercurio, completamente clara, sobre el cinc lavado y agitar 2 a 3 minutos mediante rotación manual. Descartar la solución sobrenadante, lavar 2 veces con agua y finalmente 3 veces con ácido sulfúrico 5 : 95.-

Cubrir la amalgama con ácido sulfúrico 5:95 y dejar 3 a 4 horas, agitando de vez en cuando con una varilla gruesa. Luego retirar el ácido, lavar 2 ó 3 veces con agua y finalmente volver a cubrir con ácido y dejar toda la noche. Al día siguiente está en condiciones de llenarse el reductor de Jones.-

- Solución 0,05 N de permanganato de potasio.

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

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

Titulación

a) con oxalato de sodio p.a. previamente secado 2 horas a 110°C .-

b) mediante U308 patrón.-

////

- 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 tenerla preparada más de un año.-

1.2.2 Procedimiento

- . La muestra se recibe en laboratorio ya cuarteada y molida. Para eliminar la humedad que pudiera haber absorbido durante estas etapas previas, es / secada a 110°C hasta peso constante.-
- . Se pesan por triplicado 300 mg que son colocados en vaso de ppdo de 250 ml
- . Se atacan con 30 ml de H_2SO_4 1:1 más 1 ml de HNO_3 concentrado, en plancha eléctrica, donde se lleva a humos blancos durante 10 minutos (nota 1).-
- . Enfriar, agregar alrededor de 180 ml de agua y calentar hasta disolución de sales.-
- . Manteniendo en ebullición, agregar 10 ml de solución 2 % de tioacetamida. Hervir 5 minutos, coagular media hora y filtrar por papel de filtración media, de 7 cm ϕ , con pulpa. De este modo se separan impurezas del 2º grupo (Cu, principalmente). Lavar bien con agua fría y en el filtrado eliminar / exceso de SH_2 mediante ebullición (nota 2).-
- . Enfriar algo y oxidar mediante agregado de solución 2 % de KMnO_4 gota a gota hasta color rosado permanente.-

Notas:

- 1) Los concentrados provenientes de Planta Don Otto siempre traen algo de NO_3 , de manera que el agregado de HNO_3 puede obviarse.-
- 2) Los concentrados procedentes de Planta Don Otto no tienen este tipo de impurezas, por lo que este paso puede suprimirse.-

- Mantener el volumen en alrededor de 200 ml (de ese modo la concentración en volumen de H_2SO_4 es de alrededor de 7,5 %). Enfriar en baño de hielo y agregar algo de pulpa de papel.-
- Agregar gota a gota, y agitando, solución 6 % de cupferrón hasta pptación completa de los elementos que son precipitados por este reactivo (Fe, V, Mo, Zr, Ti, fundamentalmente((nota 3). Dejar en reposo no más de 15 minutos en el mismo baño de hielo.-
- Filtrar por papel de filtración media de 9 cm ϕ con pulpa de papel. Lavar bastante con solución H_2SO_4 2:98 conteniendo 5 % de la solución 6 % de cupferrón. Recoger el filtrado en un vaso Phillip de 500 ml.-
- Concentrar, en el mismo vaso Phillip, hasta alrededor de 30 ml. Entonces agregar 30 ml de HNO_3 concentrado y 5 ml de $HClO_4$ concentrado. 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 cupferrón). 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 al 2% de $KMnO_4$ hasta leve coloración rosada, lavados de las paredes, vidrio de reloj, y ganchitos (nota 4).-
- 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.-

Notas:

- 3) Con los productos procedentes de Planta Don Otto el agregado habitual de cupferrón varía entre 8 y 15 ml.-
- 4) Está comprobado que una de las principales interferencias durante la titulación del uranio con permanganato, es la presencia de vestigios de materia orgánica.-

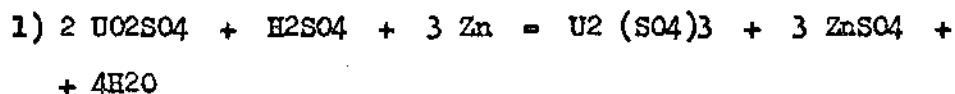
////

- Antes de la operación, debe lavarse el reductor con 50 ml de H_2SO_4 5:95 y 50 ml de agua (nota 5).-
- La solución conteniendo el uranio se pasa por la columna a un promedio de 75 ml por 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 6).-
- 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^{IV} cualquier U^{III} que se hubiese formado en la reducción (nota 7)

Notas:

- 5) Estas soluciones de lavado pueden titularse con el $KMnO_4$ 0,05 N, lo normal es que a la 2a. gota permanezca estable el color rosado.-
- 6) 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 $KMnO_4$ provocando errores en exceso ($Zn + O_2 + 2H^+ = H_2O_2 + Zn^{++}$).-
- 7) Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de reducción y de aereación son las siguientes:

Reducción:



Aereación:



////

- La solución conteniendo el uranio, luego de aereada, está lista para ser titulada.-
- Agregar 2 gotas del indicador (O-fenantrolina ferrosa 0,025 N) y titular me diante agregado de la solución 0,05 N de KMnO_4 , hasta viraje del indicador del rosado al incoloro (6 ligeramente azulado) (nota 8).-

1.2.3. Cálculos

$$\text{U308 \%} = \frac{(M - B) \times N \times 140 \times 100}{m}$$

donde:

M = ml de KMnO_4 consumidos en la titulación de la muestra

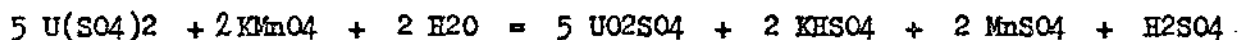
B = ml de KMnO_4 consumidos en la titulación del blanco

N = normalidad de la solución de KMnO_4

m = mg de muestra (en nuestro caso : 300)

Nota

8) La reacción que se lleva a cabo durante la titulación es la siguiente:



///

1.3 Nitratos

A las muestras procedentes de Planta Don Otto, donde se utiliza un proceso con resinas que incluye una elución con nitrato de sodio, se les controla eventualmente el porcentaje de ion nitrato, el que se encuentra en el concentrado contaminándolo en forma de nitrato de sodio, principalmente. Se lo determina volumetricamente agregando un exceso de sulfato ferroso que reduce cuantitativamente al ion nitrato a óxido gaseoso, el que se elimina por ebullición. El exceso de sulfato ferroso es luego titulado con bicromato de potasio (nota 1).

1.3.1 Reactivos

- Solución ácida de sulfato ferroso:

En un vaso de ppdo. de 1 litro colocar:

- 27 g de sulfato ferroso p.a. ($\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

- 20 g de cloruro de sodio p.a.

Disolverlos con 200 ml de agua (calentando si es necesario). Para este objeto se pueden agregar unas gotas de SO_4H_2 1:1. Recién entonces se agregan 800 ml de SO_4H_2 1:1 fríos. Enrasar a 1 litro, homogeneizar, envasar y titular.-

- Acido sulfúrico p.a. d. 1,84

- Solución 0,00 N de dicromato de potasio:

Pesar exactamente 4,904 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

p.a. Disolver en agua y enrasar a 1 litro en matríz aforado.-

Esta solución no necesita ser aforada.-

- 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 $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.-

Nota: 1) Adaptación del método descrito en el "RAW MATERIALS DEVELOPEMENT LABORATORY HANDBOOK OF ANALYTICAL METHODS" Michel A. de Sesa. TID 7002 (Rev.1) - 1957 - AEC - USA

• Mezcla ácida:

preparada así:

Acido sulfúrico concentrado	150 ml
Acido fosfórico concentrado	150 ml
Agua destilada	700 ml

• Difenilaminsulfonato de bario:

Mezclar 1,28 g de difenilaminsulfonato de bario con 400 ml de agua. Agregar 2,0 g de sulfato de sodio anhidro. Agitar. Dejar en reposo toda la noche y filtrar a través de papel Whatman GP doble con pulpa.--

1.3.1' Material de laboratorio

- Vasos Phillips de 500 ml
- Pipetas volumétricas de 10 ml
- Pipetas volumétricas de 5 ml
- Matraces aforados de 100 ml
- Probetas de 50 ml
- Buretas de 50 ml

1.3.2 Procedimiento

Transferir una muestra conteniendo 50 a 80 mg de NO_3^- a un erlenmeyer de 250 ml con tapa. (nota 2).--

- Agregar alrededor de 50 ml de agua, tapar, y colocar en el agitador magnético durante una hora.--
- Al cabo, filtrar el lixiviado y recogerlo, junto con los lavados, en un matríz aforado de 100 ml.--

Nota:

- 2) Las muestras procedentes de Planta Don Otto tienen normalmente 5 % 6 más de NO_3^- , por lo que la toma de muestra en estos casos es de 1 a 1,5 g.--

Titulación de la muestra

- Transferir a un vaso Phillips de 500 ml una alícuota de la muestra conteniendo 25 a 40 mg de NO_3^- . Diluir a 25 ml $\pm$ 1 ml si es necesario.-
- Agregar 25 ml de la solución de sulfato ferroso.-
- Agregar, cuidadosamente, y con agitación 20 ml de H_2SO_4 concentrado.-
- Calentar en plancha y hervir moderadamente durante no menos de 3 minutos.-
- Enfriar, agregar 50 ml de agua y titular con la solución 0,100 N de dicromato de potasio usando 1 gota de fenantrolina ferroso 0,025 M como indicador hasta cambio de color del naranja al azul verdoso.-

Titulación del standard

Cada día en que se haga una determinación, la solución de sulfato ferroso debe ser standarizada así:

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

1.3.3 Cálculos

Siendo:

A = ml de dicromato de potasio 0,100 N usados en la titulación de la muestra.-

X = ml de dicromato de potasio 0,100 N usados en la titulación del standard.-

m = g de muestras tomados para la titulación.-

$$\text{NO}_3^- \% = \frac{(A - X) \times 0,207}{m}$$

2 - DISOLUCION

Previamente a su puesta en solución, a los concentrados provenientes de Planta Don Otto se les extrae la mayor parte del nitrato de sodio que lo impurifica. Para ello se los agita con agua en 2 ó 3 operaciones sucesivas.- A estas soluciones de lavado se les determina concentración de ion nitrato.- Posteriormente se procede a la disolución en sí, obteniéndose previamente soluciones concentradas que posteriormente son diluidas a fin de lograr las muestras con el contenido ideal que alimentará la planta de extracción por solventes.-

Las determinaciones en esta etapa de lavado-disolución son : nitrato y uranio.-

2.1 Nitrato

2.1.1 Reactivos:

Los mismos que se describieron en 1.3.1.-

2.1.2 Procedimiento:

Transferir a un vaso Phillips de 500 ml una alícuota de la muestra conteniendo de 25 a 40 mg de NO_3^- . Diluir a 25 ml $\pm$ 1 ml si es necesario. Continuar con la titulación de la muestra y la titulación del standard tal cual se describió en 1.3.2.-

2.1.3 Cálculos:

Siendo

A = ml de dicromato de potasio 0,100 N usados en la titulación de la muestra.-

X = ml de dicromato de potasio 0,100 N usados en la titulación del standard.-

m = ml de muestra tomados para la titulación.-

$$\text{NO}_3^- \text{ g/l} = \frac{(A - X) \times 2,07}{m}$$

2.2 Uranio

A los líquidos provenientes de la disolución de los concentrados se les determina contenido de uranio aplicando el método colorimétrico con dibenzoilmetano (nota 1).-

2.2.1 Reactivos:

- Acido nítrico aproximadamente 9 N

630 ml de 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.-

- Solución extractante

250 ml de TBP (fosfato de tributilo)
750 ml de tetracloruro de carbono p.a.
(preparar en recipiente bien seco)

- Solución Buffer

En un recipiente bien seco mezclar:

500 ml de piridina p.a.
500 ml de alcohol etílico 95°

- Observaciones:

- a) la piridina debe ser absolutamente incolora
- b) el alcohol no debe contener aldehídos.-

Nota:

- 1) D'ALESSIO Ana W., CAPACCIOLI J. : "Procedimiento para la determinación de uranio por extracción con solventes y espectrofotometría con dibenzoilmetano." - Dirección de Investigaciones Científicas - C.N.E.A. -

• Solución de dibenzoilmetano 1 %

10 g de dibenzoilmetano son disueltos con alrededor de 500 ml de alcohol 95° y luego diluir a 1000 ml también con / alcohol.-

• Alcohol etílico 95°

2.2.2 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, 2 y 1 ml
- pipetas graduadas de 0,25 ml (doble aforo)
- cubetas colorimétricas

2.2.3 Procedimiento

a) toma de muestra

U308 estimado	Dilución	Alícuota (ml)
Hasta 4 g/l	-	2
4 a 8 "	-	1
8 a 16 "	25 ml a 100 ml	2

////

b) extracción

- colocar la muestra en una probeta de 50 ml con tapa plástica
- agregar en el orden siguiente:

5 ml de HNO_3 9M

3 ml de sol. saturada de NaNO_3

10 ml de sol. extractante

- tapar y agitar vigorosamente durante no menos de 2 minutos
- dejar en reposo 15 minutos (nota 2)

c) desarrollo del color

- medir 0,25 ml de la fracción orgánica inferior y pasarlos a un matrón aforado de 10 ml (nota 3).-

- Agregar en el orden siguiente:

- 2 ml de solución buffer

- 2 ml de solución 1 % de dibenzilmetano

- completar hasta 10 ml con alcohol 95%

- Homogeneizar bien

Notas:

2) El uranio pasa de esta manera a la fracción orgánica inferior.-

3) Utilizar pipetas de 0,25 ml con doble aforo.-

////

d) blanco de reactivos

En un matríz de 10 ml agregar:

- 0,25 ml de solución extractante
- 2 ml de solución buffer
- 2 ml de solución 1 % de dibenzoilmetano
- Completar a 10 ml con alcohol 95  

. Homogeneizar bien

e) lectura colorimétrica

En nuestro laboratorio la realizamos en un espectrof  tmetro Coleman Jr. a 415 nm, con cubetas de 12 mm de paso óptico.-

Las lecturas colorimétricas de la muestra, contra el blanco de reactivos, es comparada con la curva de calibración la que ha sido confeccionada partiendo de soluciones testigos de U308.-

Curva de Calibración

$\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ U308 en 10 ml	Absorbancia
50	0,185
100	0,34
150	0,485
200	0,61
250	0,71
300	0,785

////

2.2.4 Cálculos

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

donde:

μg = microgramos de U308 presentes, deducidos de la curva de calibración.

