

03.64.20

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1964

DETERMINACION DE URANIO CONTENIDO EN SOLUCIONES DE FOSFATO
TRIBUTILICO EN QUEROSENE

Ismael Merlo

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA
ORIENTACION ANALITICA

-1964-



AGRADECIMIENTOS

Expreso mi profundo agradecimiento al Doctor Jorge Hugo Capaccioli, docente de la Universidad de Buenos Aires ; asesor de Química Analítica de la Gerencia de Materias Primas de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por ser el inspirador de este trabajo del cual ha sido infatigable asesor.

De igual forma deseo agradecer a los Doctores Antonio Armando Suñer y Edmundo Guillermo Macchiaverna, Jefes del Servicio de Hidrometalurgia y de la División Estudios Básicos de la Gerencia de Materias Primas, respectivamente, de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haber brindado su experiencia y colaboración más amplia a lo largo de todo este trabajo.

Asimismo deseo agradecer a las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyos laboratorios se realizó esta tesis, así como también a todos aquellos compañeros de labor, cuya colaboración hizo posible la ejecución de la misma.

INDICE GENERAL

	Página
AGRADECIMIENTOS	I
INDICE GENERAL	II
INDICE DE TABLAS	II
INDICE DE FIGURAS	V

INTRODUCCION

I-1 Importancia del uranio en la tecnología nuclear. .	1
I-2 Obtención de uranio de pureza nuclear por extracción con fosfato tributílico (TBP)	3
I-3 Métodos de control existentes para los procesos de purificación de uranio con TBP	7
I-4 Método de control estudiado para los procesos de purificación de uranio con TBP.	9
I-5 Antecedentes sobre espectrofotometría diferencial	12

- II - PARTE EXPERIMENTAL

II-1 Instrumental y reactivos	24
II-2 Selección del extractante.	25
II-3 Extracción de posibles interferencias.	27
II-4 Establecimiento de las condiciones de trabajo. . .	33
II-5 Trazado de las curvas de calibración para altas concentraciones.	38
II-6 Estudio de posibles interferencias para altas concentraciones.	41
II-7 Análisis de muestras con altas concentraciones de uranio y comparación de los resultados obtenidos por otros métodos.	42
II-8 Trazado de las curvas de calibración para bajas concentraciones.	44
II-9 Estudio de posibles interferencias para bajas concentraciones	46
II-10 Análisis de muestras con bajas concentraciones de uranio y comparación de los resultados con los obtenidos por otros métodos.	48

	Página
<u>- III - CONCLUSIONES</u>	50

- IV - APENDICE

Métodos Analíticos usados

1 - Determinación alcalimétrica de TBP.	63
2 - Determinación de acidez libre en presencia del ión uranilo hidrolizable.	63
3 - Determinación de uranio en soluciones de TBP.	64
4 - Determinación de TBP en soluciones acuosas.	68

<u>- V - BIBLIOGRAFIA</u>	70
-------------------------------------	----

INDICE DE TABLAS

	Página
I - Comparación de los distintos métodos espectrofotométricos.	21
II - Extracción con solución de sulfato de amonio.	26
III - Extracción de ácido nítrico contenido en solución de TBP al 30%, con solución de sulfato de amonio	28
IV - Extracción del uranio y ácido nítrico contenidos en solución de TBP al 30% con solución de sulfato de amonio	29
V - Extracción simultánea de uranio, ácido nítrico y nitrato desde el TBP con solución de sulfato de amonio	30
VI - Elementos extraídos de solución de TBP al 30% saturada con solución de nitrato de uranio impuro.	31
VII - Concentraciones calculadas para algunos elementos en TBP al 30%.	31
VIII - Influencia de la concentración de ácido nítrico sobre la absorbancia de soluciones de nitrato de uranio-sulfato de amonio	34
IX - Absorbancias medidas a 410 mμ contra un patrón sin ácido nítrico	35
X - Absorbancia de los patrones medidos a 410 mμ contra una referencia sin ácido nítrico.	35
XI - Absorbancia de un patrón con ácido nítrico 0,2M inicial respecto de otro sin él.	36
XII - Estudio de interferencias para altas absorbancias	41
XIII - Análisis comparativo de muestras de TBP al 30% con uranio por espectrofotometría diferencial y volumetría	43
XIV - Interferencias para bajas concentraciones	46
XV - Análisis de muestras sintéticas de TBP al 30% con bajas concentraciones de uranio	48

INDICE DE FIGURAS

	Página
<u>En el texto</u>	
1 - Cubeta con solución para el caso general de absorción .	12
2 - Cubeta con solvente para el caso de una medición espectrofotométrica directa.	12
3 - Cubeta con solución para el caso de una medición espectrofotométrica directa.	13
4 - Cubeta con solución para el caso de una medición espectrofotométrica diferencial.	14
5 - Cubeta con solución de concentración desconocida para el caso de una medición espectrofotométrica diferencial	14
6 - Comparación gráfica de los 4 métodos espectrofotométricos existentes.	16
7 - Ganancia teórica en precisión	22
 <u>Apéndices</u>	
8 - Curvas de calibración I y II para altas concentraciones	53-54
9 - Curvas de calibración III y IV para altas concentraciones	55-56
10 - Curvas de calibración V y VI para altas concentraciones	57-58
11 - Curvas de calibración VII y VIII para bajas concentraciones	59-60
12 - Curvas de calibración IX, X y XI para bajas concentraciones	61-62
13 - Valores del factor oxidimétrico para solución 0,027N de dicromato de potasio en función del volumen gastado de dicha solución.	65
14 - Valores del factor oxidimétrico para solución de dicromato de potasio 0,05N en función del volumen gastado de la misma.	66
15 - Valores del factor oxidimétrico para solución de dicromato de potasio 0,1N en función del volumen gastado de la misma.	67
16 - Curva de calibración para la determinación de TBP por absorción en el infrarrojo:	69

I - INTRODUCCION

I-1 Importancia del uranio en la tecnología nuclear.

La importancia del uranio ha sufrido un gran cambio con motivo del advenimiento de la tecnología nuclear. Efectivamente, en los últimos veinte años ha pasado de la situación de ser un elemento apenas conocido, con escasas aplicaciones científicas o industriales a uno de los elementos metálicos de más importancia en las ciencias, industria y política del mundo actual.

Este cambio se produjo cuando, al estudiar la fisión del uranio se encontró que éste (más precisamente el U^{235}) producía al ser fisiónado por un neutrón, más de doscientos MeV por átomo fisiónado, es decir: 10^7 Kwhora/Kg U^{235} .

El equipo en el cual la tecnología ha conseguido aprovechar en forma práctica esta energía es el reactor nuclear.

Si bien en la actualidad no se puede saber de manera indubitable cual es la forma química más conveniente que debe tener el uranio que se usa en el reactor, la misma puede ser metal o dióxido (UO_2) y que además debe tener una pureza suficiente como para que los neutrones producidos por la fisión de un átomo de uranio sean absorbidos en su mayoría por nuevos átomos del mismo elemento y no por los de las impurezas presentes. Dicho en otras palabras, su pureza debe ser suficiente como para no cortar la reacción en cadena de la fisión dentro del reactor nuclear, es decir, debe tener "pureza nuclear".

La pureza nuclear es, pues, la calidad que debe tener el uranio que se emplea como combustible en el reactor. Lógicamente no es una calidad fija, pues depende del tipo de reactor en el cual se "quema" el uranio. Es decir, según sea el diseño del reactor se podrá permitir que una fracción mayor o menor de los neutrones sea

absorbida, no por el uranio para provocar fisiones, sino por las impurezas que lo acompañan y que no han eliminadas en el proceso de elaboración del combustible. Esta "pureza nuclear" expresada en términos químicos es muy elevada y se cuantifica en magnitudes del orden de ppm.

Los distintos elementos químicos absorben con diferente intensidad a los neutrones térmicos. Esta diferente capacidad de absorción, medida por su sección eficaz, hace que los elementos químicos sean diferentemente nocivos si acompañan al uranio y justamente en la cantidad que indica su sección eficaz. Es decir que el uranio procesado con la planta química será tanto más apto cuanto menor cantidad tenga de un elemento dado y a su vez cuando este elemento tenga menor sección eficaz.

La industria que procesa los minerales que contienen uranio, hasta obtenerlo de pureza nuclear, es muy moderna y emplea técnicas hidro metalúrgicas muy avanzadas.

Debido a que no es común hallar yacimientos de uranio de ley elevada, se procesan menas uraníferas de hasta 0,05% en U_3O_8 . El mineral se lixivía generalmente con ácido sulfúrico y luego se extrae el uranio disuelto con un solvente aminado (aminas alifáticas de alto peso molecular; actualmente se emplean aminas terciarias). El uranio que pasa a la fase orgánica, se retroextrae, por ejemplo, con una solución acuosa de carbonato de sodio, el uranio pasa a la fase acuosa donde queda disuelto como anión complejo $[UO_3(CO_3)_3]^{-4}$.

Una posterior acidificación de esta solución, hace precipitar el uranio como diuranato de sodio. El que se filtra y secado es un producto amarillo conocido en el comercio como "yellow cake". Este último es el producto intermedio en la fabricación de uranio nuclear y es de amplia comercialización en el mundo actual (se producen en el mundo aproximadamente 30.000 toneladas por año). Contiene del orden de 75% de U_3O_8 y diferentes impurezas, los límites superiores de éstas están fijados por especificaciones.

I-2 Obtención de uranio de pureza nuclear por extracción con fosfato tributílico (TBP).

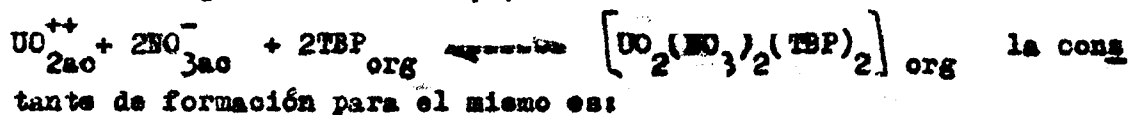
Los concentrados de uranio, obtenidos como diuranato de sodio o amonio, son productos con un contenido de impurezas demasiado alto para obtener a partir de ellos los combustibles nucleares. Para conseguir productos de pureza nuclear se disuelven dichos concentrados en ácido nítrico, extrayendo el uranio selectivamente con una solución de TBP en un diluyente inerte, en procesos en contracorriente. El diluyente generalmente usado es el querosene, que disminuye la densidad del TBP puro, aproximadamente igual a 1, permitiendo una mejor separación de las fases.

La solución de TBP cargada con uranio y con bajo contenido de impurezas, se lava con agua destilada o con solución de nitrato de uranilo puro para eliminar dichas impurezas y se retroextrae el uranio de la misma, en contracorriente, con agua destilada. El nitrato de uranilo contenido en la fase acuosa final es de alta pureza. De él se precipita el uranio con amoníaco en forma de diuranato de amonio.

Por descomposición térmica del diuranato de amonio, a temperatura controlada, se obtiene el trióxido de uranio (UO_3). Reduciendo a éste se llega al dióxido (UO_2), uno de los combustibles para reactores.

También se puede obtener uranio metálico por fluoración del UO_2 y posterior magnesio o calcio-termia.

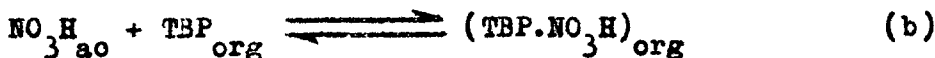
El proceso de purificación de uranio por extracción con TBP se basa en la siguiente reacción(1):



$$K = \frac{[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_{org}}{[UO_2^{++}]_{ac} [NO_3^-]_{ac}^2 [TBP]_{org}^2} \quad (a)$$

El valor promedio para K es 7,70 a distintas concentraciones iniciales de ácido nítrico.

El TBP compleja también al ácido nítrico de acuerdo con la reacción (1):



Siendo para la misma:

$$K = \frac{[TBP \cdot NO_3H]_{org}}{[NO_3H]_{ao} [TBP]_{org}} = 0,2 \quad (c)$$

De acuerdo con las ecuaciones (a) y (c) se deduce que al extraer el ión uranilo desde la solución acuosa nítrica con TBP, este se carga principalmente con uranio y en mucho menor proporción con ácido nítrico.

Para una solución de TBP al 30% (V/V) en querosene ($\approx 1,1$ M) la mayor concentración de uranio a que puede llegarse, considerando un 85% de saturación, es de ≈ 130 gU/l.

La contracción de ácido nítrico es inversa a la concentración de uranio en la misma. Para valores muy bajos de uranio, la concentración máxima de ácido nítrico en solución de TBP al 30% que se puede esperar es ≈ 1 M.

De la ecuación (a), se deduce:

$$E_A^0 = K [NO_3^-]_{ac}^2 [TBP]_{org}^2 \quad (d) \quad , \text{ siendo } E_A^0 \text{ el coeficiente de distribución para el uranio en TBP. Dicho coeficiente es función de la concentración de ión nitrato en la fase acuosa en el equilibrio.}$$

El valor de E_A^0 para el uranio (2) es alto comparado con el de las impurezas que lo acompañan, en mayor proporción, en el diuranato de sodio.

La extracción del uranio se favorece por efecto salino con ácido nítrico 1-3 molar en la fase acuosa, como se deduce de la ecuación (d).

Los coeficientes de distribución, en solución de TBP al 30%, para las impurezas contenidas en el diuranato de sodio en mayor proporción son muy bajos (2), lo cual explica la selectividad de este proceso para el uranio.

El método de purificación de uranio con TBP se realiza en equipos de columnas pulsantes o de mezcladores-sedimentadores.

La instalación industrial de columnas pulsantes (3) (4) y (5), consta de una columna de extracción de la cual sale la solución orgánica con una concentración de ≈ 120 gU/l y ácidos nítricos del orden de 0,1M.

La segunda columna es de lavado de la fase orgánica y de ella sale la misma con ≈ 80 gU/l y ácidos nítricos menor de 0,1M.