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

3 - PLANTA DE SOLVENTES

La planta de extracción por solventes es alimentada por líquidos provenientes de la etapa anterior (disolución). A estos líquidos, denominados acuosos frescos, se les determina uranio, pH, f.e.m. y densidad.-

El proceso de la planta los pone en contacto con la solución de solvente aminado en kerosene, que llamamos orgánico fresco. A esta / solución se le determina, cuando recién preparada, concentración de amina y de isodecanol (nota 1). Cuando proviene de la reextracción se le determina uranio.-

Del contacto del orgánico fresco con el acuoso fresco surge el orgánico cargado y el acuoso estéril.-

Al primero se le determina concentración de uranio en rangos de 6 a 7 g/litro. Al segundo también, pero en el orden de trazas: menos de 10 ppm.-

El orgánico cargado pasa a la celda de reextracción, donde se encuentra con el eluyente fresco. Este está constituido por solución 10 % de carbonato de sodio (nota 2). De este contacto surgen un eluyente cargado y un orgánico fresco. A ambos se les determina uranio: en el primer caso en el rango de 40 g/litro y en el segundo de menos de 10 ppm.-

El orgánico fresco vuelve a la cabeza del proceso, mientras que el eluyente cargado pasa a la etapa de precipitación.-

Notas:

- 1) Estas determinaciones se efectúan también, periódicamente, durante la marcha normal de la planta.-
- 2) El proceso actual de la P.R.U., que obtiene como producto final diuranato de sodio, utiliza como eluyente carbonato de sodio. Pero, para el caso en que se quiera obtener UTCA (Uraniltricarbonato de amonio), el eluyente deberá ser solución de carbonato de amonio.-

3.1 Acuoso fresco

3.1.1 Uranio:

Se lo determina en concentraciones que van de 5 a 10 g/l, siguiendo la técnica descrita en 2.2.

3.1.2 pH y f.e.m.:

En nuestro laboratorio se los determina con un pHmetro marca Beckman, modelo Zeromatic, utilizando los electrodos correspondientes para cada caso.-

3.1.3 Densidad:

Por medición con un densímetro graduado entre 1.000 y 1.200.-

3.2 Organico Fresco

3.2.1 Uranio:

Se lo determina en rangos residuales por fluorimetría ó colorimetría.-

Previamente se prepara la muestra de la manera siguiente:

- 25 ml son extraídos, en un embudo separador de 100 ml, con 2 porciones de 10 ml cada una de carbonato de sodio 10 %. Los extractos carbonáticos son recogidos en un matrón aforado de 100 ml. Acá pueden encararse las dos alternativas:

1) Fluorimetría

Enrasar a 100 ml con agua. Medir alícuotas de 0,1 ml (4 por lo menos) que, previo secado y calcinado en capsulitas de platino, son fundidas con flux carbonato de sodio - fluoruro de sodio (90 - 10) y determinar sus fluorescencias en fluorímetro Jarrel-Ash previamente calibrado con pastillas standard de 0,1 ug de U308.-

////

2) Colorimetría

Agregar a los extractos carbonáticos 5 ml de solución 10 % de hidróxido de sodio y 1 ml de agua oxigenada 100 vol. Enrasar a 100 ml con agua. Filtrar por papel de filtro de filtración lenta recogiendo en cubetas de 19 mm de paso óptico.-

Leer en el espectrofotómetro Coleman a 400 nm utilizando un blanco completo de reactivos.-

3.2.2 Concentración de amina:

Normalmente al orgánico fresco se lo prepara con una / concentración 0,1 M de ADOGEN 368 (nota 3).-

La normalidad es determinada por titulación potenciométrica con HCl 0,1 N en solución alcohólica.-

a) Reactivos

- . Na_2CO_3 , solución 10 % en agua destilada
- . HCl, solución 0,1 N en alcohol isopropílico, standarizada con solución 0,1 N de NaOH.-
- . Alcohol isopropílico p.a.

b) Procedimiento

- . En un embudo separador agitar 100 ml de muestra con alrededor de 80 ml de solución de Na_2CO_3 . De este modo convertimos la amina en su estado libre.-
- . Eliminar la fracción acuosa.-
- . Repetir dos veces esta operación y lavar finalmente dos veces con agua.-
- . La fracción orgánica, así lavada, es centrifugada durante 15 minutos y finalmente filtrada por papel de filtración media a fin de eliminarle cualquier resto de agua. Recoger en un vaso completamente seco.-

Nota: 3) Amina terciaria fabricada por la ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY, Minneapolis, Minnesota, USA.-

- Medir exactamente 10 ml de la muestra así preparada y pasarla a un vaso de 150 ml.-
 - Agregar 50 ml de alcohol isopropílico.-
 - Titular con la solución de HCl 0,1 N usando un pHmetro para determinar el descenso de pH a medida que se va agregando el ácido. Registrar los mililitros de ácido y pH correspondiente a intervalos regulares (cada / 0,25 a 0,50 ml) hasta que el pH alcance un equilibrio de pH de alrededor de 2,0.-
- Trazar una curva de ml HCl versus pH a fin de determinar el punto medio de inflexión. Este generalmente se encuentra en el intervalo de pH que va de 3,0 a 3,5.-

c) Cálculos

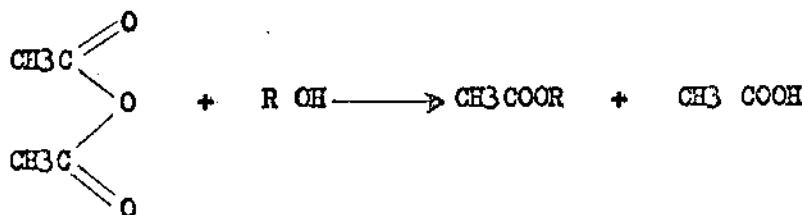
$$\text{Molaridad amina} = \frac{\text{ml HCl (punto medio inflecc.)} \times \text{Normalidad}}{10}$$

3.2.3 Concentración de isodecanol:

Normalmente el orgánico fresco tiene una concentración de isodecanol de 3 %.-

a) Principio

Este método se basa en la reacción entre el anhídrido acético y el compuesto orgánico hidroxilo.-



Las aminas primarias y secundarias interfieren, pero en nuestro caso este hecho carece de significación, dado que la presencia de ellas en la ADOGEN 368 (que es una amina terciaria) es ínfima.-

////

b) Reactivos

- Mezcla acetilante (preparar cada vez que se hace una determinación):

1 volumen de anhídrido acético p.a.

9 volúmenes de piridina p.a.

- solución de hidróxido de sodio 1,0 N

- indicador: solución alcohólica de fenolftaleína

c) Aparatos

- Baño maría
- Erlenmeyer de 250 ml equipados con refrigerantes adaptados mediante unión esmerilada.-
- Agitador magnético

d) Procedimiento

Se utiliza la muestra de orgánico fresco purificada de acuerdo al método descrito en 3.2.2 (normalmente se efectúan simultáneamente las determinaciones de molaridad de amina y concentración de isodecanol, de manera que la purificación con Na_2CO_3 es común para ambas). Así se eliminan / cualquier uranio o molibdeno residual.-

- De la muestra así purificada se pipetea 20 ml que se colocan en un erlenmeyer de 250 ml bien seco.-
- Agregar 20 ml exactamente medidos de la mezcla acetilante.-
- Colocar el refrigerante a instalar sobre el baño maría hirviente. Dejar en digestión durante 1 hora.-
- Simultáneamente realizar un ensayo en blanco, utilizando 20 ml de kerosene en vez de la muestra.-

////

- Al cabo de la hora retirar, lavar refrigerante y paredes de los erlenmeyers con agua, dejar enfriar y titular hasta viraje de la fenolftaleína con solución 1 N de NaOH, usando un agitador magnético a fin de proporcionar una agitación vigorosa.-

e) Cálculos

B = ml NaOH utilizados en la titulación del blanco
M = ml NaOH utilizados en la titulación de la muestra
N = normalidad de la solución de NaOH
158 = peso molecular del isodecanol
0,84 = densidad

$$\text{Isodecanol \% (v/v)} = \frac{(B - M) \times N \times 158 \times 100}{20 \times 1.000 \times 0,84}$$

3.3 Orgánico Cargado

3.3.1 Uranio:

Se lo determina en rangos de 6 - 7 g/l, colorimétricamente, siguiendo el método peróxido-alkalino, descrito por RODDEN (nota 4).-

a) Reactivos

- carbonato de sodio, solución 10 % en agua destilada
- hidróxido de sodio, solución 20 % en agua destilada
- agua oxigenada 30 % (100 vol.)

Nota:

- 4) RODDEN C.J. "Analytical Chemistry of the Manhattan Project" - Mc-Graw-Hill .
1950 - pág. 83.-

//////

b) Procedimiento

- . 10 ml de muestra son colocados en un embudo separador de 100 ml
- . Agregar 20 ml de la solución de Na_2CO_3 10 %. Agitar vigorosamente durante 2 minutos y dejar decantar a fin de separar las fases.-
- . Retirar la fracción acuosa inferior, conteniendo el uranio, la que se pasa a un matrás aforado de 100 ml. Lavar el vástago con piseta.-
- . Repetir la extracción una vez más con otros 20 ml de Na_2CO_3 , recogiendo la fracción acuosa en el mismo matrás aforado. Enrasar a 100 ml con agua destilada.-
- . Filtrar los extractos existentes en el matrás aforado y tomar una alícuota de 10 ml que se pasa a otro matrás aforado de 100 ml.-
- . Agregar en el orden siguiente:

10 ml de solución de Na_2CO_3 10 %

1 ml de solución de NaOH 20 %

1 ml de H_2O_2 30 % (100 vol.)

- . Enrasar a 100 ml con agua destilada.-

c) Lectura colorimétrica

En nuestro laboratorio la realizamos en un espectrofotómetro Coleman Jr. a 400 nm, en cubetas de 19 mm de paso óptico.-

Las lecturas colorimétricas, contra el blanco de agua destilada, son comparadas con la curva de calibración, la que ha sido confeccionada partiendo de soluciones testigos de U_3O_8 .-

///////

Curva de Calibración

mg U308 en 100 ml	Absorbancia
1	0,058
2	0,11
4	0,212
6	0,303
8	0,398
10	0,485
12	0,562
14	0,64
16	0,71

d) Cálculos

$$U308 \text{ g/l} = \text{mg}$$

donde:

mg = miligramos de U308 presente, deducidos
de la curva de calibración.-

3.4 Acuoso Estéril

3.4.1 Uranio:

Se lo determina en concentraciones muy bajas: normalmente inferior a 10 partes por millón. Puede hacerse por fluorimetría o alternativamente por colorimetría con dibenzoilmetano.-

////

1) Fluorimetría

- Se toma una alícuota de 1 ml que diluida a 100 ml con agua, en matríz aforado, previo agregado de 1 gota de H_2SO_4 , para evitar hidrólisis.-
- Del matríz se toman 4 alícuotas de 0,1 ml que se colocan en capsulita de platino.-
- Se secan, calcinan y se les agregan 200 mg de flux carbonato de sodio-fluoruro de sodio (90 - 10).-
- Se realiza la fusión y enfrían.-
- Se determina su fluorescencia en fluorímetro Jarrel-Ash previamente calibrado con pastillas standard de 0,1 μg de U_3O_8 .-

2) Colorimetría

Se sigue la técnica descrita en 2.2. Las condiciones de trabajo son las siguientes:

- Muestra original = 2 ml
- Alícuota de la fracción orgánica extraída (mezcla TBP - CCl_4) = 1 ml

Lectura colorimétrica

En el mismo espectrofotómetro Coleman Jr. trabajando a 415 nm pero usando en esta oportunidad cubetas de 19 mm de paso óptico.-

La lectura colorimétrica de la muestra, contra el blanco de reactivos, es comparada con la curva de calibración confeccionada a partir de soluciones testigos de U_3O_8 .-

//////

Curva de Calibración

ug U308 en 10 ml	Absorbancia
25	0,15
50	0,30
75	0,43
100	0,535
125	0,63
150	0,73

Cálculos

$$\text{U308 ppm} = \text{mg} \times 5$$

donde:

microgramos de U308 presentes, deducidos de la curva de calibración.-

3.5 Eluyente Fresco

3.5.1 Carbonato de sodio:

Se lo determina en concentraciones de alrededor de 10 %, mediante titulación directa con HCl empleando naranja de metilo como indicador.-

3.5.2 Carbonato y bicarbonato de amonio ó amoniaco libre:

Si bien el proceso actualmente utilizado en P.R.U. que obtiene como producto final diuranato de sodio, emplea como eluyente una solución de carbonato de sodio, para el caso en que se quiera obtener UTCA / (Uranil tricarbonato de amonio) el eluyente deberá estar constituido por una solución de carbonato de amonio.-

//////

Durante una serie de ensayos efectuados en P.R.U. a nivel de planta piloto, estas soluciones eluyentes de carbonato de amonio se preparaban en la misma planta mediante absorción de amoniaco gaseoso y de anhídrido carbónico en condensado de caldera (posteriormente se utilizó // agua desionizada).-

Para la determinación de $\text{CO}_3^{''}$ y de CO_3H^+ ó de NH_3 libre, se puso a punto un método en el que mediante el pasaje de la solución problema a través de una resina catiónica, se transformaba la sal amónica en sódica, quedando reducido el problema a determinación de una mezcla de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ó de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (nota 5).-

3.6 Eluyente cargado

Se lo determina en concentraciones de alrededor de 40 g/litro mediante el método colorimétrico peróxido - alcalino descrito en 3.3.1-

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

0,2 ml de muestra en matríz aforado de 100. Agregar en el orden siguiente:

10 ml sol. 10 % de Na_2CO_3

1 ml sol. 20 % de NaOH

1 ml H_2O_2 30 % (100 vol.)

Lectura colorimétrica

Similar a la descrita en 3.3.1 (c)

Cálculos

$$\text{U308 g/l} = \text{mg} \times 5$$

donde: mg = miligramos de U308 presentes, deducidos de la curva de calibrac.