La tercera columna es de retroextracción y el TBP sale de la misma con 0-3 gU/l y prácticamente sin ácido nítrico libre.

El método de análisis de espectrofotometría diferencial estudiado se aplica al control de las soluciones orgánicas que salen de las tres columnas de este proceso.

El equipo de mezcladores-sedimentadores (6) consta de 7 etapas para la extracción. El contenido de uranio en las soluciones de TBP que salen de cada una de ellas oscila entre 0 y 130 gU/l, la concentración de ácido nítrico varía entre 0,8 y menos de 0,1M.

La solución de TBP cargada con uranio y con bajo contenido de ácido nítrico que sale de la última etapa de extracción, es lavada con solución acuosa de nitrato de uranilo puro, también en contracorriente en dos etapas, para disminuir su contenido de impurezas. Las soluciones de TBP que salen de estas dos etapas contienen del orden de 125 gU/l y ácidos nítricos menor de 0,1M.

La solución de TBP con uranio, así lavada, pasa a una sección de retroextracción, constituida por 6 etapas. En ellas el uranio contenido en el TBP se retroextrae con agua destilada, en contracorriente. Las soluciones de TBP que salen de cada una de estas etapas tienen concentraciones de uranio que varían entre 0 y 120 gU/l y acidez níttrica variable entre 0 y 0,1M.

El método diferencial estudiado aquí, se aplica también a la determinación del uranio contenido en las soluciones de TBP que salen de cada una de las etapas del proceso descrito.

I-3 Métodos de control existentes para los procesos de purificación de uranio con TBP.

En los procesos de purificación de uranio con TBP se requieren métodos analíticos para la determinación de uranio en alta concentración, cuyo error no supere el $\pm 1\%$, a fin de cerrar los balances de masa con la exactitud necesaria.

Para la determinación de uranio en soluciones de TBP al 30% en querosene, con altas concentraciones del mismo (20-130 gU/l), se usan métodos volumétrico o gravimétrico.

El método volumétrico (7) consiste en la destrucción de materia orgánica con una mezcla oxidante de ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico, eliminación posterior del ácido nítrico, separación de las interferencias por precipitación con ácido sulfhídrico y cupferrón, reducción del uranio en columna de Jones y posterior aereación de la muestra para obtener cuantitativamente el uranio al estado tetravalente, titulando finalmente con solución de permanganato de potasio, sulfato de cerio o dicromato de potasio.

En el método gravimétrico se destruye materia orgánica y se separan interferencias como en el precedente, precipitando el uranio con hidróxido de amonio libre de carbonatos (8), se lava con solución de nitrato de amonio el diuranato precipitado, se calcina a 800-1000°C y pesa como U_3O_8 .

Estos dos métodos aunque suficientemente precisos y exactos, tienen el inconveniente de su lentitud, por el tiempo requerido en la etapa de destrucción de materia orgánica.

En las soluciones de TBP con bajas concentraciones de uranio (0,1-20 gU/l) se aplica el micro-método volumétrico (9), (10) y (11), previa destrucción de materia orgánica y separación de interferencias. Este método tiene un error de $\pm 2\%$. Su inconveniente es también la lentitud.

Se puede determinar uranio en muy bajas concentraciones en soluciones de TBP, por destrucción de la materia orgánica y valoración del mismo por fluorescimetría. Al igual que los anteriores este procedimiento es lento y el error de la fluorescimetría es de aproximadamente 10%.

Para el análisis de estas soluciones de TBP se puede aplicar también la extracción con carbonato de amonio y colorimetría con dibenzilmetano (12). El error en este procedimiento es de $\pm 3\%$.

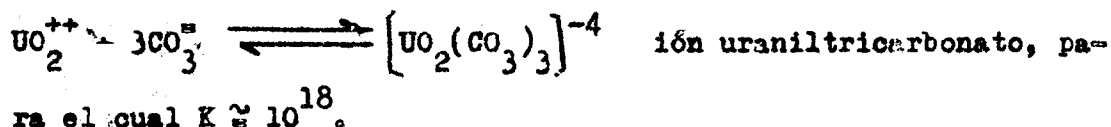
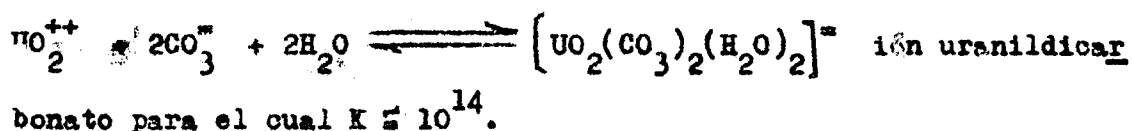
Es importante puntualizar que el método colorimétrico corriente del peróxido (13) no es aplicable directamente al uranio extraído con solución de carbonato de amonio, porque en la extracción pasan a la fase acuosa compuestos coloreados del solvente que interfieren en la lectura colorimétrica.

I-4 Método de control estudiado para los procesos de purificación de uranio con TBP.

Para disponer de un método de control rápido y suficientemente preciso y exacto, se pensó estudiar un procedimiento colorimétrico diferencial; previa retroextracción con un complejante adecuado.

De los complejantes posibles para el ión uranilo: carbonato, sulfato, acetato, etc. se ensayó el carbonato en forma de carbonato de amonio y el sulfato al estado de sulfato de amonio.

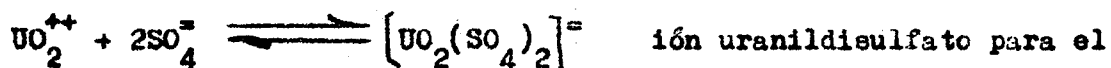
El ión carbonato, en concentración suficiente, compleja al ión uranilo de acuerdo con estas dos reacciones (14):



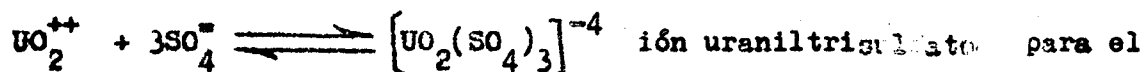
Los valores muy grandes de las constantes de formación de los complejos formados por el ión carbonato con el uranilo aseguran la posibilidad de extraer cuantitativamente el uranio contenido en las soluciones de TBP con carbonato de amonio. Experimentalmente se comprobó que esto es factible, aunque la solubilidad relativamente baja del uranil-tricarbonato de amonio formado (equivalente a 23 gU/l) obliga a usar una relación de fases acuoso/orgánico de 6-7 para la extracción, con lo cual la concentración de uranio disminuye mucho en la fase acuosa, dificultando la aplicación del método colorimétrico diferencial para altas concentraciones, al disminuir la absorbancia de las soluciones a medir. Además otros inconvenientes son que durante la extracción la separación de fases es difícil por la formación de emulsiones estables y también porque se extraen compuestos coloreados que se han formado en el proceso industrial por oxidación de hidrocarburos del querosene con el ácido nítrico. El color de estos compuestos es amarillo e

interfiere en la lectura colorimétrica.

Durante la extracción el carbonato neutraliza al ácido nítrico existente en el TBP, con el consiguiente desprendimiento de anhídrido carbónico, lo que dificulta la operación en ampollas de decantación. El ión sulfato con una relación adecuada en su concentración respecto del ión uranilo, compleja a este de acuerdo a estas reacciones fundamentales (15):



cual la constante de formación (K), vale aproximadamente 350 a fuerza iónica unitaria.



cual K ≈ 2500 a fuerza iónica unitaria.

Los valores altos de las constantes de formación para estos complejos, nos asegura la posibilidad de extraer el uranio desde la solución de TBP con solución de sulfato de amonio. Experimentalmente se demostró que la extracción, en las condiciones fijadas, es cuantitativa. La separación de fases es buena y la solubilidad de los complejos formados permite hacer las extracciones con relación de fases acuoso/orgánico igual a uno. Se mantiene así alta la concentración de uranio en la solución que se someterá a la medición fotométrica y por consiguiente su absorbancia, lo que posibilita el empleo ventajoso del método diferencial.

Los posibles productos coloreados extraídos

condiciones dan absorbancias muy pequeñas, que disminuyen aún al hacer las lecturas en medio ácido.

No se consideró al ácido sulfúrico como extractante por la posible hidrólisis del TBP.

Existen antecedentes respecto a la valoración de uranio en altas concentraciones en medio de sulfato (16). En este trabajo se hicieron determinaciones a 430 mμ en medio de ácido sulfúrico 4 molar,

usando la técnica diferencial, con estricto control de temperatura. Se obtuvieron resultados con un error máximo de $\pm 0,06\%$ para una serie de muestras.

En la misma época se determinó uranio en soluciones de sulfato de uranilo de alta concentración, usando la espectrofotometría diferencial, midiendo a 418 m μ y controlando la temperatura. Los resultados obtenidos acusaron un error máximo de $\pm 0,1\%$ (17).

También se realizaron mediciones diferenciales de uranio en medio de sulfato de amonio a 410 m μ (18) y se comprobó que la presencia de nitrato en concentraciones similares a las esperadas en las soluciones de retroextracción, no interfieren en la medición.

En el presente trabajo se estudió también la interferencia del ácido nítrico retroextraído desde el TBP, junto con el uranio y su eliminación por agregado de ácido nítrico al extracto acuoso hasta una concentración final en el mismo igual a 2 molar.

I-5 Antecedentes sobre espectrofotometría diferencial.

Si sobre una cubeta conteniendo solución incide una radiación de potencia P_i :

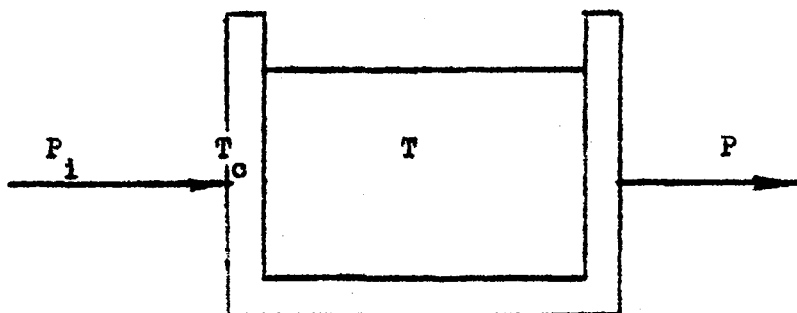


figura 1

Se cumple que:

$$P_i = P_a + P + P_r \quad \text{donde:}$$

P_a = potencia absorbida

P_r = potencia reflejada

P = potencia transmitida

Además:

$$P = P_i T_o T \quad \text{donde:}$$

T_o = transmisión de la cubeta

T = transmisión de la solución

Si en cambio comparamos dos cubetas, una con el solvente únicamente y la otra con la solución:

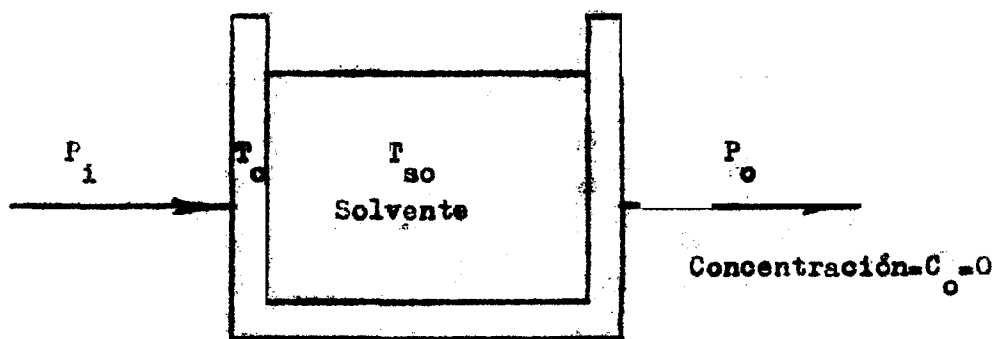


figura 2

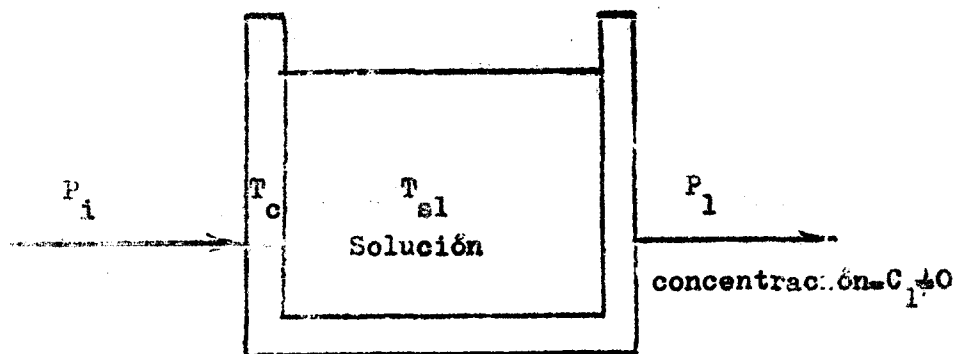


figura 3

Tendremos que:

$$\frac{P_l}{P_o} = \frac{P_i T_c T_{sl}}{P_i T_o T_{so}} = T_1 = \text{transmitancia de la solución con respecto al}$$

blanco. También se expresa como %T = transmitancia por ciento.

Además se define:

$$\text{Absorbancia } A = \log 1/T = -\log T$$

Según la ley de Lambert-Beer:

$$T = P/P_i = 10^{-abc} = e^{-2,303 abc} \quad (a), \text{ donde:}$$

a = absorcividad

b = espesor de solución en la cubeta

Aplicando (a) a los casos de las figuras 2 y 3:

$$P_o = P_i 10^{-abc_o} = P_i \quad (b)$$

$$P_l = P_i 10^{-abc_l} \quad (c)$$

Dividiendo (c) por (b) tenemos:

$$T_1 = \frac{P_l}{P_o} = \frac{P_i 10^{-abc_l}}{P_i} = 10^{-abc_l} = e^{-2,303 abc_l} \quad \text{es decir:}$$

$$A_1 = -\log T_1 = abc_l \quad \text{fórmula fundamental de la espectrofotometría}$$

"directa" (método de medición corriente).