Nota

5) SERRICCHIO, J.A.: "Determinaciones de $\text{CO}_3^{''}$ y de NH_3 libre en soluciones de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ " - CNEA - Gerencia Mat.Primas - Informe interno MP/E/Pc-71 (1968)

4 - PRECIPITACION Y FILTRACION

El eluyente cargado de la etapa anterior pasa a los tanques de precipitación. Allí se le baja el pH hasta 5 con ácido sulfúrico. Se mantiene en ebullición hasta destrucción del complejo uranio-tricarbonato / de sodio. De este modo se logra la precipitación del diuranato de sodio.-

Una vez precipitado el diuranato, es filtrado y lavado con agua hasta eliminar la mayor cantidad de sulfatos solubles. Para ello se efectúan en la misma planta determinaciones cualitativas de SO_4^{2-} con solución de cloruro de bario, mediante las cuales se establece el punto final de / los lavados.-

A las soluciones residuales se les determina uranio.-

Finalmente el precipitado de diuranato se seca y envasa.-

4.1 Uranio Residual

En los líquidos provenientes de la filtración se investiga uranio residual mediante determinación colorimétrica con dibenzoilmetano. Para / ello se sigue la técnica descrita en 3.4.1. (2)

5 - CONCENTRADO DE URANIO

La P.R.U. produce habitualmente un concentrado de uranio cuya ley oscila entre 87,5 y 88,5 % expresada como U_3O_8 (lo que equivale a una pureza del diuranato de sodio de alrededor de 99 %).-

Salvo la presencia de $SO_4^{''}$, son muy pocas las impurezas que llegan al 0,1 %.-

Además de las determinaciones de humedad y de uranio, el Laboratorio Analítico Regional de Córdoba ha ido poniendo a punto determinaciones de varias impurezas. Al momento de escribirse esta comunicación ellas son:

$SO_4^{''}$

Si

Fe

P

Mo

Cu

V

Zr

F

CO_3

insoluble en HNO_3

5.1 Humedad

Se considera como tal la pérdida de peso que experimenta el producto secándolo en estufa a 110°C hasta peso constante.-

5.1.1 Equipos:

- . Estufa regulable hasta 200°C
- . Termómetro hasta 200°C, graduado al grado
- . Pesafiltros de 5 cm de ϕ por 3 cm de altura, aproximadamente
- . Desecador. Agente deshidratante: sílica gel

5.1.2 Procedimientos:

- . Pesar alrededor de 10 g de muestra con precisión de 0,1 mg en un pesafiltro.
- . Colocar el pesafiltro destapado en la estufa y mantenerlo durante 3 a 4 horas a 110°C $\pm$ 2°C. Tratar que el bulbo del termómetro quede lo más cercano posible del pesafiltro.-
- . Retirar el pesafiltro de la estufa, colocarlo en el desecador, y dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente.-
- . Tapar el pesafiltro, colocarlo en la platina de la balanza, dejar unos pocos minutos y pesarlo.-
- . Repetir el secado durante 1 hora más y sus operaciones posteriores hasta lograr constancia de peso.-

5.1.3 Cálculos:

$$\text{Humedad (pérdida a 110°C) \%} = \frac{(A - B) \times 100}{A}$$

donde:

A = peso de la muestra antes del secado

B = peso de la muestra después del secado

5.2 Uranio

Los concentrados son cuarteados y molidos en la sección correspondiente de la P.R.U. Al laboratorio llegan las muestras en frascos de vidrio con una capacidad de alrededor de 250 g, con tapa a rosca.-

Como los porcentajes de humedad son bajos (normalmente inferiores a 3 %), la experiencia ha indicado como más conveniente efectuar la determinación de / uranio a partir de la muestra tal cual se recibe (sin secado en laboratorio). Como por otra parte, se efectúa la determinación de humedad, la ley del producto, expresada sobre muestra seca, surge por cálculo.-

5.2.1 Principio:

Puesta en solución de la muestra con ácido sulfúrico. Separación de las impurezas con tioacetamida y cupferrón. Reducción del uranio en el reductor de plomo y titulación con solución de sulfato cérico.-

5.2.2 Reactivos:

a) Solución de sulfato cérico 0,05 N:

Pesar 35 - 36 g de $Ce(SO_4)_2$, pasar a un vaso de 600 ml y agregar 120 ml de H_2SO_4 1:1. Calentar suavemente con / frecuente agregado de agua destilada hasta disolución total. Dejar enfriar y diluir a 2 litros. Filtrar si es necesario.-

Standarización:

Pesar por triplicado alrededor de 100 mg de As_2O_3 , previamente secado a $110^\circ C$, en un vaso Phillips de 250 ml.-

Agregar 15 ml de NaOH 2 N. Calentar suavemente para apresurar la disolución. Enfriar a temperatura ambiente y agregar 25 ml de / H_2SO_4 1:5. Diluir a 100 ml y agregar 3 gotas de tetróxido de osmio 0,01 M (0,25 g de OsO_4 en 100 ml de H_2SO_4 0,1 N) como catalizador y 1 gota de indicador ferroína (O-fenantrolina ferrosa 0,0025 N).-
0.025

////

Titular con la solución de sulfato cérico preparada, hasta que el color anaranjado rojizo vire claramente al incoloro ó azul débil.-

$$(\text{meq. As}_2\text{O}_3 = \frac{197,84}{4} = 49,66)$$

- b) Plomo metálico granular, malla 20
- c) Cupferrón, solución 6 % (conservar en heladera)
- d) Permanganato de potasio, solución 2 %
- e) Acido sulfúrico p.a. 1:1
- f) Acido sulfúrico p.a. 2:98 (conteniendo 5 % de la solución c)
- g) Acido nítrico p.a. d. 1,40
- h) Acido perclórico p.a. d. 1,70
- i) Acido clorhídrico p.a. d. 1,16
- j) Acido clorhídrico p.a. 3 N, conteniendo 0,1 % de Fe (como FeCl₃)
- k) Acido clorhídrico 0,8 N
- l) Solución sulfofosfórica: a 300 ml de agua agregar lentamente y con agitación 200 ml de ácido fosfórico concentrado y 500 ml de ácido sulfúrico conc.
- m) Tioacetamida, solución 2 % en agua
- n) O-fenantrolina ferrosa, solución 0,025 M: 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 FeSO₄ · 7 H₂O). No es conveniente tener preparada esta solución más de un año.-

////

5.2.3 Aparatos:

• Reductor de plomo

Se utiliza un tubo de vidrio de unos 50 cm de alto por 2 cm de ϕ . En la parte superior tiene un ensanchamiento de 5 cm de ϕ y en la inferior una llave de paso con robinete de teflón para dar salida a la solución.-

La altura de la columna de plomo es de unos 25 cm y debe descansar sobre una capa de lana de vidrio de 1 cm de espesor.-

Antes de usarse por primera vez debe lavarse con ácido clorhídrico 2 a 3 N hasta que el plomo aparezca brillante.-

Cuando no se lo use es conveniente mantenerlo lleno con ácido clorhídrico 3 N conteniendo 0,1 % de Fe^{+++} .-

Antes de cada determinación debe lavarse con 200 ml de / ácido clorhídrico 0,8 N, agregados en porciones pequeñas.-

5.2.4 Procedimiento:

Ya hemos señalado que las muestras analizan tal cual se las recibe (sin secado previo). Normalmente se efectúan cuatro determinaciones de cada una.-

- Pesar exactamente alrededor de 200,0 mg en vaso de precipitado de 250 ml (nota 1).-
- Disolver con 10 ml de H_2SO_4 1:1, diluyendo algo si es necesario (nota 2).-

Notas:

- 1) Pesar directamente en el vaso, tarándolo previamente.-
- 2) El concentrado producido por la P.R.U. se disuelve rápidamente, no dejando prácticamente insoluble. De no ser así sería conveniente llevar a humos / blancos de SO_3 previo agregado de 3 a 5 ml de HNO_3 concentrado y 1 ml de HClO_4 .-

- Diluir a alrededor de 100 ml, llevar a principios de ebullición y agregar gota a gota solución 2 % de tioacetamida hasta precipitación total de los sulfuros (10 mg de Cu son precipitados teóricamente por 0,6 ml de solución 2 % de tioacetamida.) Agregar 25 % más de lo teórico (más no molesta). // Filtrar al cabo de 10 minutos por papel de filtración media de 7 cm de ϕ . Lavar con agua (nota 3).-
- Ajustar el volumen a 100 ml (5 % en volumen de H_2SO_4). Enfriar en baño de hielo. Agregar algo de pulpa de papel.-
- Agregar, gota a gota y agitando, solución 6 % de cupferrón (en nuestro caso 5 - 7 ml son suficientes).-
- Dejar en reposo, en el baño de hielo, no más de 15 minutos, y filtrar por papel de filtración media de 9 cm de diámetro, con un poco de pulpa de papel en el cono. Recoger el filtrado en vaso Phillips de 500 ml.-
- Lavar bien con solución 2:98 de H_2SO_4 conteniendo un 5 % de solución 6 % / de cupferrón.-
- La solución con el uranio, que se encuentra en el vaso Phillips de 500 ml es concentrada cuidadosamente hasta unos 30 ml. Entonces se le agregan / 30 ml de HNO_3 concentrado y 3 ml de $HClO_4$ concentrado.-
- Llevar a humos blancos de SO_3 durante 10 minutos. Con esto se destruye casi en su totalidad el exceso de materia orgánica existente (cupferrón). Ello se completa con 2 nuevas llevadas a humos, previo agregado de 1 ml de ácido perclórico antes de la segunda.-

Nota:

- 3) Los concentrados elaborados en Córdoba, tienen bajos porcentajes de cobre (normalmente inferior a 0,05 %). Por esta razón la separación con tioacetamida no se efectúa. Recordamos que se trabaja con 200 mg de muestra, de modo que el contenido de Cu no pasa de 0,1 mg, que al pasar por el reductor quedan reducidos a metal. Consideramos preferible esa ligera contaminación del reductor frente al hecho beneficioso de evitar un paso de filtración como sería el consecuente a la precipitación con tioacetamida.-

- Antes de cada llevada a humos lavar cuidadosamente paredes del vaso, vidrio de reloj y ganchitos (nota 4).--
- La solución está lista para la reducción. Diluir con agua hasta 30 ml. / Agregar 15 ml de HCl concentrado. Calentar para disolver cualquier insoluble y enfriar.--
- Lavar bien el reductor, que se encuentra lleno de solución 3 N de HCl conteniendo 0,1 % de Fe^{++} , con 4 porciones de HCl 0,8 N.--
- Pasar la solución de uranio a un promedio de 20 ml por minuto. En nuestro laboratorio no utilizamos succión, de manera que recibimos la solución reducida directamente en un vaso de precipitado de 400 ml en el que realizaremos la titulación.--
- Lavar 5 veces con porciones de 30 ml cada una de solución 0,8 N de HCl, lavando previamente el vaso original con las 3 primeras.--
- A la solución reducida se le agregan 15 ml de solución sulfofosfórica y una gota de indicador ferroína.--
- Titular con la solución standard de sulfato oérico hasta viraje del indicador del anaranjado rojizo al incoloro ó débilmente azul.--
- Determinar un blanco pasando por el reductor una solución conteniendo las mismas concentraciones de ácidos, realizando el mismo número de lavados y agregando una gota de indicador. Titular como en el caso anterior.--

Nota:

- 4) Está comprobado que una de las interferencias principales en la titulación final del uranio está producida por vestigios de materia orgánica.--

5.2.5 Cálculos:

$$U308 \% = \frac{(M - B) \times N \times 140 \times 100}{m}$$

donde:

M = ml de solución de $Ce(SO_4)_2$ consumidos en la titulación de la muestra.-

B = ml de solución de $Ce(SO_4)_2$ consumidos en la titulación del blanco.-

N = normalidad de la solución de $Ce(SO_4)_2$

m = peso de la muestra expresado en mg

5.3 Sulfato

5.3.1 Principio:

Puesta en solución de la muestra con ácido clorhídrico.-

Filtración de algún insoluble que permanezca.-

Precipitación en caliente del sulfato de bario mediante el agregado de solución de cloruro de bario. Filtración, calcinación y pesado.-

5.3.2 Reactivos:

• Acido clorhídrico p.a. 1:1

• Cloruro de bario p.a., solución acuosa al 10 %

//////

5.3.3 Procedimiento:

- Pesar 5,000 g de muestra y colocarlos en un vaso de precipitado de 250 ml.-
- Agregar 15 ml de HCl 1:1 y 50 ml de agua.-
- Calentar durante media hora en plancha eléctrica manteniendo la temperatura al borde del punto de ebullición. Agitar periódicamente hasta disolución / total.-
- Filtrar por papel de filtración media, de 7 cm Ø, recogiendo el filtrado en un vaso de 600 ml. lavar varias veces con agua caliente ligeramente acidulada con una gotas de HCl.-
- Ajustar el volumen a alrededor de 400 ml.-
- Calentar hasta principio de ebullición y agregar mediante pipeta, gota a gota y agitando, solución de BaCl₂ al 10 % hasta precipitación completa. Evitar el agregado de un gran exceso (nota 5).-
- Mantener a una temperatura algunos grados por debajo del punto de ebullición durante una hora, y luego dejar enfriar.-
- Al cabo de 3 ó 4 horas (o si se prefiere al día siguiente) filtrar por papel de filtración lenta (S-S 589 banda azul ó equivalente), lavando bien con no menos de 100 ml de agua caliente.-

Nota:

- 5) Partiendo de la base que 1 g de BaCl₂ (10 ml de la solución al 10 %) asegura la precipitación de 340 mg de SO₄²⁻, y considerando que nuestros concentrados tienen habitualmente menos de 1 % de SO₄²⁻ (o sea 50 mg de SO₄²⁻ trabajando con 5 g de muestra), podemos establecer que un agregado de 5 ml de solución asegura una buena precipitación y evita un exceso grande de reactivo.-

- Pasar el precipitado a un crisol previamente tarado, secarlo un tiempo y finalmente calcinarlo manteniendo una buena oxigenación hasta quemado total del papel (evitar que se incinere), finalmente calcinar a no más de 750°. Enfriar en desecador y pesar.-

5.3.4 Cálculos:

$$\text{SO}_4'' \% = \frac{P \times 0,4115 \times 100}{5} = P \times 8,23$$

donde:

P = peso del BaSO₄ calcinado, expresado en g

5.4 Silicio

Los concentrados producidos en Córdoba tienen contenidos de Si en general inferiores a 0,1 %.-

Describiremos los 2 métodos habitualmente utilizados, el gravimétrico y el colorimétrico, aunque destacando que si bien para determinaciones de rutina se puede utilizar el primero, dadas las bajas concentraciones presentes es aconsejable la determinación colorimétrica cuando se trata de análisis de trasoendencia.-

5.4.1 Método gravimétrico:

a) Principio

Ataque con ácido perclórico. Deshidratación y separación de la sílice. Calcinaación, pesada y corrección fluorhídrica.-

////

b) Reactivos

- Acido perclórico p.a. d. 1,68
- Acido fluorhídrico p.a. d. 1,13
- Acido sulfúrico p.a. d. 1,84
- Acido clorhídrico p.a., solución 5:95

c) Procedimiento

- Pesar 10,00 g de muestra y colocarlos en un vaso de precipitado de // 250 ml.-
- Agregar cuidadosamente 30 ml de ácido perclórico. Colocar vidrio de reloj con ganchitos.-
- Calentar en plancha y llevar a humos blancos que deberán mantenerse durante 15 - 20 minutos.-
- Enfriar, lavar paredes y vidrio de reloj con agua destilada, agregar 5 ml de ácido perclórico, y llevar nuevamente a humos 10 minutos más.-
- Enfriar, diluir con 100 ml de agua y calentar hasta disolución total de sales solubles.-
- Filtrar por papel de filtración media (S-S 589 banda blanca ó similar) de 7 cm ϕ .-
- Lavar cuidadosamente con piseta conteniendo ácido clorhídrico 5:95 caliente y finalmente con agua.-
- Colocar el precipitado en un crisol de platino, secarlo y calcinarlo a 1.000°C hasta peso constante.-
- Enfriar en desecador y pesar. Sea P el peso obtenido (SiO₂ impuro) expresado en gramos.-

////

- Agregar al crisol 2 gotas de ácido sulfúrico y 5 ml de ácido fluorhídrico. Calentar suavemente en plancha hasta total eliminación del ácido fluorhídrico y finalmente a mayor temperatura hasta eliminar el resto de ácido / sulfúrico.-
- Calcinar finalmente de nuevo a 1.000° hasta peso constante.-
- Dejar enfriar en desecador y pesar: sea P' el peso obtenido (impurezas) expresado en gramos.-

d) Cálculos:

$$\text{SiO}_2 \% = (P - P') \times 10$$

$$\text{Si} = \text{SiO}_2 \times 0,4672$$

5.4.2 Método colorimétrico:

a) Principio

Ataque nítrico. Oxidación. Eliminación del fósforo bajo la forma de complejo fosfomolibdico extrayéndolo con acetato de butilo.-

Formación del complejo silicomolibdico que es extraído con alcohol butílico. Espectrofotometría.-

b) Reactivos

- Acido nítrico d. 1,33 (720 ml de HNO₃ d. 1,40 llevados a 1 litro con agua)
- Acido nítrico 2 N (132 ml de HNO₃ d. 1,40 llevados a 1 litro con agua)
- Acido nítrico 0,1 N (6,60 ml de HNO₃ d. 1,40 llevados a 1 litro con agua)
- Acido fluorhídrico aprox. 2,9 N (10;90)

- Acido bórico, solución saturada (50 g/litro)
- Amoníaco d. 0,925 (aproximadamente)
- Permanganato de potasio, solución saturada (aproximadamente 5 %)
- Molibdato de amonio, solución acuosa 10 %
- Acetato de butilo. Antes de su empleo agitado con unos ml de HNO_3 2 N
- Alcohol butílico. Antes de su empleo agitado con unos ml de HNO_3 2 N
- Solución testigo de silicio: Verter 3 ml de ácido fluorhídrico d. 1,14 sobre 214 mg de sílice (SiO_2 99,9 %) en cápsula de platino. Dejar aproximadamente 24 horas. Transvasar a un matríz de vidrio de 100 ml el que contendrá más o menos 25 ml de agua bidestilada. Lavando la cápsula con agua bidestilada, / enrasar y homogeneizar lo más rápido posible, pasando a un recipiente de plástico. 1 ml = 1.000 ug Si
- Solución testigo de silicio 10 ug/ml: En el momento de ser empleada tomar 5 ml de la solución patrón anterior y pasar a un matríz de 500. Enrasar rápidamente con HNO_3 0,1 N. Pasar a recipiente de plástico. Esta solución se prepara cada vez que sea necesario. 1 ml = 10 ug Si

o) Trazado de la curva de calibración

En 5 vasos de plástico (no es necesario teflón) de 100 - 150 ml tomar 0 - 2 - 5 - 10 - 15 ml de solución de silicio / 10 ug/ml.-

- Llevar todos ellos a un volumen de 20 ml agregando HNO_3 0,1 N (20 - 18 - 15 - 1 - 5 respectivamente).-

////

- A cada vaso agregar:

2 gotas de solución saturada de KMnO_4

0,5 ml de HF 2,9 N

- Dejar 10 minutos en reposo y luego agregar:

20 ml de solución saturada de ácido bórico

15 ml de sol. 10 % de molibdato de amonio

- Con la ayuda de un agitador magnético y de un pHmetro ajustar a pH 1,4 mediante el agregado de HNO_3 d. 1,33 ó de NH_3 d. 0,925.-
- Agitar, con agitador magnético, aproximadamente 5 minutos, luego del ajuste a pH 1,4.-
- Agregar 5 ml de HNO_3 d. 1,33 y continuar la agitación por otros 5 minutos.-
- Ajustar la acidéz aproximadamente a 2 N mediante el agregado de 5 ml de HNO_3 d. 1,33. Agitar 30 segundos más.-

A partir de este momento se puede utilizar material de vidrio

- Pasar a un embudo separador de 125 ml ó 250 ml, lavando los vasos con pequeñas porciones de agua bidestilada.-
- Hacer 3 extracciones con 10 - 10 - 5 ml de alcohol butílico. Los extractos orgánicos se van recibiendo en matraces de 25 ml y las fases acuosas se pasarán primeramente a otras ampollas. Al pasar los extractos orgánicos conviene realizar pequeños lavados con una piseta de plástico conteniendo alcohol butílico, a fin de barrer lo que pudiera quedar en el vástago (sobre todo en la primer extracción).-

////

La tercera extracción debe quedar completamente incolora, lo cual asegura que la extracción del silicomolibdato se realizó completamente en las fracciones anteriores. (por lo general la segunda extracción ya es casi incolora).

- . Enrasar en 25 ml con los 5 ml de la última fracción o con la piseta de alcohol butílico si faltara volumen. Homogeneizar y filtrar por filtro seco // S-S 589/3 ó similar, recibiendo en cubetas colorimétricas de 10 mm de paso óptico.-
- . Determinar las absorbancias en espectrofotómetro a 370 nm, con respecto a la primera de ellas (0 ml solución patrón = blanco).-

Condiciones de trabajo

- . Espectrofotómetro = Beckman B
- . Sensibilidad = 1
- . Longitud de onda = 370 nm
- . Cubetas = 10 ml

ml sol. patrón	ug Si en 25 ml	Absorbancia
2	20	0,09
5	50	0,24
10	100	0,48
15	150	0,74

d) Procedimiento

- . Pesar 5 ó 10 g de concentrado y colocarlos en vaso de teflón.-
- . Agregar 50 ml de HNO₃ 2N, cubrir con vidrio de reloj de plástico.-

/////

- Comenzar blanco en paralelo.-
- Calentar suavemente (70 - 80°C) hasta disolución total y luego mantener aproximadamente $\frac{1}{2}$ hora a esta temperatura.-
- Agregar gota a gota solución saturada de KMnO_4 hasta leve coloración rosada persistente.-
- Manteniendo siempre a 70 - 80° agregar con pipeta de plástico 0,5 ml de HF 2,9 N. Dejar a esa temperatura durante 10 minutos. Bajar y enfriar.-
- Enrasar a 50 ml en probeta de plástico con agua bidestilada. Volver al vaso de teflón y homogeneizar con varilla de plástico.-
- Medir una alícuota de 5 ml con pipeta de plástico y pasar a un vaso de plástico de 100 ml (no es necesario teflón).-
- Agregar 20 ml de solución saturada de ácido bórico y 15 ml de solución 10 % de molibdato de amonio.-
- Ajustar el pH a 1,4 usando un pHmetro y un agitador magnético, mediante agregado de NH_3 d. 0,925 y HNO_3 d. 1,33. Una vez logrado mantener la agitación 5 minutos más.-
- Agregar 5 ml de HNO_3 d. 1,33 y agitar 5 minutos más.-
- Hacer un nuevo agregado de 5 ml de HNO_3 d. 1,33 y agitar 30 segundos.-

Desde este momento se puede utilizar material de vidrio

- Pasar a embudo separador de 250 ml, lavando 2 veces con pequeñas cantidades de agua bidestilada.-
- Agregar 10 ml de acetato de butilo. Agitar, separar las fases. Pasar la fracción acuosa a otro embudo separador. Tirar el acetato de butilo y lavar el embudo.-

//////

- . Agregar nuevamente 10 ml de acetato de butilo. Agitar, separar las fases. Pasar la fracción acuosa al primer embudo ya lavado (agua bidestilada). Igualmente tirar el acetato de butilo y lavar la ampolla.-
- . Repetir esta operación agregando ahora solamente 5 ml de acetato de butilo. Recibir la faz acuosa en la ampolla anterior ya lavada (nota 1).-
- . Ahora agregar al embudo separador 10 ml de alcohol butílico. Se agita 1 - 2 minutos y se dejan separar las fases.-
- . Pasar la fracción acuosa a otra ampolla.-
- . La fracción de alcohol butílico se la recibe cuidadosamente en un matríz de 25 ml, lavando con muy pequeña cantidad de alcohol butílico (menos de 2 ml) para barrer cualquier traza que quedara en el vástago.-
- . Repetir la extracción con otros 10 ml de alcohol butílico. Pasar la fracción acuosa inferior a la anterior ampolla y el extracto de alcohol butílico al matríz de 25 ml, lavando como la vez anterior.-
- . Hacer una última extracción con 5 ml de alcohol butílico, en iguales condiciones. (El extracto debe ser incoloro). Si es necesario, enrasar a 25 con alcohol butílico. Homogeneizar.-
- . Filtrar por embudo bien seco usando papel S-S 583/3 ó similar, recibiendo en cubetas de 10 mm de paso óptico.-
- . Leer con referencia al blanco en el espectrofotómetro (en nuestro caso utilizaremos Beckman B) a una longitud de onda de 370 nm. Sensibilidad 1.-

Nota:

- 1) Con estas extracciones se asegura la total eliminación del fósforo, el cual, como fosfomolibdato, da una coloración amarilla que interferiría.-

límites de captación:

Trabajando con 5 g : entre 10 y 300 ppm

" " 10 g : " 5 y 150 "

Los límites inferiores corresponden a una absorbancia de 0,020.-

e) Cálculos:

$$\text{Si ppm} = \frac{\text{ug} \times 10}{M}$$

donde:

ug = ug de Si presente en los 25 ml de extractos de alcohol butílico, deducidos de la curva de calibración.-

M = peso de la muestra, expresado en gramos

5.5 Hierro

Utilizamos el método colorimétrico con O-fenantrolina. Las concentraciones habituales en los concentrados producidos por la P.R.U. oscilan entre 0,05 y 0,1 %.-

5.5.1 Principio:

Ataque nítrico. Reducción del Fe (III) a Fe (II) con clorhidrato de hidroxilamina. Formación del complejo ortofenantrolina ferrosa. Espectrofotometría.-

//////

5.5.2 Reactivos

- Acido nítrico aproximadamente 5 N (5:12)
- Solución mixta pH 3:

Clorhidrato de hidroxilamina	2 g
Hidróxido de sodio 5 N	600 ml
Acido fórmico	400 ml

- Clorhidrato de ortofenantrolina, sol. acuosa 0,5 %
- Solución patrón de hierro:

Método 1: Disolver 0,702 g de sal de Mohr, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en HCl 1 N y completar a 100 ml con el mismo ácido.-

Método 2: Disolver 1,0000 g de alambre de Fe p.a. en 50 ml de HNO_3 1:3.
Hervir para expeler óxidos de nitrógeno. Diluir a 1 litro con agua destilada.-

Estas soluciones contienen 1 mg Fe/ml. En el momento de ser usadas deben diluirse 100 veces, quedando entonces una solución patrón

5.5.3 Trazado de la curva de calibración:

- En 7 matraces aforados de 25 ml colocar respectivamente 0 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 de la solución patrón 10 ug Fe/ml.-

////

- Agregar a cada matríz:

2 ml de sol. mixta pH3

1 ml de sol. de fenantrolina

- Enrasar a 25 ml con agua. Homogeneizar. Dejar en reposo 20 minutos y leer en el espectrofotómetro a 520 nm con referencia al matraz 0.-

Espectrofotómetro : Coleman Jr.