En este método se ajusta la lectura (L) del espectrofotómetro de tal forma que:

Para $c = 0$ (solvente) se hace $L_1 = 1,00$ (ó 100%) y cuando:

$c =$ (obscuridad) se hace $L_2 = 0$

En mediciones espectrofotométricas (19) y (20), se comparó una muestra de concentración $= c$ (desconocida) contra una solución patrón de concentración conocida (c_1), en lugar del blanco o solvente, dando origen a la "espectrofotometría diferencial" o "colorimetría de precisión".

En varios trabajos (21), (22) y (23) se hizo el desarrollo matemático que fundamenta este nuevo método de medición fotométrica y demuestra la ganancia teórica de precisión que se puede hacer con el mismo respecto de la espectrofotometría directa.

En este caso la situación es:

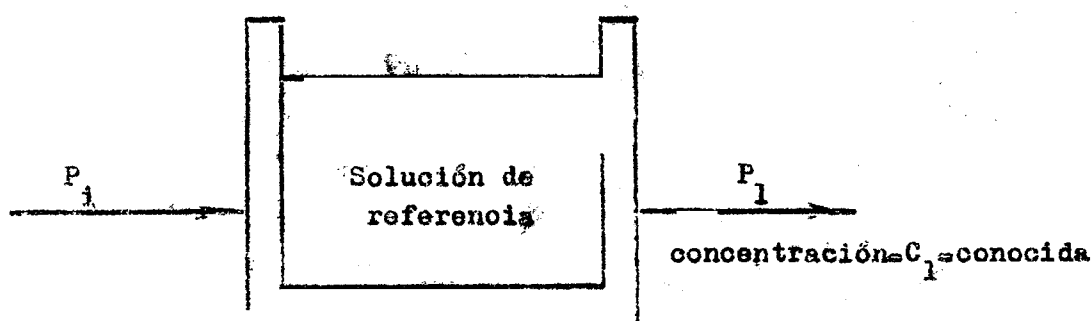


figura 4

Para ella: $P_1 = P_i 10^{-abc_1}$ (d) y además:

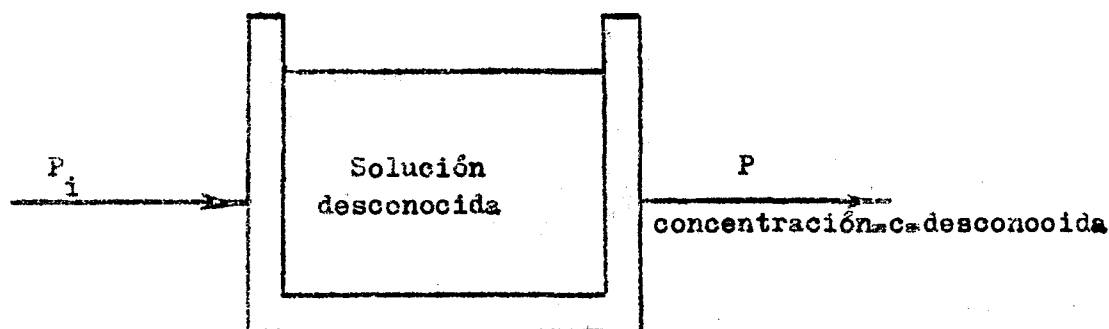


figura 5

En este caso: $r = r_1 \cdot 10^{-abc}$ (e)

Dividiendo (e) por (d):

$$T_r = \frac{P}{P_1} = \frac{P_1 \cdot 10^{-abc}}{P_1 \cdot 10^{-abc_1}} = 10^{-ab(c-c_1)} = 10^{-ab\Delta c} \quad \text{transmitancia relativa}$$

Además,

$$\text{Absorbancia relativa} = A_r = -\log T_r = ab\Delta c$$

En este método la escala del espectrofotómetro se ajusta de la siguiente forma:

Cuando $c = c_1$ (patrón con T_1 absoluta) se hace $L_1 = 1,00$ (ó 100%)

y para $c = \infty$ (obscuridad) se hace $L_2 = 0$

Es decir que para el ámbito de concentraciones comprendido entre c_1 y ∞ , se dispone de toda la escala del aparato, el lugar del intervalo $0-T_1$, con lo cual se aumenta la sensibilidad del método.

Posteriormente (24) se hizo un estudio amplio de los principios de la colorimetría de precisión y se propuso dos nuevos métodos de medición.

En el primero, aconsejado para análisis de trazas de elementos, se ajusta la escala del espectrofotómetro de la siguiente manera:

Para $c = 0$ (solvente) se hace $L_1 = 1,00$

y para $c = c_2$ (patrón con T_2 absoluta) se hace $L_2 = 0$

En este caso toda la escala de lectura corresponde a un intervalo de concentración de $0-c_2$.

En el segundo método, de máxima exactitud, que es una combinación de los dos anteriores, para el ajuste de la escala se procede de la siguiente forma:

Cuando $c = c_1$ (patrón con T_1 absoluta) se hace $L_1 = 1,00$

y para $c = c_2$ (patrón con T_2 absoluta) se hace $L_2 = 0$

En este último método al intervalo de concentración comprendido entre c_1 y c_2 le corresponde toda la escala de lectura de aparato.

eficazmente se podrían comparar los cuatro métodos de la forma indicada en la figura 6 (24).

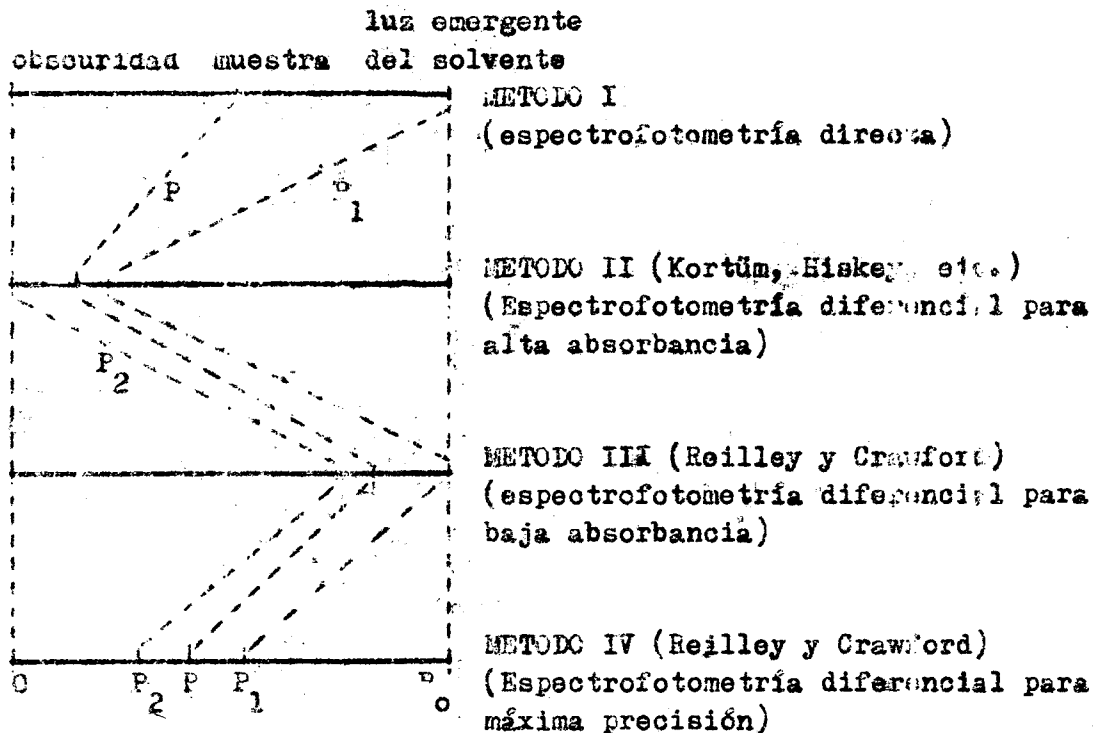


figura 6

Estudio de la exactitud de los métodos

1 - Espectrofotometría directa: Método I
Para estudiar el error cometido en una determinación espectrofotométrica directa, conviene definir previamente los siguientes términos (25):

Error fotométrico: Es el error de la determinación, $\Delta C/C$, debido al error fotométrico absoluto ΔT que se comete en la medición de la transmitancia.

Factor de error fotométrico: Es el error relativo de la concentración con respecto a la transmitancia:

$$F_f = \frac{1}{C} \frac{\Delta C}{\Delta T} \quad \text{es decir que, en valores finitos } \frac{\Delta C}{C} = F_f \Delta T$$

Derivando la relación $A = abC$ respecto de T , se obtiene la función de Twyman-Lothian (26), que es igual al factor de error fotométrico definido:

$$F_f = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{T \ln T} \quad (f)$$

Para obtener el factor de error fotométrico mínimo y por ende el valor mínimo para $\frac{\Delta C}{C}$, ya que ΔT se puede considerar constante una vez determinado experimentalmente, se deriva (f) respecto de T e iguala a cero:

$$\frac{-\ln T - 1}{T^2 \ln^2 T} = 0 \quad \text{de donde } \ln T = -1 \quad \text{y } T = 0,368 \quad \text{por lo tanto}$$

$$F_f = \frac{1}{0,368(-1)} = -2,718$$

El error fotométrico mínimo será pues, para la espectrofotometría directa:

$$\frac{\Delta C}{C} = F_f \Delta T = 2,718 \cdot 0,001 \approx 0,3\% \quad \text{suponiendo condiciones experimentales óptimas, en las que } \Delta T \approx 0,001$$

B - Espectrofotometría diferencial: Métodos II, III y IV

Suponiendo un haz de luz de potencia P_1 que incide sobre una solución de transmitancia T, se cumple que (24) y (25):

$$P = P_1 T_c T \quad (g) \quad \text{y si la lectura en la escala del aparato es función lineal de la potencia del haz que llega al fototubo:}$$

$$L = kP + k' \quad (h) \quad \text{siendo}$$

k, dependiente de la sensibilidad del espectrofotómetro

k', una constante que depende de la posición del control de corriente en oscuridad del espectrofotómetro.

Si se calibra la escala del aparato con dos soluciones de concentraciones C_1 y C_2 para las cuales las transmitancias absolutas son T_1 y T_2 tendremos:

$$L_1 = kP_1 T_c T_1 + k' \quad \text{y} \quad L_2 = kP_1 T_c T_2 + k'$$

Suponiendo k y k' constantes en el ámbito de trabajo, se deduce:

$$k = \frac{L_1 - L_2}{P_1 T_c (T_1 - T_2)} \quad \text{y} \quad k' = L_2 - \frac{T_2 (L_1 - L_2)}{T_1 - T_2}$$

Reemplazando estos valores en (h) se obtiene:

$$L = \frac{L_1 - L_2}{T_1 - T_2} \left(\frac{P}{P_1 T_0} - T_2 \right) + L_2 \text{ y reemplazando de (g):}$$

$$L = \frac{L_1 - L_2}{T_1 - T_2} (T - T_2) + L_2 \quad \text{o sea:}$$

$$T = \frac{(L - L_2)(T_1 - T_2)}{(L_1 - L_2)} + T_2 \quad (1)$$

Si en la calibración de la escala hacemos:

$$L_1 = 1,00 \text{ y } L_2 = 0 \quad \text{tendremos:}$$

$$L_0(T_1 - T_2) + T_2 = \frac{(L - L_2)(T_1 - T_2)}{L_1 - L_2} + T_2 \quad \text{luego}$$

$$L_0 = \frac{L - L_2}{L_1 - L_2} \quad (j) \quad \text{lectura de la muestra en la escala así}$$

calibrada.

Reemplazando la (j) en la (i) se obtiene:

$$T = L_0(T_1 - T_2) + T_2 \quad \text{o sea}$$

$$L_0 = \frac{T - T_2}{T_1 - T_2} = T_r \quad (k) \quad \text{es decir que la lectura en el es-}$$

pectrofotómetro nos da la transmitancia relativa de la muestra. De aquí se deduce el valor de la transmitancia de la muestra y el de su concentración:

$$T = T_r(T_1 - T_2) + T_2$$

$$C = \frac{-\log T}{ab} = \frac{-1}{ab} \log [T_r(T_1 - T_2) + T_2] \quad \text{pasando a ln y deri-}$$

vando respecto de T_r :

$$dC = \frac{-1}{u} \frac{T_1 - T_2}{T} dT_r \quad (\text{donde } u = 2,303 ab)$$

Dividiendo por $C = \frac{-1}{u} \ln T$

Se obtiene el error fotométrico

para una medida diferencial:

$$\frac{dC}{C} = \frac{T_1 - T_2}{T \ln T} dT_r$$

Pasando a valores finitos y tomando el valor absoluto se obtiene:

$$\frac{\Delta C}{C} \left| \frac{T_1 - T_2}{T \ln T} \Delta T_r \right| = \left| (T_1 - T_2) F_f \Delta T_r \right| \quad (1)$$

Si se considera ΔT_r constante, el error para estos métodos es igual al error fotométrico para la espectrofotometría directa multiplicado por el factor $T_1 - T_2$ (menor de 1), lo cual nos muestra que hay una ganancia de precisión en la espectrofotometría diferencial.