Tubos : 19 mm paso óptica

ug Fe en 25 ml	Abosrbancia
10	0,11
20	0,22
40	0,41
60	0,60
80	0,775
100	0,925

5.5.4 Procedimiento

- Pesar 5 g de muestra y colocarlos en un vaso de ppdo. de 250 ml.
- Agregar 50 ml de HNO3 5 N y calentar hasta disolución completa. Mantener el calentamiento y evaporar hasta siruposo (no dejar que se seque).-
- Enfriar, agregar 5 ml de HNO3 5 N, diluir algo y disolver sales. Enfriar.-

//////

- . Transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enraizar con agua. Homogeneizar.-
- . Medir una alícuota de 2 ml y pasarla a un matraz aforado de 25 ml.-

- . Agregar:

2 ml de sol. mixta pH 3

1 ml de sol. de fenantrolina

- . Enrasar con agua. Homogeneizar

- . Simultáneamente desarrollar un "blanco" así:

- Medir otra alícuota de 2 ml del matríz con la muestra

- Agregar 2 ml de solución mixta pH 3

- Enrasar con agua. Homogeneizar

- . Al cabo de 20 minutos leer en el espectrofotómetro a 520 nm con referencia al ensayo en blanco.-

e) Cálculos

$$\text{Fe } \% = \text{ug} \times 0,001$$

donde:

ug = ug de Fe presentes en los 25 ml, deducidos de la curva de calibración.-

5.6 Fósforo

Se utiliza el método colorimétrico con molibdovanadato. Las concentraciones habituales en nuestros productos son inferiores a 0,1 %, como P205.-

////

5.6.1 Principio:

Ataque nítrico-perclórico. Separación del silicio que es la interferencia principal y debe ser eliminado. Formación del complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico. Espectrofotometría a 405 nm.-

5.6.2 Reactivos:

a) Solución molibdovanadato

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

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

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

b) Acido nítrico p.a. d. 1,40

c) Acido perclórico p.a. d. 1,70

d) Solución patrón de fósforo : 1 ml = 100 ug de P2O5

Disolver 0,1920 g de KH₂PO₄, previamente secado, en agua destilada y diluir a 1 litro. Es conveniente verificar su título gravimétricamente a fin de determinar la exacta concentración de P2O₅.-

5.6.3 Trazado de la curva de calibración:

En los matraces aforados de 25 ml colocar
0 - 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 - 2,50 - 3,00 - 3,50 - 4,00 y 4,50 ml de la solución testigo 100 ug P2O₅/ml.-

Agregar a cada matríz 2,5 ml de la solución
de molibdovanadato.-

Enrasar a 25 ml con agua.-

Dejar en reposo 20 minutos y leer en el espectrofotómetro a 405 nm en cubetas de 19 mm de paso óptico, con referencias al ensayo en blanco (matríz 0).-

////

Ejemplo de una curva obtenida:

ml sol. testigo (*)	ug P205 presentes	Absorbancias
0,50	51	0,12
1,00	102	0,23
1,50	153	0,33
2,00	204	0,42
2,50	255	0,51
3,00	306	0,59
3,50	357	0,66
4,00	408	0,73
4,50	459	0,79

(*) Según la verificación gravimétrica contiene 102 ug/ml de P205.-

5.6.4 Procedimiento:

- Pesar 5 g de muestra seca y colocarlos en un vaso de ppdo. de 250 ml.-
- Atacar con 5 ml de ácido nítrico p.a. d. 1,40 más 10 ml de ácido perclórico p.a. d. 1,70.-
- Calentar en plancha y mantener en humos blancos 10 - 15 minutos.-
- Dejar enfriar, agregar 1 ml de ácido nítrico p.a. d. 1,40 y 50 ml de agua destilada.-
- Filtrar y recoger el filtrado en un matraz aforado de 100 ml. Lavar bien con agua caliente y enraizar en 100 ml, una vez frío.-
- Separar una alícuota de 5 ml y pasarla a un matraz aforado de 25 ml.-
- Agregar 2,5 ml de la solución de molibdo vanadato.-

//////

- . Enrasar a 25 con agua.-
- . Dejar en reposo 20 minutos y leer en el espectrofotómetro a 405 mμ en cubetas de 19 mm de paso óptico.-
- . Del matríz original medir otra alícuota de 5 ml y pasarla a otro matríz de 25 ml. Enrasar con agua (sin agregado de la solución de molibdovanadato). A esta muestra la tendremos también como "blanco", ya que el color amarillo propio del uranio debe ser descontado de la absorbancia una vez desarrollado el calor con molibdovanadato.-

5.6.5 Cálculos:

Colocando el aparato en 0 con el blanco descrito en 5.6.3., se tiene:

$$P205 \% = \frac{\text{ug} \times 4}{10.000}$$

donde:

ug = microgramos de P205 presentes en los 25 ml deducidos de la /
curva de calibración a partir del valor Absorbancia Real.-

(Absorbancia Real: absorbancia de la muestra conteniendo la solución de molibdovanadato - absorbancia de la muestra sin solución de molibdovanadato).-

5.7 Molibdono

El concentrado elaborado por la P.R.U. tiene porcentajes de molibdeno inferiores a 0,05 (como Mo). Se lo determina, dadas las bajas concentraciones, espectrofotométricamente siguiendo la técnica del tiocianato.-

////

5.7.1 Principios:

El molibdeno produce con el ion tiocianato una coloración rojo-naranja, en presencia de un agente reductor tal como el cloruro de estaño (II).-

El compuesto coloreado es extraído con acetato de butilo y se mide su absorbancia a 470 nm.-

5.7.2 Reactivos:

- Acido nítrico p.a. d. 1,40
- Acido sulfúrico p.a. 1:1
- Acido sulfúrico p.a. 2:8
- Solución de tiocianato de amonio p.a. 20% (P/V)
- Solución de cloruro de estaño (II) p.a. 35 % (P/V):

Disolver 175 g de //

$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. y diluir a 250 ml en matraz aforado con solución 5:95 de ácido sulfúrico p.a. (nota 1).-

Alternativa: disolver 1,5003 g de MoO_3 en 5 - 10 ml de solución 1:1 de hidróxido de amonio. Diluir algo. Acidificación suave con ácido sulfúrico 1:1. Llevar a 1 litro en matrás aforado.-

- Solución patrón de molibdeno: 10 ug Mo/ml

Medir exactamente 1,00 ml de la / solución anterior y llevarla a 100 ml con agua en matrás aforado. Es conveniente que esta solución se prepare cada vez que va a ser utilizada.-

Nota:

- 1) Se han efectuado verificaciones gravimétricas de la concentración de la solución 1 mg Mo/ml con resultados satisfactorios (método con Alfa-benzoinoxina y método precipitando molibdato de plata).-

5.7.3 Trazado de la curva de calibración:

En 6 vasos de precipitación de 100 ml colocar respectivamente 0,00 - 1,00 - 2,00 - 3,00 - 4,00 y 5,00 ml de solución / testigo de molibdeno 10 ug Mo/ml.-

- . Agregar a cada vaso 4 ml de solución 1:1 de ácido sulfúrico y evaporar hasta casi sequedad. Enfriar, disolver el residuo con 10 ml de agua y pasar a embudos separadores de 250 ml.-
- . Agregar a cada embudo 50 ml de solución fría de ácido sulfúrico 2:8. Completar a 75 ml con agua.-
- . Agregar 3 ml de solución fría de tiocianato de amonio 20 %. Agitar por rotación y luego agregar 5 ml de solución fría de cloruro de estaño (II) 35 %. Agitar por rotación. Dejar en reposo 10 minutos. (nota 1).-
- . Agregar 25,0 ml de acetato de butilo y agitar durante 2 minutos. Dejar / separar las fases.-
- . Extraer la fase acuosa inferior y desecharla.-
- . Agregar el embudo separador 60 ml de una solución de lavado conteniendo:

Acido sulfúrico 1:1	20 ml
sol. tiocianato 20 %	4 ml
" cloruro de estaño(II)	4 ml
agua	72 ml

- . Agitar durante 2 minutos. Dejar separar las fases.-
- . Extraer la acuosa inferior y desecharla.-

Nota:

- 1) Es necesario que el agregado de los reactivos se haga enfriándolos previamente a fin de que la temperatura nunca exceda de 15°C.-

- . Filtrar la fase de acetato de butilo por papel seco de filtración lenta (S y S 589) banda azul ó equivalente) y recibir el filtrado directamente en la cubeta colorimétrica (20 mm de paso óptico).-
- . Determinar las absorbancias a 470 nm con referencias a la muestra 0,00 ml (blanco de reactivos).-

Ejemplo de una curva obtenida:

ml sol.testigo (*)	ug Mo Presentes	Absorbancia
0,00	0,00	0,00
1,00	9,88	0,16
2,00	19,76	0,32
3,00	29,64	0,48
4,00	39,52	0,63
5,00	49,40	0,77

(*) Según las verificaciones gravimétricas contiene 9,88 ug de Mo/ml.-

5.7.4 Procedimiento:

- . Pesar 1,000 g del concentrado seco, y colocarlo en un vaso de precipitado de 100 ml. Agregar 2 ml de ácido nítrico p.a. d. 1,40, calentar algo hasta disolución y agregar luego 4 ml de ácido sulfúrico 1:1. Evaporar hasta siruposo.-
- . Enfriar, agregar 20 - 30 ml de agua y calentar hasta disolución total de sales.-
- . Transferir a un matrás aforado de 100 ml y enrasar con agua.-

//////

- Medir una alícuota de 10 ml y pasarla a un embudo separador.-
- Agregar 50 ml de una solución fría de ácido sulfúrico 2:8 seguidos de 15 ml de agua fría.-
- Agregar 3 ml de solución fría de tiocianato de amonio 20 %. Agitar por / rotación y luego agregar 5 ml de solución fría de cloruro de estaño (II) 35 %. Agitar por rotación. Dejar en reposo 10 minutos (nota 1 de 5.7.3).-
- Agregar 25,0 ml de acetato de butilo y agitar durante 2 minutos. Dejar se parar las fases.-
- Extraer la fase acuosa inferior y desecharla.-
- Agregar al embudo separador 60 ml de la solución de lavado descrita en / 5.7.3 . Agitar 2 minutos. Dejar separar las fases y extraer la inferior, acuosa, desechándola.-
- Filtrar la fase orgánica de acetato de butilo a través de papel seco SS 589, banda azul, ó similar. Recibir el filtrado directamente en la cubeta colorimétrica de 20 mm de paso óptico.-
- Determinar la absorbancia a 470 nm con referencias a un blanco de reactivos sometido a todo el procedimiento.-

5.7.5. Cálculos:

$$Mo \% = ug \times 0,001$$

donde:

ug = microgramos de Mo presentes, deducidos de la curva de calibración.-

5.8 Cobre

Los porcentajes de cobre en los concentrados de Córdoba oscilan en 0,01. Este elemento se determina espectrofotométricamente con neocuproína.-

5.8.1 Principio:

Ataque clorhídrico de la muestra que es luego tratada con citrato que actúa como buffer y complejante. Reducción del Cu (II) a Cu (I) con / clorhidrato de hidroxilamina a pH 5 - 6 que es extraído con cloroformo. Letura colorimétrica a 455 nm.-

5.8.2 Reactivos:

- Clorhidrato de hidroxilamina 10 %

Disolver 25 g del reactivo p.a. en agua llevar a 250 ml.-

- Citrato de sodio 30 %

Disolver 150 g del reactivo p.a. en alrededor de / 350 ml de agua y diluir a 500 ml.-

- Neocuproína 0,05 %

Disolver 0,250 g del reactivo (2,9 - dimetil - 1,10 fenantrolina) p.a. en alcohol etílico 95° y diluir a 500 ml con el mismo alcohol.-

- Solución testigo de cobre, 1 mg Cu/ml

Pesar exactamente 1,0000 g de cobre electrolítico y colocarlo en un vaso de 250 ml. Atacarlo con 10 ml de ácido nítrico p.a. d 1,40. Cuando cese el desprendimiento de vapores nitro

///

se enfriar algo, agregar 5 ml de ácido perclórico p.a. d. 1,70 y llevar a humos blancos durante 10 minutos. Enfriar. Transferir a un matraz de 1 litro y diluir hasta la marca con agua.-

• Solución testigo de cobre 10 ug Cu/ml

Medir exactamente 10 ml de la solución anterior, pasar a un matraz aforado de 1 litro y diluir hasta la marca con agua.-

• Cloroformo p.a.

• Alcohol etílico 95°

• Acido clorhídrico p.a. 1:1

• Acido nítrico p.a. d. 1,40

• Hidróxido de amonio p.a. 1:1

Diluir 100 ml de hidróxido de amonio d. 0,91

a 200 ml con agua.-

5.8.3. Trazado de la curva de calibración

- En 7 embudos separadores de 150 ml de capacidad colocar 0,00 - 1,00 - 5,00 - 10,00 - 15,00 y 20,00 ml de la solución testigo de Cu 10 ug/ml.-
- Agregarles respectivamente 20,00 - 19,00 - 15,00 - 10,00 - 5,00 y 0,00 ml de agua destilada (nota 1).-

Nota:

- 1) Es importante que se mantenga relativamente constante el volumen de la fase acuosa (en nuestro caso 40 ml $\pm$ 2 ml).-

- Agregar a cada uno 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina y 10 ml de solución de citrato de sodio. Agitar.--
- Agregar solución de hidróxido de amonio, gota a gota, hasta que el pH esté comprendido entre 5 y 6.--
- Agregar 5 ml de solución de neocuproína, mezclar y agregar 10 ml de cloroformo. Agitar durante 2 minutos. Dejar separar las fases durante 1 minuto por lo menos.--
- Separar la fase orgánica (inferior) recibiendo en un matríz aforado bien seco de 25 ml.--
- Agregar al embudo separador 5 ml de cloroformo, agitar durante 1 minuto y dejar separar las fases durante 1 minuto por lo menos.--
- Retirar la fase orgánica recibiendo también en el matríz aforado de 25 ml anterior.--
- Enrasar el matríz con alcohol etílico y homogeneizar.--
- Determinar las absorbancias con respecto al matríz 0,00 (blanco de reactivo), a 455 nm.--

Ejemplo de una curva obtenida:

ml sol. testigo	ug Cu presentes	Absorbancia
0,00	0	0,00
1,00	10	0,05
5,00	50	0,25
10,00	100	0,50
15,00	150	0,75
20,00	200	1,00

5.8.4 Procedimiento:

- . Pesar 5 g de concentrado, seco y colocarlo en un vaso de precipitado de // 250 ml.-
- . Atacar con 40 ml de ácido clorhídrico p.a. 1:1. Oxidar con 2 ml de ácido nítrico p.a. d. 1,40.-
- . Concentrar hasta que se elimine casi todo el ácido.-
- . Enfriar, agregar 70 ml de agua caliente, llevar a principio de ebullición y mantener hasta completar la disolución de sales solubles.-
- . Pasar a matraz de 100 ml, filtrando si es necesario. Enrasar con agua.-
- . Tomar alícuota de 10 ml y pasarla a embudo separador de 150 ml.-
- . Agregarle 10 ml de agua destilada.-
- . Agregar sucesivamente:
 - 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina + 10 ml de solución de citrato de sodio. Agitar.-
 - ✓ Hidróxido de amonio gota a gota hasta que el pH esté comprendido entre 5 y 6.-
 - 5 ml de solución de neocuprofina, mezclar y luego 10 ml de cloroformo. / Agitar 2 minutos. Dejar separar las fases lo menos durante 1 minuto.-
 - Separar la fase orgánica (inferior) recibiendo en matríz aforado de 25 ml.-
 - Agregar al embudo separador 5 ml de cloroformo, agitar 1 minuto y dejar separar las fases.-

///////

- Retirar la fase orgánica recibiendo también en el mismo matrón aforado de 25 ml.-
- Enrasar con alcohol etílico y homogeneizar.-
- Determinar la absorbancia con respecto al blanco de reactivos leyendo a 455 nm.-

5.8.5 Cálculos:

$$\text{Cu } \% = \text{ug} \times 0,0002$$

donde:

ug = microgramos de Cu presentes deducidos de la curva de calibración.-

5.9 Vanadio

Los concentrados elaborados por P.R.U. tienen porcentajes de vanadio inferiores a 0,02. Se lo determina espectrofotométricamente con pirocatecol.-

5.9.1 Principio:

Ataque clorhídrico-sulfúrico de la muestra.-

Pasaje a través de una columna de resina aniónica (Amberlita IRA-400) que fija el uranio y la mayor parte de otros cationes bajo la forma de complejos cloruro, dejando pasar libremente el vanadio.-

Formación del complejo vanadio-pirocatecol.-

Colorimetría a 800 nm.-

5.9.2 Aparatos:

Columna de resina (ver figura)

Consiste en un tubo de vidrio de 230 mm de largo por 23 mm de ϕ , abierto tanto en su parte superior como en la inferior, aunque acá tiene un estrechamiento que lo une a otro tubo más fino ("cuello de cisne"), / con un diámetro externo de 7 mm.-

Este tubo "cuello de cisne" tiene una llave que permite regular el paso del líquido.-

En la parte inferior de la columna se coloca un vidrio en / espiral sobre el que descansa una capa de perlitas y otra constituida por / lana de vidrio previamente compactada.-

Sobre la lana de vidrio, y hasta una altura de 140 mm va colocada la resina.-

Por encima de la columna hay un embudo separador de 150 ml (con llave teflón), mediante el cual se agregan las soluciones que se pasan a través de la resina.-

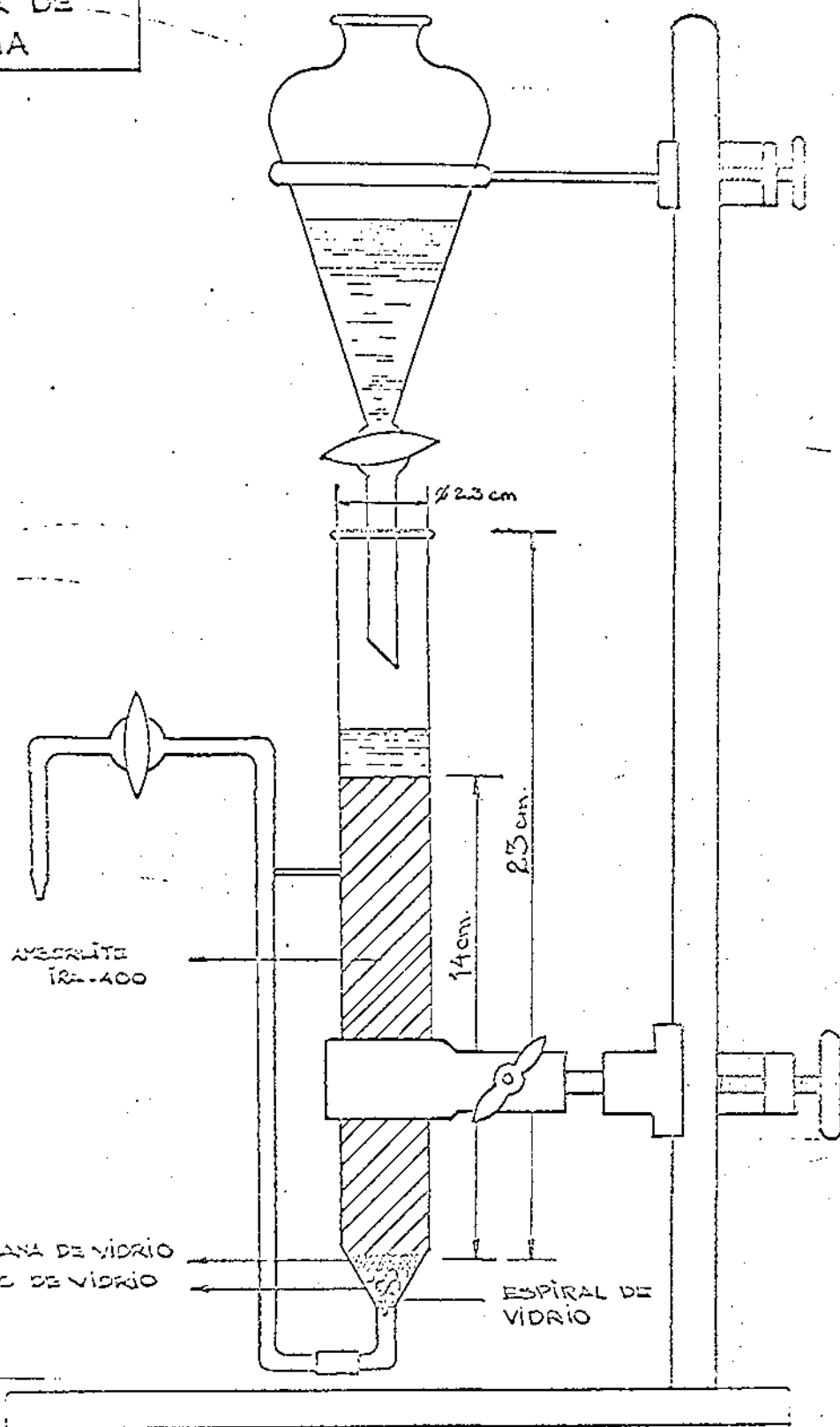
Todo va sostenido mediante agarraderas adecuadas.-

Espectrofotómetro Beckman B, cubetas de 10 mm de paso óptico.-

5.9.3 Reactivos:

- . Ácido clorhídrico, d. 1,19 p.a.
- . Ácido clorhídrico, aproximadamente 6 N (medir 507 ml de HCl p.a., d. 1,19 y llevar a 1.000 ml con agua).-
- . Ácido clorhídrico, aproximadamente 0,5 N (medir 43 ml de HCl p.a. de 1,19 y llevar a 1.000 ml con agua).-
- . Ácido nítrico, aproximadamente 0,12 N (medir 8,4 ml de HNO₃ p.a., d. 1,40 y llevar a 100 ml con agua).-
/////

ESQUEMA DE
COLUMNA



- . Acido sulfúrico, aproximadamente 18 N (medir 500 ml de H_2SO_4 d. 1,84 y llevar a 1.000 ml con agua).-
- . Resina aniónica Amberlita IRA 400.-
- . Acido perclórico d. 1,68 p.a.
- . Acido cítrico, solución acuosa 50 %.-
- . Acido asoórbico.-
- . Solución cianurada: disolver 25 g de KCN p.a. y 12,5 g de EDTA en 250 ml de amoníaco d. 0,90.-
- . Solución de pirocatecol: disolver 35 g de $HO.C_6H_4.OH$ (1,2) p.a. en 300 ml de agua. Agregar 50 ml de solución acuosa de ácido cítrico 50 %, 2 g de ácido asoórbico y 60 ml de amoníaco d. 0,90. Completar a 500 ml con agua. (Esta solución no es estable más que dos horas. Preparar justo en el momento de su empleo).-
- . Solución testigo de vanadio 100 ug V/ml: preparada a partir de Titrisol Merck 1.000 ug V/ml. Medir 50 ml y diluir a 500 ml con agua. Se verificó el título volumétricamente y gravimétricamente, confirmándose su exactitud.-

Alternativa: En un crisol de platino mezclar cuidadosamente 1,785 g de V2O5 p.a. con 12 g de Na_2CO_3 anhidro 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 1000 ml con agua. Esta solución contiene / 1.000 ug V/ml. En el momento de su empleo diluir 1:10 a fin de obtener la solución 100 ug/ml.-

////

5.9.4 Trazado de la curva de calibración

- En 5 vasos de precipitado de 100 ml colocar respectivamente 0 - 2 - 5 - 10 - 20 ml de solución testigo de vanadio 100 ug V/ml.-
- Agregar 2,5 ml de ácido perclórico d. 1,68. Colocar vidrios de reloj y gan-chitos y concentrar cuidadosamente hasta un volumen aproximado de 0,5 ml.-
- Agregar sucesivamente:

10 ml de agua destilada

25 ml de solución de ácido cítrico 50 %

250 mg de ácido ascórbico

- Trabajando en campana agregar rápidamente 10 ml de solución cianurada y hervir suavemente 1 ó 2 minutos (formación de ácido cianhídrico).-
- Dejar enfriar y transvasar a matraz de 50 ml, haciendo varios lavados con agua destilada. Enfriar y enrasar con agua.-
- Medir una alícuota de 5 ml, pasar a matríz de 25 ml y enrasar con la solución de pirocatecol. Homogeneizar y dejar en reposo durante 20 minutos.-
- ~~Pasar a~~ cubetas de 10 mm de paso óptico y leer en el espectrofotómetro la absorbancia a 800 nm con referencias al ensayo en blanco.-

5.9.5 Procedimiento:

5.9.5.1 Preparación de la columna de resina

- Dejar la resina varias horas en un vaso de precipitado cubierta con ácido nítrico 0,12 N. Luego dejarlo escurrir y lavar varias veces más con el mismo ácido.-
 - Agregar a la columna de vidrio ácido nítrico 0,12 N más ó menos hasta la mitad. Entonces ir agregando cuidadosamente la resina junto con la solución empapante.-
- ////

- . A medida que se vaya depositando, ir eliminando el exceso de ácido abriendo el robinete de salida, pero cuidando que la solución cubra siempre por lo menos 1 cm por encima del nivel superior de la resina.-
Agregar de esta manera resina hasta una altura de 14 cm.-
- . Una vez preparada la columna, hacer pasar 100 ml de ácido clorhídrico 0,5 N seguidos de 50 ml de ácido clorhídrico 6 N con un caudal de 1 a 2 ml por minuto (Nota 1).-
- . La columna está lista para ser usada.-

Regeneración de la resina:

- . Después de su empleo la resina se regenera mediante el pasaje de 100 ml de ácido nítrico 0,12 N con un caudal igual al anteriormente citado (20 gotas/minuto).-
- . La resina se conserva cubierta con ácido nítrico 0,12 N. En caso de notarse burbujas de aire en el interior de la columna, "purgarla" mediante el pasaje de la solución de ácido nítrico en contra corriente.-

Nota:

- 1) En nuestro ensayo 15 gotas corresponden aproximadamente a 1 ml, por lo que se reguló a razón de 20 gotas/minuto.-
Las soluciones de ácido clorhídrico se colocan en el embudo separador al que se le regula el goteo coincidentemente con el de salida. De ese modo se logra un nivel constante de líquido sobre la resina, sin que sean necesarios agregados parciales.-

5.9.5.2 Ataque de la muestra

- . Pesar 2,000 g de concentrado de uranio y colocarlos en vaso de precipitado de 250 ml.-
- . Agregar 1 ml de ácido sulfúrico 18 N + 50 ml de ácido clorhídrico d.l.19.-
- . Calentar cuidadosamente y finalmente hasta abundantes humos blancos. No / calcinar.-
- . Luego enfriar, retomar con 25 ml de ácido clorhídrico 6 N, agregados con pipeta a fin de lavar bien las paredes del vaso y vidrio de reloj.-
- . Calentar suavemente hasta disolución.-
- . Filtrar por papel de filtro de filtración media de 7 cm ϕ , recibiendo en vaso de precipitado de 100 ml. Con pipeta de 5 ml lavar 4 veces con ácido clorhídrico 6 N. De este modo queda lista la solución para ser pasada por la columna de resina.-

5.9.5.3 Separación del uranio

- . Pasar la solución preparada según 5.2 a través de la resina acondicionada según 5.1 Mantener un caudal de alrededor de 1,5 ml/minuto.-
- . Recibir en vaso de precipitado de 400 ml.-
- . Una vez que ha pasado toda la muestra, lavar 3 veces el vaso original con porciones de 5 ml de HCl 6 N, los que son pasados por la columna.-
- . Lavar la ampolla con 3 porciones de 5 ml de HCl 6 N y finalmente dejar pasar 2 veces 50 ml de HCl 6 N. En todas estas operaciones de lavado debe cuidarse que no se desagote la columna (nivel del líquido 1 cm por encima de la resina).-

5.9.5.4 Colorimetría:

- Colocar el vaso de 400 ml conteniendo la solución y los lavados sobre la plancha calefactora.-
- Evaporar suavemente hasta reducir el volumen a aproximadamente 30 ml. En tonces pasar esta solución a un vaso de 100 ml.-
- Agregar 2,5 ml de ácido perclórico d. 1,68.-
- Colocar vidrio de reloj con ganchitos. Concentrar cuidadosamente hasta un volumen de aproximadamente 0,5 ml.-
- Agregar sucesivamente:
 - 10 ml de agua destilada
 - 25 ml de solución ácido cítrico 50 %
 - 250 mg de ácido ascórbico
- Trabajando en campana agregar rápidamente 10 ml de solución cianurada y hervir suavemente 1 ó 2 minutos (formación de ácido cianhídrico).-
- Dejar enfriar y transvasar a matríz de 50 ml, haciendo varios lavados con agua destilada. Enfriar y enrasar con agua.-
- Medir una alícuota de 5 ml, pasar a matraz de 25 ml y enrasar con la solución de pirocatecol. Homogeneizar y dejar en reposo 20 minutos.-
- Pasar a cubetas de 10 mm de paso óptico y leer en el espectrofotómetro la absorbancia a 800 nm con referencia al ensayo en blanco.-

////

5.9.6 Cálculos:

$$V \% = ug \times 0,005$$

donde:

ug = microgramos de V presentes deducidos de la curva de calibración.-

5.10 Zirconio

El concentrado producido en Córdoba contiene porcentajes de Zr inferiores a 0,02 (Nota 1). Lo determinamos espectrofotométricamente con alizarina (Nota 2).-

5.10.1 Principio:

Ataque sulfúrico de la muestra. Precipitación del Zr con cupferrón. Extracción de los cupferratos con cloroformo. Formación del complejo Zr-Alizarina. Espectrofotometría.-

Notas:

- 1) El concentrado producido en Malargüe contiene habitualmente 0,10 a 0,20 % de Zr.-
- 2) Como alternativa, para casos como el concentrado de Malargüe, puede emplearse también el método gravimétrico. (Ver "Experiencias sobre la determinación de Zr en concentrados de uranio" - Lorenzatto R. y Serricchio J.A. - Informe MP/E/In - 068; año 1969).-