Para obtener el valor de T que haga mínimo al término $(T_1 - T_2) F_f$, se deriva (1) respecto de T e iguala a cero, con lo cual:

$$T = 0,368.$$

En el error fotométrico se considera sólo ΔT y no se estudia la contribución al error total por las demás variables (a , b , T_r , T_1 y T_2). Para hacerlo se deriva respecto de esas variables a la expresión:

$$C = \frac{-1}{2,303 ab} \ln T = \frac{-1}{2,303 ab} \ln \left[T_r (T_1 - T_2) + T_2 \right] \quad \text{obteniéndose:}$$

$$dC = \frac{1}{2,303 a^2 b} \ln \left[T_r (T_1 - T_2) + T_2 \right] da + \frac{1}{2,303 ab^2} \ln \left[T_r (T_1 - T_2) + T_2 \right] db -$$

$$\frac{1}{2303 ab} \frac{(T_1 - T_2)}{T_r (T_1 - T_2) + T_2} dT_r - \frac{1}{2,303 ab} \frac{T_r}{T_r (T_1 - T_2) + T_2} dT_1 -$$

$$\frac{1}{2,303 ab} \frac{1 - T_r}{T_r (T_1 - T_2) + T_2} dT_2$$

Dividiendo por C , resulta:

$$\frac{dC}{C} = -\frac{da}{a} - \frac{db}{b} + \frac{T_1 - T_2}{T \ln T} dT_r + \frac{T_r}{T \ln T} dT_1 + \frac{1 - T_r}{T \ln T} dT_2$$

Sacando factor común y pasando a valores finitos se llega a:

$$\frac{\Delta C}{C} = -\frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} + \frac{1}{T \ln T} \left[(T_1 - T_2) \Delta T_r + T_r \Delta T_1 + (1 - T_r) \Delta T_2 \right] \quad (m)$$

Expresando ΔT_1 y ΔT_2 en función de los errores relativos de sus respectivas concentraciones mediante las expresiones:

$$\Delta T_1 = \frac{\Delta C_1}{C_1} T_1 \ln T_1$$

$$\Delta T_2 = \frac{\Delta C_2}{C_2} T_2 \ln T_2$$

Reemplazando estas expresiones en (m) y tomando valores absolutos se obtiene:

$$\frac{\Delta C}{C} = \left| \frac{\Delta a}{a} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right| + \left| \frac{1}{T \ln T} \left[(T_1 - T_2) \Delta T_r + T_r \frac{\Delta C_1}{C_1} T_1 \ln T_1 + (1 - T_r) \frac{\Delta C_2}{C_2} T_2 \ln T_2 \right] \right| \quad (n)$$

Usando las mismas cubetas se elimina el error debido a ellas y trazando curva de calibración se anula el error producido por la absorcibilidad.

En la ecuación (n) de los términos del segundo miembro que están dentro del corchete, sólo tiene significación el primero, pues el segundo y el tercero son menores que 10^{-4} .

Por lo tanto el error relativo de la concentración en una determinación se reduce a:

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{T_1 - T_2}{T \ln T} \Delta T_r$$

De manera que el error relativo de la concentración en una medición por espectrofotometría diferencial es prácticamente igual al "error fotométrico diferencial"

En la tabla I se comparan los factores de error fotométrico para los distintos métodos, así como los ámbitos de concentración más útiles para las soluciones de referencia usadas en cada uno, y el intervalo de lectura más conveniente para las muestras en cada método y el uso al que se aplican los mismos.

T A B L A I

Comparación de los distintos métodos espectrofotométricos

Método	Uso	Factor de error fotométrico	Ámbito útil de %T para las referencias	Intervalo útil para la lectura de las muestras
I	General	$\frac{1}{T \ln T}$	$T_1=100 \quad T_2=0$	20-65
II	Alta concentración	$\frac{T_1}{T \ln T}$	$50 > T_1 > T_2=0$	20-100
III	Baja concentración	$\frac{1 - T_2}{T \ln T}$	$100 - T_1 > T_2 > 50$	0-65
IV	Máxima Precisión	$\frac{T_1 - T_2}{T \ln T}$	$100 \gg T_1 > T_2 \gg 0$	$0-100(T_1 > T > T_2)$

La figura 7 muestra la ganancia teórica de precisión para los métodos II, III y IV respecto del I, de acuerdo con los valores de T para las soluciones de referencia usadas.

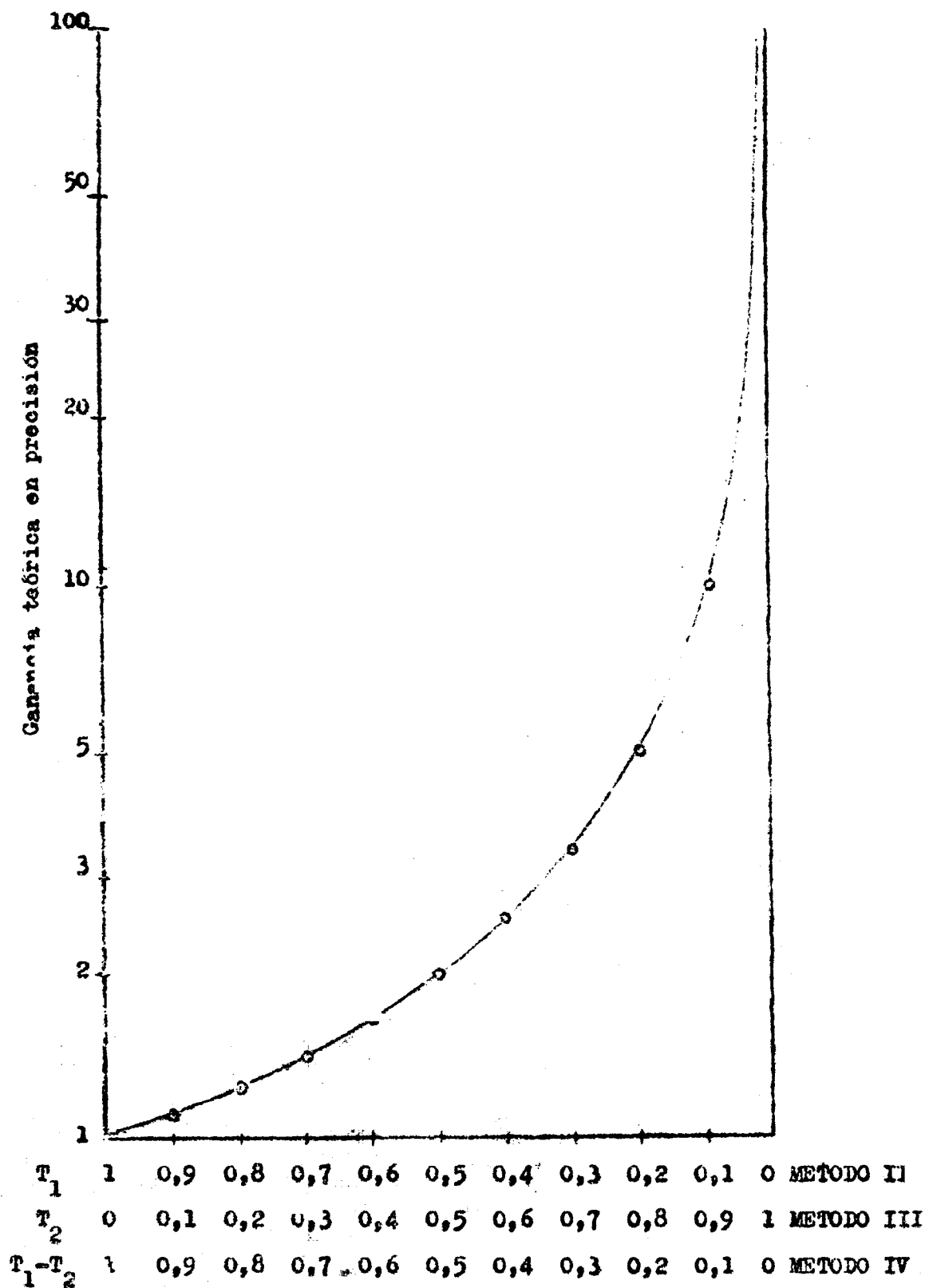


Figura 7 - Ganancia teórica en precisión

T_1 = Transmitancia de la solución de referencia para $L = 100\%$

T_2 = Transmitancia de la solución de referencia para $L = 0\%$

El método II fué empleado para la determinación de varios elementos: cobre (20), cromo y manganeso (27), titanio (28), (29) y (30), molibdeno (31), níquel (32), platino (33), niobio y tántalo (34), manganeso (35), aluminio (36), berilio (37), fosfato (38), flúor (39), circonio (40) y (41), cianuro (42), plutonio (43), erbio, neodimio, praseodimio y samario (44).

En particular se empleó este método para uranio en medio de ácido sulfúrico (16), uranio con tiocianato (45), el mismo elemento en sulfato de uranilo (17) y en medio de ácido perclórico (46) y también para uranio en aleaciones de molibdeno, titanio y niobio (47). En cambio no se conoce ningún trabajo donde fuera aplicado el método III, tema del presente trabajo.

El método IV se usó para la determinación de uranio en mezclas de uranio y niobio (48). de neodimio en mezcla de neodimio e itrio (49), para la determinación de un componente en soluciones de cobre, cobalto, níquel y cromo (50) y para la determinación de más de un componente en las soluciones de los mismos elementos (51)

II PARTE EXPERIMENTAL

II-1 Instrumental y reactivos:

Espectrofotómetro "Beckman DU", equipado con fuente de poder y tubo fotomultiplicador. Se usaron cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

Potenciómetro "PYE" universal, con electrodo de vidrio y calomel saturado.

Fluorescómetro "Jarrell-Ash".

Espectrofotómetro "Beckman IR-5", de doble haz equipado con prisma de cloruro de sodio.

Columna reductora de Jones (7).

Ampollas de decantación de 125 ml con vástago cortos.

Material volumétrico previamente calibrado.

Soluciones de nitrato de uranilo: Se preparó una solución "madre" disolviendo UO_2 de alta pureza con ácido nítrico para análisis, eliminando el dióxido de nitrógeno y el ácido nítrico en exceso por calentamiento y burbujeo de nitrógeno gaseoso. La solución obtenida se valoró por gravimetría (52) y por volumetría (7).

A partir de ella se prepararon las distintas diluciones usadas.

Solución de TBP al 30% (V/V): Se la preparó con TBP puro (Commercial Solvents Corporation U.S.A.) y querosene blanco desodorizado (Shell).

El resto de reactivos fue de calidad analítica.

II-2 Selección del extractante

Debido a que es posible la determinación espectrofotométrica de uranio en medio de carbonato (53) y en medio de sulfato (16), (17) y (18), se estudió la extracción del mismo desde la fase orgánica con dichos complejantes.

Para ello se ensayó la extracción del uranio de una solución de TBP al 30% que contenía 113,7 gU/l y acidez libre 0,06 molar en ácido nítrico con soluciones de carbonato de amonio 2 molar y soluciones de sulfato de amonio 1 y 3 molar.

Se hicieron las extracciones en ampollas de decantación con relaciones de fases, acuoso/orgánico, igual a 1 y 2 y tiempo de agitación de 2 minutos. Se dejó separar las fases y se repitió la extracción.

Después de cada extracción se determinó el uranio residual en una alícuota de la fase orgánica por fluorescimetría (54), calculándose el tanto por ciento de extracción en cada etapa.

La extracción con carbonato de amonio 2 molar se ensayó con relaciones de fases 1 y 2 y en ambos casos se produjo desprendimiento de anhídrido carbónico y formación de un precipitado de uraniltricarbonato de amonio difícil de separar.

Para extraer el uranio desde el TBP en forma soluble, por este método se debería usar una relación de fases aproximada a 6. Esto implica una disminución de la absorbancia debida al uranio en el extracto acuoso, con desmedro del uso del método diferencial de medición.

Además, en la extracción con carbonato, hay formación de una emulsión estable.

En ensayos de extracción con carbonato de amonio para soluciones de TBP al 30% (ya usado en el proceso de purificación industrial) y sin uranio, se observó el pasaje de compuestos coloreados del querosene a la fase acuosa. La absorbancia de ésta

a 410 mμ con respecto a agua fué de 0,215, lo que podría significar una seria interferencia para la determinación colorimétrica si se utilizara este extractante.

En los ensayos de extracción con soluciones de sulfato de amonio se obtuvieron los resultados que figuran en la tabla II.

T A B L A I I
Extracción con solución de sulfato de amonio

Concentración del Extractante	Relación de fases A/O	% de uranio extraído con	
		1 extracción	2 extracciones
1M	1	88,78	99,99
1M	2	99,18	99,99
3M	1	99,59	>99,99
3M	2	99,76	>99,99

En todos los casos la separación de fases fué rápida y muy buena, observándose una opalescencia muy pequeña en la fase acuosa, que se puede eliminar totalmente por filtración.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se adoptó como método una doble extracción con solución de sulfato de amonio 3 molar, relación de fases igual a 1 y tiempo de agitación de 2 minutos. Esto asegura una extracción cuantitativa del uranio.

Se realizó una extracción de solución de TBP al 30%, usado en el proceso de purificación, pero sin uranio, con sulfato de amonio 3 molar de acuerdo con la técnica adoptada y se midió su absorbancia a 410 mμ con respecto a agua, obteniendo un valor de 0,0009. Esto demuestra que la interferencia por los compuestos coloreados del queroseno es despreciable en este caso.

II-3 Extracción de posibles interferencias.

Durante la extracción del uranio contenido en la solución de TBP por medio de sulfato de amonio pueden pasar a la fase acuosa, además del ión uranilo, el ácido nítrico contenido en la fase orgánica y el nitrato de amonio generado durante la reacción de extracción, los demás elementos inorgánicos que hubiera extraído el TBP durante el proceso de purificación y el TBP que pudiera disolverse o arrastrarse en la solución de sulfato de amonio. Además pueden ser extraídos los productos de hidrólisis del TBP si esa reacción tuviera lugar en el proceso.

En este capítulo se determinan las cantidades máximas de esas especies que podrán ser extraídas y por consiguiente encontrarse presentes en la solución de sulfato de amonio. Posteriormente (II-6 y II-9) se estudia el posible error que pudiera producirse por este motivo en el proceso colorimétrico.