5.10.2 Reactivos:

- . Acido sulfúrico conc.
- . " " 1:1
- . " " 2:98
- . " " 1:7 (20 ml 1:1 + 6 ml agua)
- . Acido fluorhídrico 38-40 %
- . Piro sulfato de potasio
- . Permanganato de potasio 2 %
- . Cupferrón. Solución acuosa 6 %
- . Cloroformo
- . Acido nítrico conc.
- . Acido perclórico 70 %
- . Acido clorhídrico 1:5
- . " " 1,2 N (aprox. 10:90)
- . " " 0,5 N
- . Acido tioglicólico. Solución acuosa 10 %
- . Alizarín sulfonato de sodio. Solución acuosa 0,15 %
- . Solución testigo de Zr 100 ug/ml:

Disolver 0,3533 g de oxicloruro de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) en HCl 1:5 ; es aconsejable usar HCl de la mayor pureza) y llevar a 1 litro con el mismo ácido. 1 ml = 100 ug Zr

Comprobación gravimétrica del título:

Medir por duplicado 100 ml. Precipitar con amoníaco hasta viraje del rojo de metilo. Filtrar por S-S 589 blanco, lavar con solución 2 % de cloruro de amonio y calcinar en platino a 1.100°C. Enfriar y pesar.-

$$Zr = ZrO_2 \times 0,7403$$

- . Solución testigo de Zr 5 ug/ml:

Medir 5 ml de la solución testigo 100 ug/ml y pasar a un matraz de 100 ml. Agregar 36,5 ml de HCl 1N y completar a / 100 con agua. Esta solución contiene 5 ug/ml de Zr y una acidez aproximada a 0,5 N.-

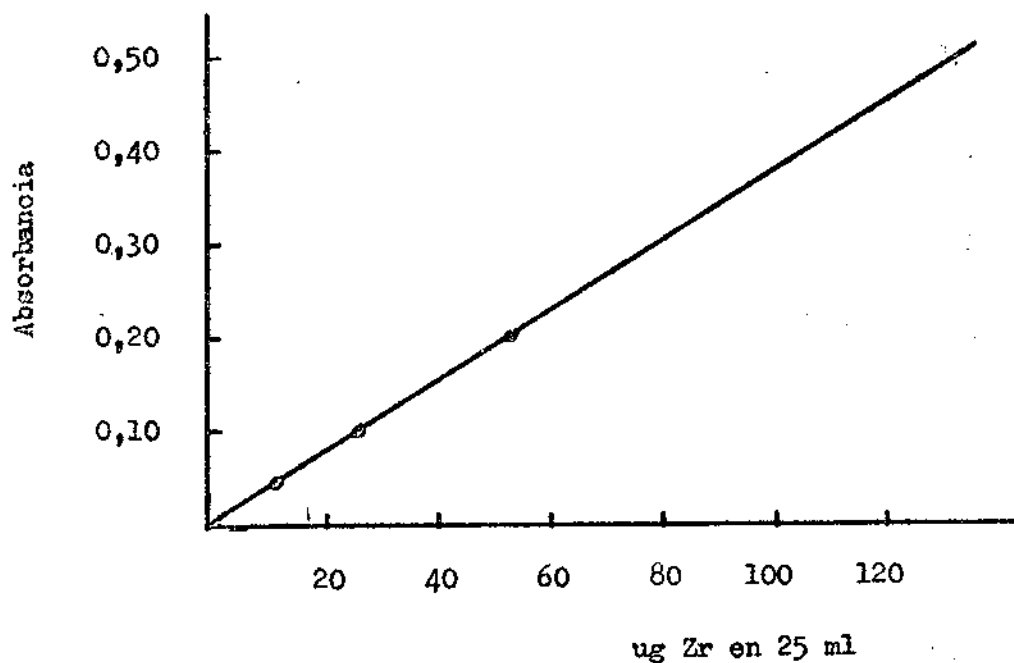
5.10.3 Trazado de la curva de calibración:

- En 5 matraces de 25 ml colocar: 0 - 2 - 5 - 10 - 20 ml de solución testigo de Zr ug/ml
- Agregar 0,25 ml de solución 10 % de ácido tioglicólico (I).-
- Agregar 2,5 ml de solución 0,15 de Alizarín sulfonato de sodio.-
- Enrasar con HCl 0,5 N en 25 ml.-
- Colocar los matraces en un baño maría hirviente durante 3 minutos. Luego enfriar a temperatura ambiente.-
- Medir las absorbancias a 520 nm en cubetas de 20 mm.-

Resultados logrados:

1 ml sol. testigo Zr = 5,35 ug Zr

<u>ml sol. testigo</u>	<u>ug Zr</u>	<u>Absorbancia</u>
0	0	0,00
2	10,70	0,04
5	26,75	0,095
10	53,50	0,215
20	107,00	0,47



5.10.4 Procedimiento:

- . Pesar 10 g de muestra y colocarla en vaso de 400 ml
- . Agregar 75 ml de H_2SO_4 1:1 más 75 ml de agua y calentar hasta disolución
- . Filtrar por papel de filtro S-S 589 blanco de 7 cm ϕ , lavando con un poco de H_2SO_4 2:98 y finalmente con abundante agua caliente.-
- . Calcinar el insoluble en crisol de platino.-
- . Eliminar trazas de SiO_2 con HF de la manera usual.
- . Fundir con 1 g de piro sulfato de potasio. Enfriar y lixiviar con 5 ml de H_2SO_4 1:1 calentando ligeramente. Pasar al vaso original lavando bien con agua.-
- . Concentrar, si es necesario, a 200 ml.-
- . Enfriar en baño de hielo.-
- . Agregar 20 a 30 mg de Fe (En nuestro caso lo hicimos mediante 5 ml de solución 0,1 N de Sulfato ferroso amónico.-
- . Oxidar con $KMnO_4$ 2% hasta color rosado permanente.-
- . Pasar a embudo separador.-
- . Agregar, agitando, solución 6 % de cupferrón, previamente enfriada en baño de hielo, hasta precipitación completa.-
- . Extraer los cupferratos formados con fracciones sucesivas de 10 ml de cloroformo, hasta obtención de una fase orgánica incolora (nosotros realizamos 5 extracciones).-
- ~~. Reunir estos extractos en otro embudo separador y lavarlos 2 veces seguidas con fracciones de 5 ml de H_2SO_4 1:7.-~~
- . Pasar los extractos clorofórmicos lavados a un matraz de 100 ml enrasando con cloroformo.-
- . Medir exactamente 20 ml del extracto clorofórmico en un vaso de 100 ml. Agregar 15 ml de HNO_3 concentrado y evaporar hasta 26 3 ml.-

////

- . Enfriar, retomar con 10 ml de HNO_3 concentrado y llevar casi a sequedad.
- . Enfriar, agregar 10 ml de HNO_3 cono. más 5 ml de HClO_4 y llevar a humos reduciendo el volumen a 2 ó 3 ml .-
- . Disolver, calentando, con 25 ml de HCl 1,2 N. Si la disolución es completa, pasar a un matraz de 50 y, una vez frío, enrasar con agua. Si la disolución no es perfecta operar así:

- Agregar 2 a 3 ml de H_2SO_4 cono. más 5 ml de HClO_4 .
Llevar a seco (eliminación de H_2SO_4)

- Retomar con 25 ml de HCl 1,2 N caliente. Pasar a matraz de 50 y enrasar con agua.-

- . De esta manera el Zr presente en 2 g de muestra (dado que se tomaron 20 ml de los extractos llevados a 100 ml) se encuentran en el matraz de 50 en / un medio aproximadamente 0,5 N.-
- . Tomar 2 alícuotas: 10 y 20 ml y repetir las operaciones señaladas para "Construcción de la Curva de Calibración",.-

5.10.5 Cálculos:

Alícuota final 10 ml	:	Zr %	:	ug	x	0,00025
" " 20 "	:	Zr %	:	ug	x	0,000125

donde:

ug = microgramos de Zr presentes deducidos de la curva de calibración.-

5.11 Fluor

Habitualmente los concentrados producidos por P.R.U. tienen concentraciones de F inferiores a 0,005 %.-

Se lo determina espectrofotométricamente con alizarina-complexona-cerio (III).-

5.11.1 Principio:

Separación del F destilándolo en medio sulfúrico con corriente de vapor.-

Trabajando a pH 4 el complejo rojo formado mediante una sal de / cerio (III) y la alizarina complexona, vira al azul en presencia de iones fluoruro. Determinación de la absorbancia a 610 nm.-

5.11.2 Aparatos:

Está construido totalmente en vidrio. Consta de un balón de 2 / litros A en el cual, junto con algunas perlititas de vidrio y de piedra pómez, se coloca el agua que al hervir producirá la corriente de vapor.-

La calefacción se realiza mediante una manta eléctrica. Está unido mediante el conjunto B a otro balón más chico C, de 300 ml aproximadamente de capacidad, que posee un termómetro que se introduce lateralmente.-

Este balón C también es calentado por una manta eléctrica regulable.-

Finalmente tenemos un refrigerante D en el que se condensa la solución que se recibe en un vaso. (Ver gráficos en la página siguiente).-

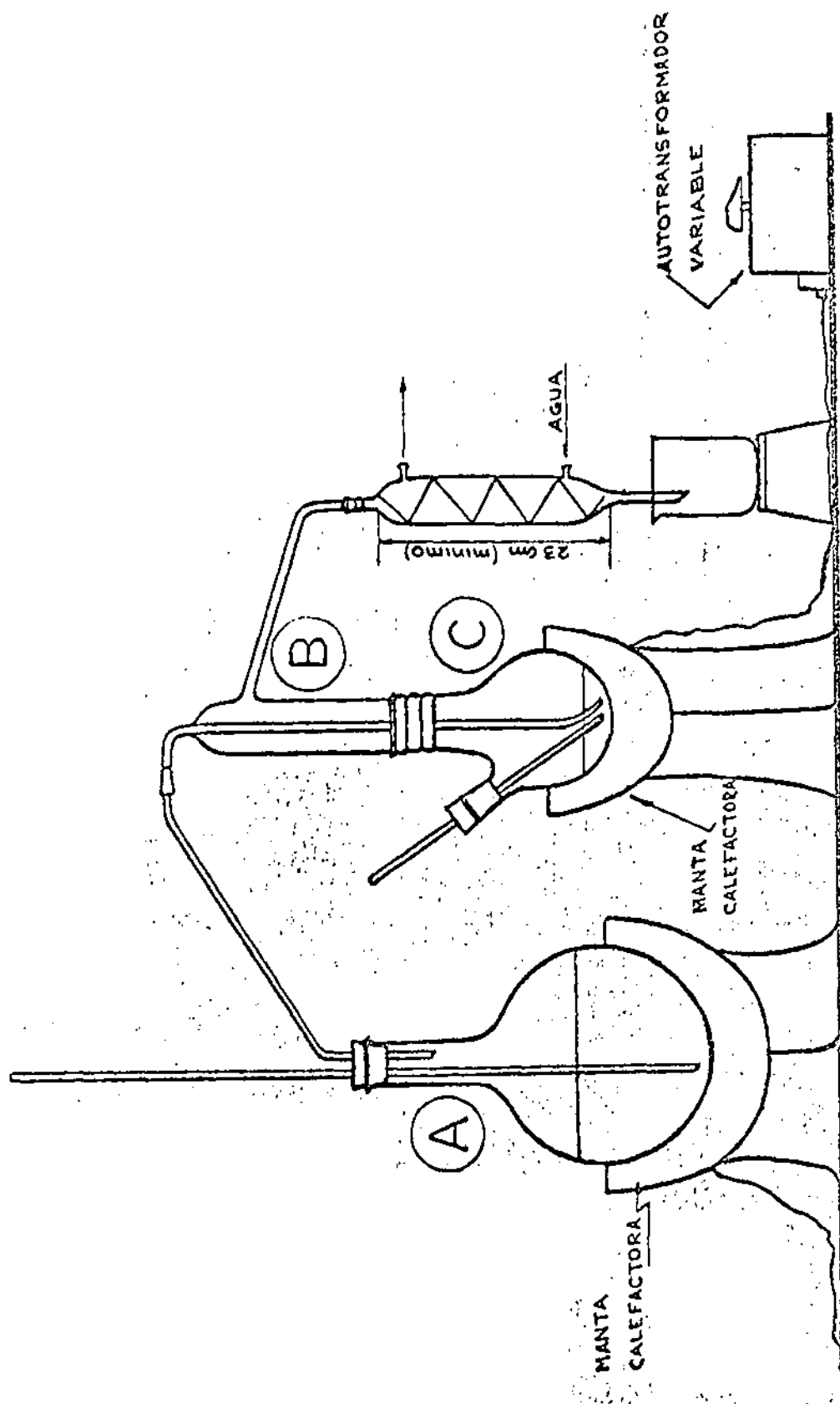
Observación:

Las partes de A y B que en el gráfico se ven punteadas corresponden a las que fueron envueltas con hilo de amianto. Con ello logramos mayor velocidad y constancia en la destilación.-

5.11.3 Reactivos:

- . Acido sulfúrico concentrado (d. 1,84)
- . Acido perclórico (d. 1,67)

////*



• Sílice pura en polvo:

Se lavó 3 veces con HCl 1:1 a ebullición, 2 veces con H₂SO₄ 1:1 también caliente y finalmente con agua hasta pH 7. Se calcinó en platino a 900°C y se envasó.-

• Solución testigo de fluoruro (F : 1 mg/ml)

Pesar 2,210 g de NaF p.a calcinado previamente a 700 - 800 °C durante 1 hora y disolver en agua bidestilada, llevando a 1 litro en matraz. Homogeneizar y envasar en botella de plástico.-

• Solución testigo de fluoruro (F : 50 ug/ml)

Medir 50 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua bidestilada en matraz. Homogeneizar y envasar en botella de plástico.-

• Solución Buffer pH 4

Pesar 60 g de Acetato de sodio p.a. y disolverlos con 115 ml de ácido acético glacial en matraz aforado de 1 litro. Enrasar con agua bidestilada.-

• Acetona p.a.