Para estudiar la extracción de ácido nítrico con la solución de sulfato de amonio se calculó cuales son las concentraciones posibles del mismo en la fase orgánica. El TBP forma con el ácido nítrico el complejo $\text{TBP} \cdot \text{NO}_3\text{H}$. En las soluciones de TBP al 30% ($\approx 1,1\text{M}$ en TBP) se podrá tener una concentración máxima de ácido nítrico $\approx 1\text{ M}$.

Los ensayos se realizaron preparando soluciones de TBP al 30% con concentraciones variables de ácido nítrico que se determinaron en sendas alícuotas por alcalimetría (Apéndice-Método 1). Este método sirve también para determinar la concentración de TBP en sus soluciones en querosena.

Los ensayos se efectuaron tomando 10 ml de solución de TBP, se hicieron 2 extracciones con 10 ml de sulfato de amonio 3M y se tituló la acidez en el extracto acuoso con el método citado y el nitrato total por volumetría (55).

Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla III.

T A B L A III

Extracción de ácido nítrico contenido en solución de TBP al 30%, con solución de sulfato de amonio.

TBP 30% NO ₃ H, M	meq. NO ₃ H en 10 ml de so- lución TBP	meq. H ⁺ en los 20 ml de ex- tracto acuoso	meq. NO ₃ ⁻ en los 20 ml. de extrao- to acuoso	% extracción	
				H ⁺	NO ₃ ⁻
0,990	9,90	9,87	9,88	99,7	99,8
0,900	9,00	8,96	8,85	99,5	98,3
0,700	7,00	6,95	6,90	99,3	98,6
0,510	5,10	5,05	5,06	99,3	99,2
0,300	3,00	3,07	2,98	102	99
0,106	1,06	1,05	1,06	99	100
0,085	0,850	0,840	0,845	99	99
0,045	0,450	0,460	0,445	102	98
0,024	0,240	0,236	0,233	98	97

De los resultados obtenidos se concluye que la extracción del ácido nítrico es cuantitativa en estas condiciones.

Para estudiar la extracción simultánea del uranio y el ácido nítrico contenidos en solución de TBP al 30%, se prepararon patrones de esta última conteniendo concentraciones variables de uranio y ácido nítrico, se extrajo con sulfato de amonio según la técnica descripta y se determinó el uranio residual en el orgánico extraído (por fluorescimetría) y el ácido nítrico en el extracto acuoso (Apéndice-Método 2). La acidez nítrica en el orgánico inicial se determinó con el mismo método.

Con los datos obtenidos se calculó el % de extracción para ambos.

Los resultados están consignados en la tabla IV.

T A B L A IV

Extracción del uranio y ácido nítrico contenidos en solución de TBP al 30% con solución de sulfato de amonio.

TBP 30% inicial		TBP 30% extraído mgU/ml	Extracto acuoso $\text{NO}_3\text{H}, \text{M} (1)$	% Extracción	
mgU/ml	$\text{NO}_3\text{H}, \text{M}$			Uranio	$\text{NO}_3\text{H} (2)$
100	0,100	0,0049	0,052	> 99,99	104
100	0,05	0,0059	0,027	> 99,99	108
100	0,02	0,0038	0,011	> 99,99	110
50	0,55	0,0009	0,56	> 99,99	102
50	0,30	0,0007	0,160	> 99,99	106
50	0,100	0,0006	0,058	> 99,99	116
50	0,050	0,0012	0,029	> 99,99	116
50	0,020	0,0011	0,012	> 99,99	120

(1) La concentración de ácido nítrico determinada en el extracto acuoso es la mitad de la correspondiente a la fase orgánica inicial, debido al volumen doble de extractante usado respecto de la orgánica.

(2) Los valores altos para los % de ácido nítrico extraído se explican por la imprecisión del método analítico usado, cuando se determinan bajas acideces en presencia de altas concentraciones del ión uranilo hidrolizable.

Los valores de extracción % tabulados permiten afirmar que la extracción simultánea del uranio y el ácido nítrico contenidos en soluciones de TBP, con solución de sulfato de amonio es prácticamente cuantitativa.

Finalmente se comprobó la extracción simultánea de uranio, ácido nítrico y nitrato desde el TBP con el extractante usado.

Para ello se usó una solución de TBP al 30% con concentración de ácido nítrico valorada con el método 2 del apéndice, y un contenido

de uranio determinado por volumetría (Apéndice-Método 3) y la concentración de nitrato calculada en base a la de uranio. Se efectuó la extracción con la técnica usual y determino en el acuoso uranio ácido nítrico y nitrato en la forma descripta. Se calcularon los % de extracción para cada especie. Los datos están dados en la tabla V.

T A B L A V

Extracción simultánea de uranio, ácido nítrico y nitrato desde el TBP con solución de sulfato de amonio.

Fase orgánica inicial			Extracto acuoso(1)			% Extracción		
$\text{NO}_3\text{H}, \text{M}$	$\text{UO}_2^{++}, \text{M}$	NO_3^-, M total	$\text{NO}_3\text{H}, \text{M}$	$\text{UO}_2^{++}, \text{M}$	NO_3^-, M total	NO_3H (2)	UO_2^{++}	NO_3^-
0.060	0.478	1.016	0.060	0.240	0.510	113	100,4	100,3

(1) y (2): Ver notas de la tabla IV.

Se deduce de los valores tabulados que la extracción simultánea del uranio y el ácido nítrico presentes en la fase orgánica y del nitrato de amonio generado en extracción es cuantitativa.

Se estudia la probable presencia de otras impurezas inorgánicas, saturando una solución de TBP al 30% con solución de nitrato de uranio impuro, obtenida por disolución en ácido nítrico de un concentrado de uranio del tipo de los que se purifican nuclearmente por este procedimiento industrial.

A la fase orgánica así obtenida se la extrajo con sulfato de amonio según el método usado y el extracto acuoso se sometió al análisis espectrográfico (análisis efectuado por el grupo de espectrografía de la C.N.E.A.): sólo resultaron visibles líneas de pocos elementos y la concentración de éstos fue inferior a los límites indicados en la tabla VI.

T A B L A VI

Elementos extraídos de solución de TBP al 30% saturada con solución de nitrato de uranilo impuro.

E l e m e n t o	Concentraciones máximas en el extrato acuoso (mg/l)
Cu	0,01
Si	0,01
Mg	0,1
Al	0,1
Fe	1

Estos resultados son únicamente orientativos, pues la materia prima que se usa en el proceso de obtención de uranio de pureza nuclear es diuranato de sodio con límites máximos definidos para las distintas impurezas.

En cambio, teniendo en cuenta los valores del coeficiente de distribución (K_A^0)(2) para las distintas especies en TBP al 30%, se calcularon las concentraciones máximas de las mismas que pueden existir en la fase orgánica donde interesa determinar uranio.

Estos valores para los elementos que se encuentran normalmente en concentraciones significativas en el diuranato utilizado como materia prima, están dados en la tabla VII.

T A B L A VII

Concentraciones calculadas para algunos elementos en TBP al 30%

E l e m e n t o	Concentración máxima en TBP al 30% (mg/l)
PO_4^{3-}	25
Fe^{+++}	12,5
Mo^{+6}	5
V^{+5}	5

Para determinar la cantidad de TBP que puede pasar (por solubilidad o arrastre) a la fase acuosa, se efectuó un ensayo de extracción de solución de TBP al 30% con solución de sulfato de amonio, en las condiciones prefijadas, determinándose el TBP en el extracto acuoso por espectrofotometría en el infrarrojo (Apéndice-Método 4). El valor hallado fué de 80 mg TBP/l.

Para estudiar la extracción de posibles productos de hidrólisis del TBP (fosfatos de di y monobutilo y ácido fosfórico) que pudieran producirse en el proceso industrial, se agitó TBP al 30% con solución de ácido nítrico 1 molar, imitando las condiciones reales y el orgánico así tratado se usó para efectuar la extracción con la solución de sulfato de amonio.

En el extracto acuoso se determinó fósforo total por colorimetría. (método oficial de la C.N.E.A.) obteniéndose una concentración de 9,1 mgP/l. Esta concentración de fósforo calculada como TBP da 78 mg/l, lo que es coincidente con el valor obtenido por infrarrojo para esta substancia.

De estos dos últimos ensayos se deduce que al extracto acuoso pasa pequeña cantidad de TBP pero no se encuentran en el mismo productos de hidrólisis del TBP en cantidades apreciables.

II-4 Establecimiento de las condiciones de trabajo.

De acuerdo con las condiciones experimentales adoptadas para una extracción cuantitativa del uranio contenido en el TBP al 30% y con el objeto de disminuir el error relativo en la medición de la solución a analizar, se fijó un volumen para la fase orgánica de 10 ml y una doble extracción con 10 ml de sulfato de amonio 3 molar cada vez.

Al separar la fase acuosa en la extracción quedan gotas de la misma en el vástago de la ampolla, aunque éste sea corto, que son difíciles de escurrir, por eso se agregó a la técnica un lavado con 5 ml de agua destilada después de cada extracción con sulfato de amonio. El volumen final se lleva a 50 ml.

Las soluciones de TBP a analizar pueden contener concentraciones variables de ácido nítrico (0-1M) y como éste se extrae cuantitativamente, la concentración de ácido nítrico en las soluciones a medir puede variar entre 0 y 0,2M.

Antes de trazar las curvas de calibración se estudió la influencia que el ácido nítrico puede tener sobre la absorbancia del sistema.

Para ello se prepararon patrones con 20 ml de sulfato de amonio 3 molar, iguales cantidades de uranio y cantidades variables de ácido nítrico, se diluyó a 50 ml con agua destilada y se midió la absorbancia de cada uno de ellos respecto al patrón sin ácido nítrico a 410 mμ, longitud de onda útil para leer en este medio (18). Los valores obtenidos constan en la tabla VIII.

T A B L A VIII

Influencia de la concentración de ácido nítrico sobre la absorbancia de soluciones de nitrato de uranilo-sulfato de amonio.

NO_3H , M	% T	Absorbancia relativa	Error provocado en la determinación de uranio.
0,00	100,0	0,0000 (1)	-----
0,01	88,3	0,0540	+ 4,8 %
0,02	96,5	0,0155	+ 1,4 %
0,05	99,4	0,0026	+ 0,2 %
0,10	100,5	0,0030	- 0,3%
0,20	99,5	0,0022	+ 0,2 %

(1): La absorbancia "absoluta" de esta referencia es 1,125.

El efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la absorbancia de soluciones de nitrato de uranilo fué estudiado por (18); en presencia de sulfato de amonio (1,2 M en la solución cuya absorbancia se mide) ese efecto disminuye notablemente pero no llega a desaparecer.

Se trató de eliminar este efecto perjudicial del ácido nítrico operando con una acidez alta. Para probar ésto se efectuó el siguiente ensayo: Se preparó una serie de patrones con 20 ml de sulfato de amonio 3M cada uno, iguales cantidades de uranio y cantidades variables de ácido nítrico, acidificando a cada uno de ellos con 5 ml de ácido sulfúrico 10M. Se llevó a volumen final de 50 ml.

Para evitar valores negativos de absorbancias, se determinaron éstas con respecto a un "blanco" con menor concentración de uranio, sin ácido nítrico y las restantes condiciones iguales. Los valores obtenidos aparecen en la tabla IX.

T A B L A I X

Absorbancias medidas a 410 mμ contra un patrón sin ácido nítrico.

$\text{NO}_3\text{H}, \text{M}$	$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{M}$	% T	Absorbancias relativas
0,00	1	100,0	0,0000 (1)
0,03	1	48,5	0,3143
0,05	1	49,0	0,3098
0,13	1	49,0	0,3098
0,23	1	48,8	0,3116

(1) La absorbancia "absoluta" de esta referencia es 0,7352.

Las absorbancias medidas en estas condiciones son más concordantes entre sí, aunque aún las disparidades son superiores a la exactitud que se pretende para el método.

Se efectuó otro ensayo preparando una serie de patrones también con 20 ml de sulfato de amonio 3 molar cada uno, iguales cantidades de uranio, cantidades variables de ácido nítrico y acidificando posteriormente a cada uno de ellos con 10 ml de ácido nítrico 10 molar. Se diluyó a 50 ml y se leyeron las absorbancias con respecto a una referencia con menor concentración de uranio. Los valores obtenidos constan en la tabla X.

T A B L A X

Absorbancia de los patrones medidos a 410 mμ contra una referencia sin ácido nítrico.

$\text{NO}_3\text{H}, \text{M}$	% T	Absorbancias relativas
0,00	100,0	0,0000 (1)
2,00	49,0	0,3098
2,02	49,0	0,3098
2,10	49,0	0,3098
2,20	49,0	0,3098

(1) Esta referencia dió una absorbancia "absoluta" de 0,8416

Posteriormente se ensayó con bajas concentraciones de uranio la influencia del ácido nítrico. Para ello se prepararon dos patrones con 5 gU/l. Uno de ellos con ácido nítrico 0,2M inicial y el otro sin él. A ambos se le agregaron 20 ml de sulfato de amonio 3 molar y 10 ml de ácido nítrico 10 molar. Se leyó la absorbancia del primero usando como referencia el patrón sin ácido nítrico inicial, los valores obtenidos constan en la tabla XI.

T A B L A X I

Absorbancia de un patrón con ácido nítrico 0,2M inicial respecto de otro sin él.

NO_3H , M	% T	Absorbancia relativa
2,00	100,0	0,0000 (1)
2,20	100,0	0,0000

(1): La absorbancia "absoluta" de la referencia fué 0,0542.

La concordancia de los valores de absorbancias de la tabla X y los resultados similares obtenidos con las absorbancias de la tabla XI medidos en las condiciones descriptas, hicieron adoptar a las mismas para el método de medición.

Como conclusión de ~~estos~~ últimos ensayos se establece la siguiente técnica para la ~~determinación~~ de uranio en solución de TBP al 30%: Se miden 10,00 ml de fase orgánica y se extrae el uranio contenido en la misma por agitación con 10 ml de sulfato de amonio 3 molar durante 2 minutos; se ~~separa~~ la fase acuosa y se lava la orgánica con 5 ml de agua destilada. Se repiten estas dos últimas operaciones y se reciben todos los líquidos acuosos en un matraz de 50 ml, al cual se agregan 10,0 ml de ácido nítrico 10 molar y se lleva a volumen con agua destilada. Se agita y filtra por papel banda azul. Se mide la absorbancia del filtrado (desechando las primeras porciones de éste) con respecto a la misma solución de referencia usada al trazar la curva de calibración apropiada, de acuerdo con la con-

concentración de uranio en la muestra. La medición se hace a 410 mμ. El patrón de referencia se prepara con 20 ml de sulfato de amonio 3 molar, 10,0 ml de ácido nítrico 10 molar y el agregado de la cantidad necesaria de solución de nitrato de uranilo "madre", diluyendo a 50 ml.

II-5 Trazado de las curvas de calibración para altas concentraciones.

Si se considera constante el error fotométrico absoluto, ΔT , la ganancia teórica de precisión en la colorimetría de alta absorbancia respecto de la común, está dada por la relación:

$$\frac{1/T \ln T}{T_1/T \ln T} = \frac{1}{T_1} \quad \text{siendo}$$

T_1 la transmitancia del patrón usado para hacer $L = 100\%$. Es decir que para una ganancia de precisión útil debe ser $T_1 < 50 (A_1 > 0,300)$.

Se preparó una solución de referencia por pesada de una alícuota de la solución de nitrato de uranilo "madre" (347,0 gU/l y

$C = 1,5090$), obteniéndose una concentración para la misma de 49,25 gU/l. Esta solución tiene $T_1 = 30,8\%$ y $A_1 = 0,5115$, medidas a 410 mμ con respecto a agua destilada. La ganancia de precisión usando esta referencia es de $1/0,308 = 3,2$.

En forma análoga se prepararon patrones para el trazado de la curva de calibración con concentraciones crecientes de uranio, por pesada de alícuotas de la misma solución de nitrato de uranilo.

Se midieron las transmitancias de éstas, al $\pm 0,1\% T$, usando como referencia el patrón de 49,25 gU/l. La longitud de onda usada fué siempre 410 mμ, con sensibilidades del fotomultiplicador 2 y 4. Valores mayores dan mayor sensibilidad al método, pero disminuyen la estabilidad del aparato, dificultando la reproducibilidad de lectura al 0,1% T.

Con la perilla de sensibilidad del fotomultiplicador en la posición 2 y el supresor de cero en la posición 0, se colocó la referencia en el haz de luz, se llevó la escala de lectura (L) a 100%, por ajuste de la ranura y la perilla de sensibilidad del aparato. Este ajuste debe ser tal que para una variación de 0,1% T en la escala de lectura se produzca una desviación de aproximadamente una división en la escala del miliamperímetro. Para la referencia usada la ranura fué de 0,52 mm.

El cero de la escala se ajusta con la perilla de "dark-current" y el obturador cerrado.

Se repiten ambas operaciones hasta que haya reproducibilidad en el cero del miliamperímetro para ambos extremos de la escala, con lo cual ésta queda calibrada.

Se coloca el patrón a leer en el paso de luz y se mide su transmitancia al $\pm 0,1\%$. Se repite la lectura dos veces más, ajustando el 0 y el 100% de la escala antes de cada una de ellas. La desviación de las mismas no debe ser mayor de $0,1\%$. Se saca el promedio de estas lecturas y con él se calcula la absorbancia (A_1). Se invierte la posición de las soluciones en ambas cubetas y se repiten las lecturas con el mismo procedimiento. Se calcula el nuevo valor de la absorbancia (A_2) del patrón.

Se halla el promedio de A_1 y A_2 , obteniéndose el valor de la absorbancia relativa (A_r) del patrón medido. Se elimina así el error debido a la posible diferencia de las cubetas.

Usando el mismo método de lectura, se midieron las absorbancias relativas de todos los patrones preparados. Con estos valores se trazó la curva de calibración I (Apéndice, Figura 8). De ella se infiere el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer hasta el valor máximo de concentración tomada (90,8 gU/l). La transmitancia relativa de este último patrón fue 38,5%, valor comprendido dentro del rango útil de lectura para este método.

Con la misma referencia y patrones pero usando la perilla de sensibilidad del fotomultiplicador en la posición 4 y ajustando las condiciones de lectura del aparato en la forma indicada, se midieron las absorbancias relativas para todos los patrones. La lectura usada en este caso fue de 0,1 mm.

Con los valores obtenidos se trazó la curva de calibración II (Apéndice, figura 8). En este caso también se obtuvo una recta. Con el procedimiento anterior y usando soluciones de referencia de concentración de 91,55 y 111,1 gU/l y patrones de concentracio-

nes crecientes se trazaron las curvas de calibración III, IV (Apéndice, figura 9), V y VI (Apéndice, figura 10). En los gráficos de las mismas se especifican las condiciones experimentales usadas en cada caso.

La ganancia teórica de precisión usando la referencia de 91,55 gU/l, con $T_1 = 11,3\%$ es $1/0,113 \approx 8,8$ y para el patrón de 111,1 gU/l con $T_1 = 6,9\%$ es $1/0,069 \approx 14,5$.

En todas las curvas el patrón de máxima concentración tiene una transmitancia relativa comprendida en el rango útil de lectura. Para todas las curvas se cumple la ley de Lambert-Beer.

Al no disponer el espectrofotómetro usado del dispositivo para termostatar el compartimento de las celdas, no se pudo estudiar la influencia de la temperatura en el error del método. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente, cuyas variaciones no sobrepasaron los 5°C.

Las lecturas se hicieron rápidamente para evitar una variación grande en la temperatura de la solución de referencia y cada dos muestras leídas se cambió la misma por otra porción fresca.

II-6 Estudio de posibles interferencias para altas concentraciones.

De acuerdo con lo estudiado en II-3 las especies que podrían interferir en este método son: PO_4^{-3} , Fe^{+3} , Mo^{+6} , V^{+5} y TBP.

Se prepararon patrones con igual concentración de uranio (60,40gU/l) por pesada de alícuotas de la solución "madre" de nitrato de uranio, se agregó una de las especies interferentes a cada matraz de tal manera que su concentración resultante fuera cinco veces mayor que la proveniente de su concentración máxima teórica en la solución de TBP.

Las sustancias usadas para este fin fueron: fosfato monoácido de amonio, alumbre férrico amónico, molibdato de amonio tetrahidratado, vanadato de amonio y TBP puro.

Se dejó un patrón sin agregado de interferencias para comparación.

Se midieron las transmitancias relativas en la forma descripta para la curva II, con respecto a la solución de referencia de 49,25 gU/l.

Los resultados obtenidos están dados en la tabla XII.

T A B L A X I I

Estudio de interferencias para altas absorbancias.

Especie Estudiada	Concentración en la muestra (mg/l)		% T	Absorbancia Relativa
	Máxima teórica	Ensayada		
Blanco	- - -	- - -	75,9	0,1198
Fosfato	25	125	75,9	0,1198
Fe(III)	2,5	13	75,9	0,1198
Mo(VI)	5	25	75,9	0,1198
V(V)	5	25	75,9	0,1198
TBP	50 (1)	50	75,9	0,1198

(1) Concentración en la solución a medir.

De los resultados obtenidos se deduce que las sustancias ensayadas no interfieren en el método estudiado para altas concentraciones.

II-7 Análisis de muestras con altas concentraciones de uranio y comparación de los resultados con los obtenidos por otros métodos.

Con el método estudiado se analizaron muestras artificiales de TBP con concentraciones variables de uranio (20-120 gU/l).

Para las muestras con concentraciones de 20-50 gU/l se tomaron 25 ml de fase orgánica.

Se realizó la extracción, midiendo la absorbancia contra la referencia adecuada.

Las concentraciones de las muestras se obtienen directamente de las curvas de calibración con las absorbancias relativas medidas o se calculan con la fórmula:

$$C = C_1 + FA_R \quad \text{donde}$$

C = concentración de la muestra (gU/l)

C_1 = concentración de la referencia usada (gU/l)

A_R = absorbancia relativa medida

FA_R/A_2 de la pendiente de la curva de calibración

Paralelamente se analizaron las mismas muestras con el método volumétrico (Apéndice, método 3).

En la tabla XIII se dan los valores hallados por ambos métodos, así como la desviación absoluta (D) y relativa (D%) del método espectrofotométrico respecto del volumétrico.

De los valores tabulados se deduce que la desviación relativa del método espectrofotométrico diferencial para altas concentraciones, respecto del volumétrico es menor del 1%.

Al no poder prepararse directamente las soluciones de TBP utilizadas como muestras, partiendo de un patrón de uranio, no se conoce el valor exacto de la concentración para las mismas. Eso impide calcular el error absoluto y relativo para el método estudiado.

T A B L A XIII

Análisis comparativo de muestras de TRP al 30% con uranio por espectrofotometría diferencial y volumetría.

Muestra Nº	Curva de cali- bración usada	Concentración de uranio(gU/l)		D	D%
		M é t o d o			
		Espectrofotométrico	Volumétrico		
1	II	22,6	22,4	+0,2	0,9
2	II	31,6	31,2	+0,4	0,8
3	II	43,0	43,2	-0,2	0,5
4	II	61,6	62,1	-0,5	0,8
5	II	77,1	77,4	-0,3	0,4
6	IV	95,2	95,9	-0,7	0,7
7	IV	102,2	102,6	-0,4	0,4
8	IV	112,8	112,1	+0,7	0,6
9	VI	119,9	120,5	-0,6	0,5
10	VI	121,2	121,6	-0,4	0,3

II-8 Trazado de las curvas de calibración para bajas concentraciones.

En el rango de bajas concentraciones (Método III) y para error fotométrico absoluto constante, la ganancia teórica en precisión para una medición espectrofotométrica diferencial, respecto de la común, está dada por la fórmula:

$$\frac{1/T \ln T}{1 - T_2/T \ln T} = \frac{1}{1 - T_2} \quad \text{siendo } T_2 = \text{transmitancia de la referencia}$$

para $L = 0\%$.

Es decir que la ganancia teórica en precisión aumenta con la transmitancia de la solución de referencia.

Hay un valor máximo para T_2 , pasado el cual resulta imposible balancear el aparato para el 0 y 100% de la escala de lectura.

Para el trazado de las curvas de calibración se prepararon tres soluciones de referencia, por pesada de alícuotas de la solución "madre" de nitrato de uranilo.

Las concentraciones de estas referencias fueron de 25,00, 5,00 y 4,00 gU/l, estando esta última concentración ya muy próxima a la mínima con la cual se puede balancear el equipo usado, para $L=0\%$ y $L = 100\%$.

Con alícuotas de la solución "madre" de nitrato de uranilo se prepararon todos los patrones, en la forma habitual, cuyas absorbancias se midieron con respecto a las tres soluciones de referencia indicadas.

Para hacer la medición de los mismos se colocó la cubeta con agua destilada en el haz de luz trabajando con sensibilidad del fotomultiplicador alta, 3 ó 4 por ejemplo, se calibró el 100% de la escala de lectura, llevando a cero el miliamperímetro con la ranura y la perilla de sensibilidad del aparato.

Con la solución de referencia en el paso de luz, se ajustó luego el 0% de la escala, usando el supresor de cero del fotomultiplicador y la perilla de corriente en oscuridad del espectrofotómetro.

En la forma descripta y por aproximaciones sucesivas, se consiguen

calibrar la escala de lectura. A continuación se midió $\%T$ relativa para el patrón correspondiente. De ella se calculó el valor de la absorbancia relativa (A_1).

Se invirtieron las soluciones de referencia y patrón en las cubetas y se volvió a medir, calculándose A_2 . Se promediaron ambos valores, obteniéndose la absorbancia relativa del patrón.

Usando el método descrito se midieron las transmitancias de todos los patrones preparados y se trazaron las curvas de calibración VII (Apéndice, figura 11), IX y X (Apéndice, figura 12). Las condiciones experimentales para cada una constan en el gráfico respectivo.

Usando las referencias de 4 y 5 gU/l, la estabilidad del equipo disminuye y las lecturas con reproducibilidad al 0,1% se hacen más difíciles.

Las curvas trazadas se apartan de la linealidad, en un todo de acuerdo con la teoría. La pendiente de las mismas aumenta al disminuir la concentración de la referencia usada.

Por espectrofotometría común (Método I) se midieron las absorbancias de los patrones anteriores representándose estos valores en las curvas VIII y XI (Apéndice, figuras 11 y 12). Las condiciones experimentales para las mismas, constan en los gráficos correspondientes.

Por comparación de la curva VII con la VIII y de las IX y X con la XI se puede estimar la ganancia de precisión, para igual error fotométrico absoluto, del método diferencial respecto del común.

Teóricamente la ganancia de precisión, usando la referencia de 5,00 gU/l cuya transmitancia es 90,8% resulta:

$$\frac{1}{1 - 0,908} = \frac{1}{0,092} \approx 11$$

Este valor se puede deducir también de la representación de la figura 7. Análogamente se podría hacer para el caso de mediciones según el método II (alta absorbancia).

II-9 Estudio de posibles interferencias para bajas concentraciones.

Se prepararon patrones con 2,00 gU/l, agregando a los mismos las probables interferencias, en forma similar a la descrita en II-6. Se leyeron las transmitancias relativas con el procedimiento dado en II-8, usando la referencia de 5,00 gU/l.

Los resultados obtenidos están dados en la tabla XIV.

T A B L A XIV

Interferencias para bajas concentraciones.