• Acido perclórico, solución 0,02 N:

Medir 1,80 ml de HClO₄ (d. 1,67) y llevar a 1 litro con agua bidestilada.-

• Hidróxido de sodio, solución 0,02 N:

Pesar 8 g de NaOH p.a., disolverlos y llevar a 1 litro con agua bidestilada.-

• Fenolftaleína, solución alcohólica al 1 %.-

• Xilenol Orange, solución 0,5 g/litro

Disolver 50 mg del reactivo en una mezcla de 50 ml de alcohol 96° y 50 ml de agua (puede comprobarse que el xilenol orange no se solubiliza en el alcohol puro. Recién al diluirlo / se logra la disolución).-

• EDTA, solución 0,01 M:

Disolver 3,7224 g del reactivo (en nuestro caso empleamos el producto Merck) en agua bidestilada y enrasar a 1.000 ml. Envasar en recipiente de plástico.-

• Nitrato ceroso, solución 0,02 M:

Pesar 8,685 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Disolver en agua y llevar a 1 litro. Es conveniente el agregado, previo al enrase, de 2 ml de HNO_3 p.a. (d.: 1,87). Filtrar y enrasar en recipiente de vidrio.-

Esta solución debe titularse. Para ello se procede así:

Medir (triplicado) 20 ml y colocarlos en vasos de precipitado de 250 ml.-
Agregar 80 ml de agua.-

Adicionar, poco a poco, Hexametilentetramina (Urotropina) con el objeto de llevar a pH 6 aproximadamente. En nuestro caso ello se logró fácilmente luego de agregar 3 ó 4 "puntas de espátula" del reactivo.-

Entonces se adiciona 1 ml de solución de Xilenol Orange y se titula con la solución 0,01 M de EDTA hasta viraje del violeta al amarillo neto (se logra un punto final excelente).-

En nuestro caso obtuvimos como resultado: 0,020 M.-

• Nitrato ceroso, solución 0,001 M (10^{-3} M):

Medir exactamente 50 ml de la solución 0,02 M (o el volumen equivalente si su título es diferente), agregar 0,2 ml de HNO_3 p.a. (d. 1,87) y 0,1 g de Clorhidrato de hidroxilamina p.a., en un matraz aforado de 1 litro. Enrasar con agua bidestilada. Homogeneizar y filtrar en el recipiente de envase.-

• Alizarina complexona, solución 0,001 M (10^{-3} M):

Pesar 0,3850 g de alizarina complexona (ácido 3 aminometilalizarín-N.N-diacético).-

Agregar alrededor de 50 ml de agua y disolver con la mínima cantidad medida de amoníaco concentrado.

///////

Agregar la misma cantidad medida de ácido acético, enrasar a 1 litro con agua bidestilada, homogeneizar y guardar en frasco color caramelo.-

Si se observa que al tiempo de preparada se forma un precipitado gelatinoso, filtrar y envasar nuevamente.-

• Reactivo colorimétrico:

Debe ser preparado momento antes de su empleo.-

La cantidad requerida para cada determinación es de 25 ml compuestos por:

2 ml de solución buffer pH4

5 ml de solución nitrato ceroso 10^{-3} M

10 ml de acetona

5 ml de alizarina complexona 10^{-3} M

Completar a 25 con agua bidestilada.-

5.11.4 Trazado de la curva de calibración:

En 6 matraces de 50 ml medir exactamente 0,0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,7 y 0,8 ml de solución patrón de F conteniendo 50 ug/ml.-

Agregar respectivamente:

20 - 19,8 - 19,6 - 19,4 - 19,3 - 19,2 ml de agua bidestilada.-

A cada uno agregar:

• 1 gota de fenolftaleína.-

• Agregar gota a gota solución de NaOH 0,02 N hasta coloración rosada.-

• También gota a gota solución de HClO4 0,02 N hasta decoloración.-

• Exactamente 25 ml del reactivo colorimétrico y enrasar con agua bidestilada.

Dejar en reposo 20 minutos y leer a 617 nm en cubetas de 1 cm de paso óptico.-

///////

Ejemplo de la curva obtenida:

<u>ml sol. patrón</u>	<u>ug F presentes</u>	<u>Absorbancias</u>
0,2	10	0,13
0,4	20	0,26
0,6	30	0,39
0,7	35	0,44
0,8	40	0,48
1,0	50	0,515

5.11.5 Procedimiento:

- En el balón A colocar aproximadamente 1.300 ml de agua destilada. Agregar algunas perlititas de vidrio y trozos de piedra pómez.-
- Introducir en el balón C 50 ml de una mezcla compuesta por 20 ml de agua + 30 ml de H_2SO_4 d: 1,84 (enfriar previamente).-
- Agregar la muestra en cantidad tal que no haya presentes más de 1.000 ug de F (nosotros hemos trabajado sin ningún inconveniente aún con 8 g de / concentrado de uranio).-

Si se pesan cantidades superiores a 5 g es conveniente agitar bien de manera que toda la muestra sea humedecida por la solución ácida. De no ser así se corre el riesgo de que al comenzar la ebullición pueda arrastrarse sustancia por la corriente de vapor.-

- Agregar la sílice pura. Nosotros empleamos estas cantidades:

con 2 g de muestra	:	aproximadamente 200 mg
" 4 " " "	:	" 400 "
" 8 " " "	:	" 800 "

//////

- . Conectar bien todo el equipo y comenzar el calentamiento de los balones A y C, mediante las mantas calefactoras (la que corresponda al balón C / posee un regulador de temperatura).-
- . El destilado debe recibirse en un vaso de ppdo. de 600 ml al que se le ha hecho una marca en los 400 ml.-
- . Aumentar gradualmente la temperatura en el balón C hasta lograr 145°C. Dentro de lo posible, tratar que ello sea coincidente con la iniciación de la generación del vapor de agua.-
- . Mantener la temperatura entre 143 y 147° C durante toda la operación de destilación. (Ello se logra fácilmente con el regulador de la manta calefactora del balón C).-
- . Destilar entre 350 y 400 ml (alrededor de 60 minutos).-
- . Pasar el destilado a un matraz de 500 ml. Enrasar con agua bidestilada, homogeneizar y envasar en recipiente de plástico. (Esto se hace cuando se tiene un programa de trabajo que incluye varias determinaciones).-
- . Medir exactamente una alícuota de 20 ml y pasarla a un matraz de 50 ml.-
- . Realizar la colorimetría continuando con los pasos señalados en 5.11.4.-

Nota: Para el caso en que se trabaje en medio HClO₄ las condiciones de trabajo son idénticas, salvo que la temperatura debe mantenerse a 135°C.-

5.11.6 Cálculos:

$$F \% = ug \times 0,0005$$

donde:

ug = microgramos de F presentes deducidos de la curva de calibración.-

5.12 Carbonatos

Los concentrados producidos en Córdoba contienen porcentajes de CO_3 que oscilan entre 0,30 y 0,50.-

5.12.1 Principio:

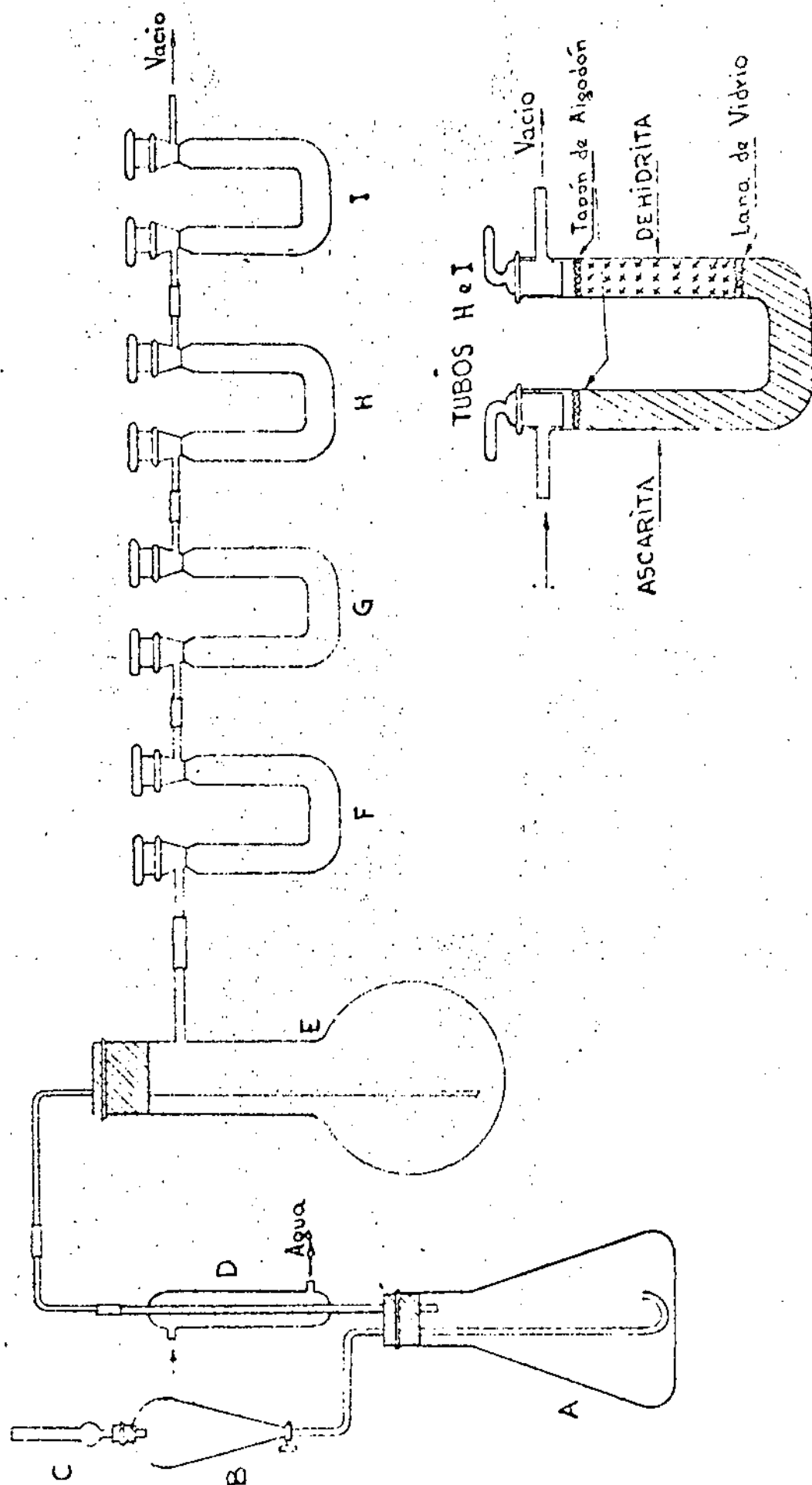
Liberación del CO_2 de los carbonatos presentes mediante ataque con ácido clorhídrico.-

El CO_2 , luego de secado, es absorbido en un tubo conteniendo / Azúcarita. El aumento de peso de este tubo determina el CO_2 liberado.-

5.12.2 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 través 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 CO_2 .-
- C - Tubo de vidrio, lleno con cal sodada, que se encuentra entre capas de algodón, tiene por objeto fijar el posible CO_2 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 H_2SO_4 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 satu-



rada 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 Anhídrona (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 partes, 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.-

5.12.3 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 / que 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 esta 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 o que la ascarita o dehidrita del primer tubo, están saturadas.-

Blanco:

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

5.12.4 Cálculo:

$$\text{CO}_3 \% : (A + B - C) \times 13,636$$

donde:

A : Aumento de peso obtenido en el tubo H, expresado en g

B : " " " " " " " I, " " "

C : " " " " " " los tubos H e I, expresado en g,
durante el ensayo en blanco.-

Nota: $\frac{\text{CO}_3}{\text{CO}_2} = 1,3636$

5.13 Uranio Insoluble en Acido Nítrico

Los concentrados producidos en P.R.U. contienen habitualmente concentraciones de U insoluble en ácido nítrico inferiores a 0,1 %.-

5.13.1 Principio:

La muestra es digerida a 95 - 100° C con ácido nítrico 10 M durante 1 hora. El residuo se filtra y lava con ácido nítrico 1 M hasta reacción negativa de uranio. El residuo es entonces calcinado a 850°C. El uranio contenido es determinado espectrofotométricamente con dibenzoilmetano.-

5.13.2 Aparatos:

- Erlenmeyer de 500 ml con refrigerante a reflujo unidos mediante junta esmerilada standard.-
- Agitador magnético con calefactor.-

5.13.3 Reactivos:

- 1) Solución de ácido nítrico (aproximadamente 100 M): diluir 625 ml de ácido nítrico (d. 1,40) p.a. a 1000 ml con agua.-
- 2) Solución saturada de cloruro de sodio
- 3) Solución de ácido nítrico (aprox. 1 M): diluir 100 ml de solución de ácido nítrico (aprox. 10 M) a 1000 ml con agua.-
- 4) Solución de hidróxido de sodio (aprox. 10 % p/v): disolver 10 g, 1 g de hidróxido de sodio p.a. en agua y diluir a 100 ml.-

////

5.13.4 Procedimiento:

- Pesar 5,00 g de muestra y transferir cuidadosamente al erlenmeyer de 500 ml (evitar que queden partículas en las paredes).-
- Agregar 95 ml de ácido nítrico 10 M y luego 5 ml de agua lavando las paredes del erlenmeyer.-
- Introducir la barra magnética y colocar el condensador. Instalar sobre el agitador magnético e iniciar la agitación.-
- Calentar hasta 95 - 100° y mantener en digestión durante 1 hora.-
- Una vez finalizada la operación enfriar y filtrar a través de papel de filtro SS 589 banda azul ó similar con pulpa de papel.-
- Lavar el residuo con ácido nítrico 1 M hasta reacción negativa de uranio (comprobar mediante reacción colorimétrica con H_2O_2 + NaOH). Finalmente lavar a 6 3 veces con agua.-
- Retirar el papel de filtro, pasarlo a un crisol de porcelana y calcinar a 850°C.-
- Disolver el U_3O_8 presente con 7 ml de ácido nítrico 9 M, calentando suavemente, sin que hierva. Enfriar.-
- Pasar cuidadosamente a una probeta de 50 ml c/tapa.-
- Agregar 3 ml de solución saturada de nitrato de sodio + 10 ml de "Solución Extractante" (ver 2.2.1). Tapar y agitar vigorosamente durante no menos de 2 minutos.-
- Dejar en reposo durante 15 minutos.-
- Continuar como se señala en 2.2.3 - c

5.13.5 Cálculos:

U insoluble en ácido nítrico % : ug x 0,0008

donde:

ug : microgramos de U₃O₈ presentes deducidos de la curva de calibración.-

* * *