Especie Estudiada	Concentración en la muestra (mg/l)		%T	Absorbancia Relativa (A_r)	ΔA_r
	Máxima teórica	Ensayada			
Blanco	- - -	- - -	52,5	0,2798	- - -
Fosfato	25	125	54,0	0,2676	-0,0122
Fosfato	25	25	52,7	0,2782	-0,0016
Fe(III)	2,5	13	49,2	0,3080	+0,0282
Fe(III)	2,5	2,5	51,9	0,2848	+0,0050
Mo(VI)	5	25	52,5	0,2798	0,0000
V(V)	5	25	52,5	0,2798	0,0000
TRP	50 (1)	50	52,5	0,2798	0,0000

(1) Concentración en la solución a medir

De acuerdo con los valores obtenidos, se deduce que las especies Mo(VI), V(V) y TRP no interrieren en la medición.

Para la concentración máxima teórica de fosfato en la muestra (25 mg/l) el error en la determinación, para una solución con 2 gU/l, es de -0,6%. Para concentraciones mayores de uranio, el error relativo disminuye.

El error que introducirá la concentración máxima teórica el Fe(III) en una solución con 2 gU/l, se calcula en +1,5%. Este error dismi-

nuye para concentraciones mayores de uranio.

Estos errores en las soluciones con bajas concentraciones de uranio no afectan al balance de masas en el proceso a controlar.

II-10 Análisis de muestras con bajas concentraciones de uranio y comparación de los resultados con los obtenidos por otros métodos.

Se prepararon soluciones sintéticas de TBP al 30% con concentraciones variables de uranio desde 0,1 a 15 gU/l. Se analizaron las mismas con el método diferencial estudiado, por espectrofotometría común y por volumetría (Apéndice, método 3).

Para el análisis espectrofotométrico de muestras con concentraciones de uranio menores de 0,5 g/l, se tomaron 50 ml de fase orgánica. Para concentraciones de 15-20 gU/l se partió de 5 ml de la misma.

Las concentraciones para estas muestras se calcularon usando las curvas VII y IX, para el método diferencial y las curvas VIII y XI, para la espectrofotometría común.

En la tabla XV constan los datos obtenidos por los tres métodos, así como las desviaciones (D) y las desviaciones porcentuales (D%) de los resultados espectrofotométricos respecto de los volumétricos.

T A B L A X V

Análisis de muestras sintéticas de TBP al 30% con bajas concentraciones de uranio.

Curva usada		Resultados Ug/l			Desviación			
Espectrof. común	Espectrof. Diferencial	Espectrof. común	Espectrof. diferencial	Volumetría.	Espectrof. común		Espectrof. diferencial	
					D	D%	D	D%
XI	IX	0,07	0,103	0,101	-0,03	30	+0,002	2
XI	IX	1,10	1,00	1,01	+0,99	10	-0,01	1
XI	IX	2,20	2,02	2,05	+0,15	7	-0,03	1
VIII	VII	4,93	5,11	5,13	-0,20	4	-0,02	0,4
VIII	VII	10,46	10,10	10,16	+0,36	3	-0,06	0,6
VIII	VII	14,27	14,60	14,71	-0,44	3	-0,11	0,8

De los resultados obtenidos se concluye que la desviación de los mis-

mos, obtenidos con el método diferencial con respecto al volumétrico, es menor que la de los resultados obtenidos por la espectrofotometría común, con respecto al mismo método.

La desviación porcentual máxima encontrada para el método diferencial, respecto del volumétrico, es 2%.

III - CONCLUSIONES

- 1 - Se estudia un método para la determinación de uranio en soluciones de TBP al 30% en querosene. El mismo es aplicable a muestras con concentraciones de uranio variables entre 0,1 y 130 gU/l y podrá usarse en el control del proceso de obtención de uranio de pureza nuclear por extracción con TBP, en equipos de columnas pulsantes o mezcladores-sedimentadores.
- 2 - Dicho método consiste en la extracción del uranio desde el TBP con solución de sulfato de amonio 3 molar, ajuste de la acidez del medio para eliminar la interferencia del Fe^{3+} ~~afectado~~ extraído con el uranio, filtración y lectura de la absorbancia del extracto por las técnicas de espectrofotometría diferencial, para altas o bajas concentraciones.
Se trazan curvas de calibración y se establecen condiciones experimentales de medición para cada caso.
- 3 - Se estudia el efecto de posibles interferencias en el rango de altas concentraciones (20-130 gU/l) y se concluye que las mismas no afectan a la exactitud del método.
- 4 - Se analizan muestras sintéticas de TBP con altas concentraciones de uranio y se comparan los resultados con los obtenidos por el método volumétrico que se aplica actualmente.
Las desviaciones de los resultados obtenidos con el método estudiado respecto de los obtenidos con el volumétrico, son menores del 1%.
- 5 - Se estudian las posibles interferencias para bajas concentraciones (0,1-20 gU/l). Se concluye que el fosfato y el hierro (III), con sus máximas concentraciones posibles en las soluciones de TBP, producen errores máximos de -0,6 y + 1,5% respectivamente, cuando la concentración de uranio es del orden de 2 g/l en las muestras analizadas.
- 6 - Se analizan muestras sintéticas de TBP con bajas concentraciones de

uranio y se comparan los resultados obtenidos con el método diferencial estudiado con respecto a los obtenidos por el método volumétrico y la espectrofotometría común.

Se deduce que la desviación máxima para el método estudiado respecto del volumétrico es del 2%, valor muy inferior al obtenido comparando la espectrofotometría común con la volumetría.

- 7 - De los resultados obtenidos se concluye que el método estudiado es útil para los fines propuestos, presentando ventajas adicionales en lo referente a simplicidad operacional, rapidez y economía.



IV - A P E N D I C E

Figura 8

CURVAS DE CALIBRACION PARA ALTAS CONCENTRACIONES

CURVA I - $L_1 = 100\%$ con referencia de 49,25 gU/l ($A_1 = 0,5115$ c/H₂O)

- $\lambda = 410$ mμ

- Ancho de ranura = 0,52mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 2

- Supresor de cero = 0

CURVA II - $L_1 = 100\%$ con referencia de 49,25 gU/l ($A_1 = 0,5225$ c/H₂O)

- $\lambda = 410$ mμ

- Ancho de ranura = 0,1 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 4

- Supresor de cero = 0

Figura 8

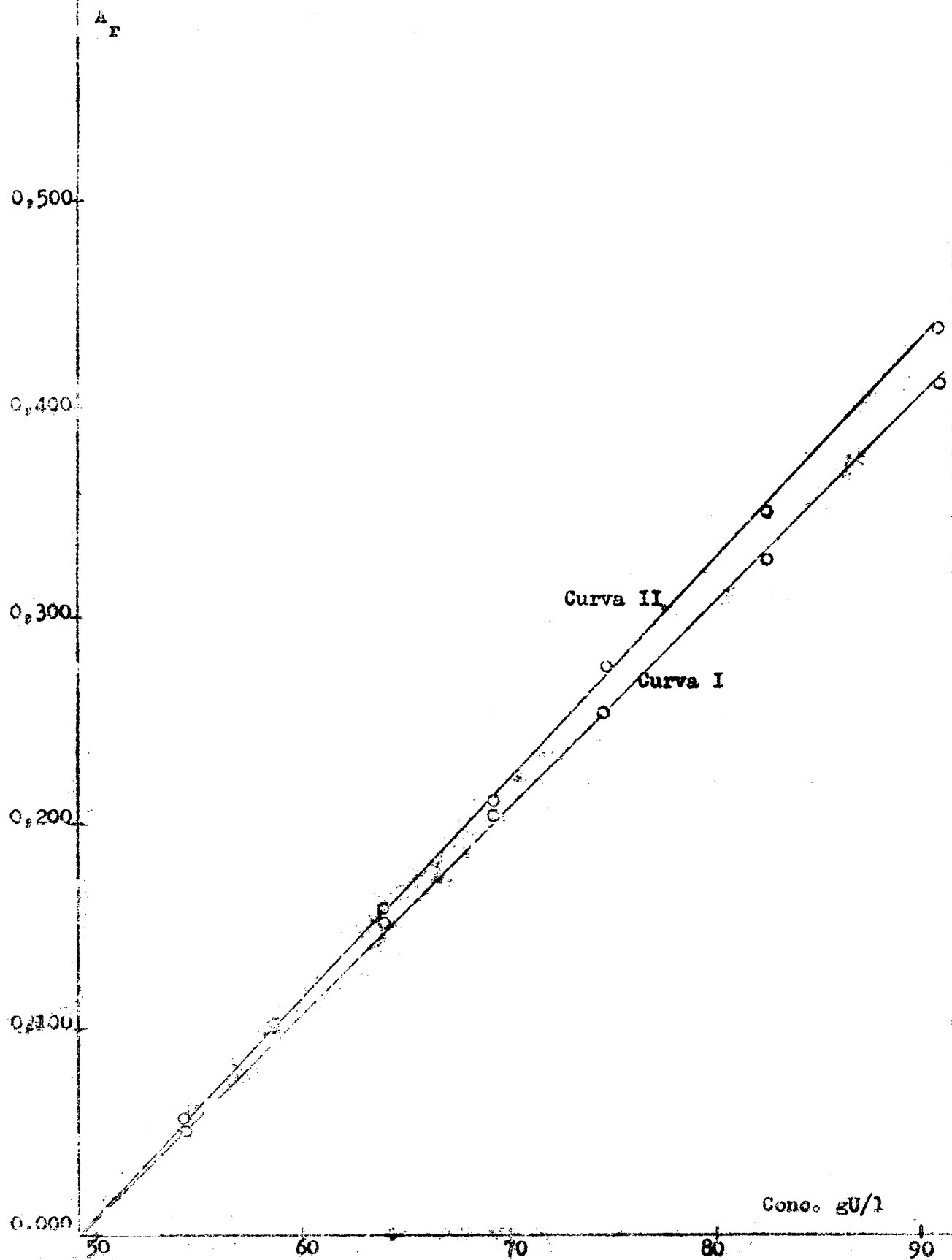


Figura 9

CURVAS DE CALIBRACION PARA ALTAS CONCENTRACIONES

CURVA III -- $L_1 = 100\%$ con referencia de 91,55 gU/l ($A_1 = 0,9489$ o/H₂O)

- $\lambda = 410$ mμ

- Ancho de ranura = 0,9 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 2

- Supresor de cero = 0

CURVA IV - $L_1 = 100\%$ con referencia de 91,55 gU/l ($A_1 = 0,9586$ o/H₂O)

- $\lambda = 410$ mμ

- Ancho de ranura = 0,19 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 4

- Supresor de cero = 0

Figura 9

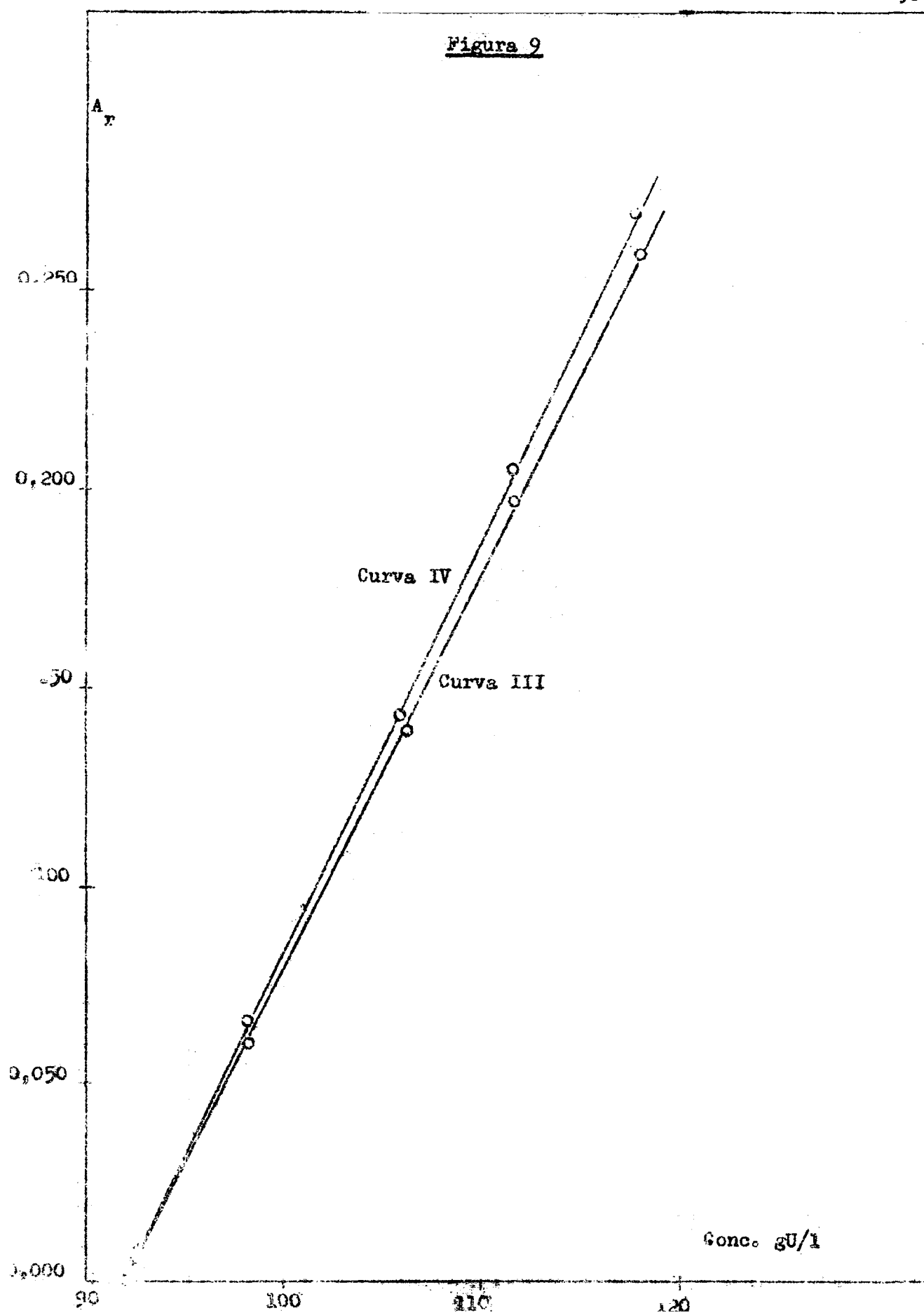


Figura 10

CURVAS DE CALIBRACION PARA ALTAS CONCENTRACIONES

CURVA V - $L_1=100\%$ con referencia de 111,1 gU/l ($A_1=1,1612$ c/H₂O)

- $\lambda = 410$ m μ

- Ancho de ranura = 1,1 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 2

- Supresor de cero = 0

CURVA VI - $L_1=100\%$ con referencia de 111,1 gU/l ($A_1=1,1812$ c/H₂O)

- $\lambda = 410$ m μ

- Ancho de ranura = 0,2 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 4

- Supresor de cero = 0

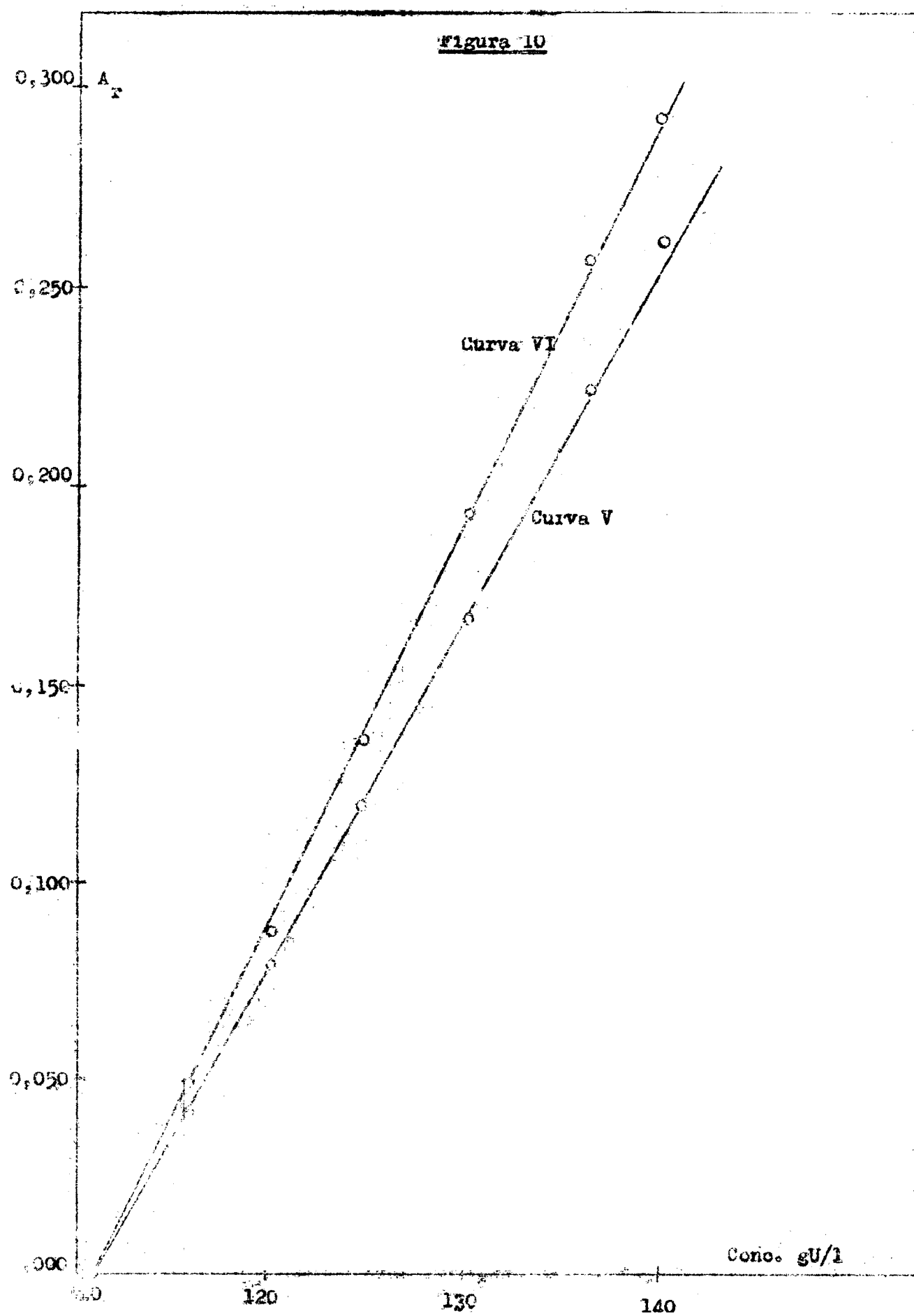
Figura 10

Figura 11

CURVAS DE CALIBRACION PARA BAJAS CONCENTRACIONES

CURVA VII - $L_2 = 0\%$ con referencia de 25 gU/l ($A_2 = 0,2518$ contra agua)

- $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- Ancho de ranura = 0,19 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 3

- Supresor de cero = 3

CURVA VIII - $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- Ancho de ranura = 0,13 mm

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 3

- Supresor de cero = 0

Figura 11

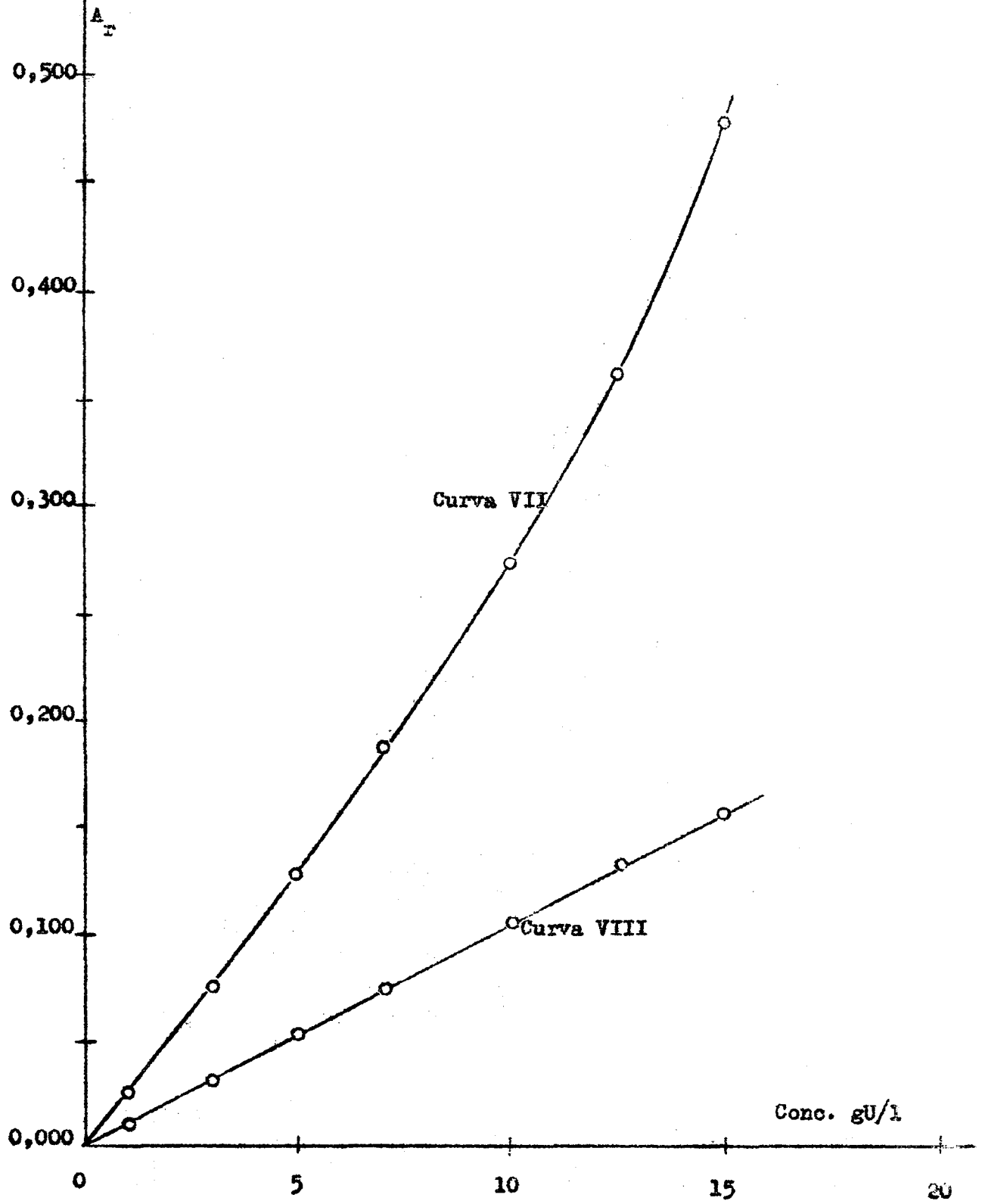


Figura 12

CURVAS DE CALIBRACION PARA BAJAS CONCENTRACIONES

CURVA IX - $L_2=0\%$ con referencia de 5,00 gU/l ($A_2=0,0531$ y $\%T=88,50/H_2O$)

- $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- Ancho de ranura = 0,09 mm

- Supresor de cero = 5

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 4

CURVA X - $L_2=0\%$ con referencia de 4,00gU/l ($A_2=0,0419$ y $\%T=90,8 \text{ c}/H_2O$)

- Ancho de ranura = 0,23 mm

- $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- Supresor de cero = 5

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 3

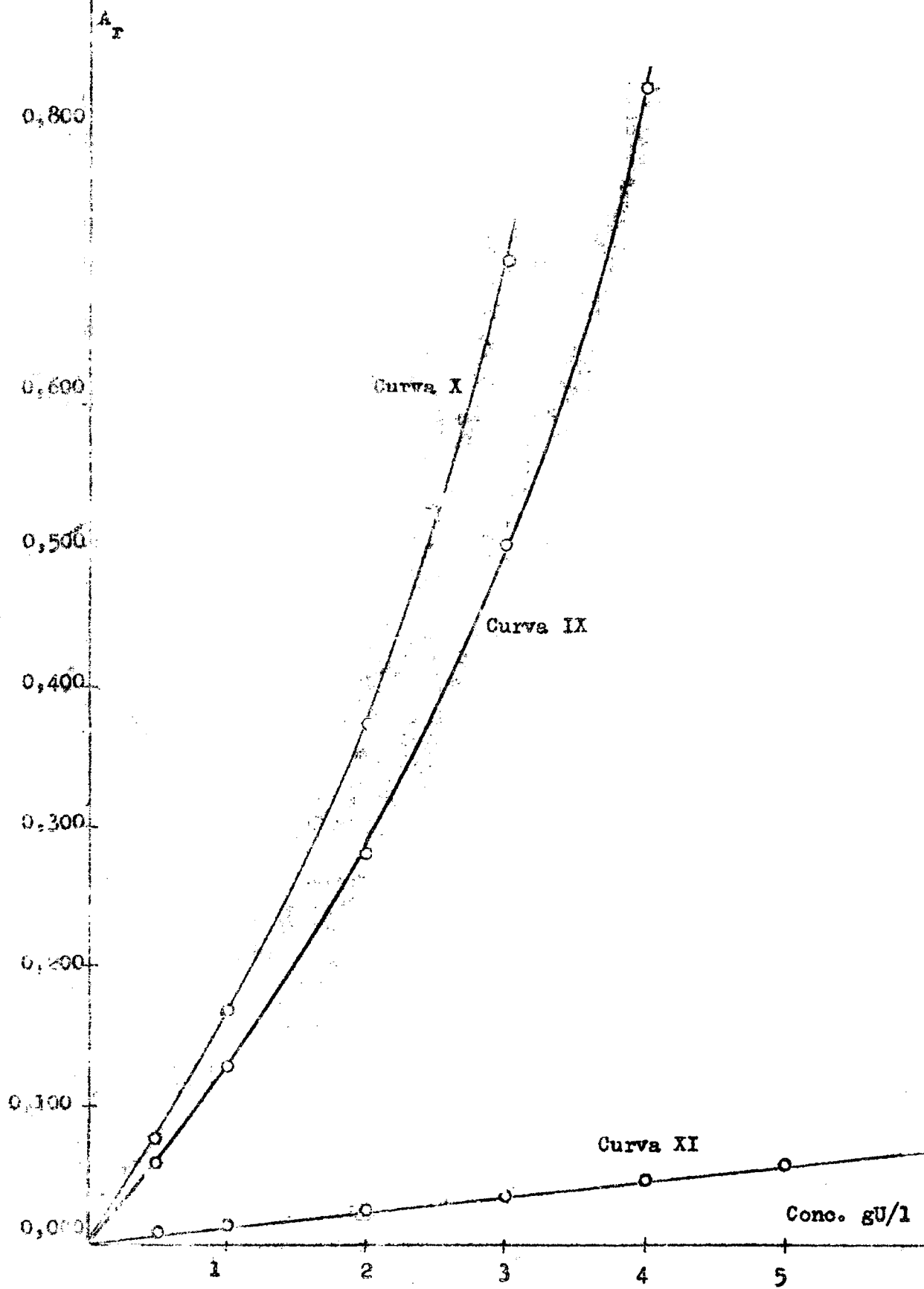
CURVA XI - $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- Ancho de ranura = 0,05 mm

- Supresor de cero = 0

- Sensibilidad del fotomultiplicador = 4

Figura 12



MÉTODOS ANALÍTICOS USADOS

METODO 1 - Determinación alométrica de TBP (56)

Para la determinación de TBP en sus soluciones en querosene, se satura una porción de las mismas por agitación con igual volumen de ácido nítrico 8 molar. Se repite esta agitación dos veces más y se titula una alícuota de aquélla. en medio heterogéneo, con solución de hidróxido de sodio 0,2N, usando azul de bromotimol, como indicador.

Previamente se traza una curva de calibración con soluciones de TBP de concentraciones variables, de 5 a 30% (V/V), usando el procedimiento descripto.

Con el volumen de base gastada en la titulación de la muestra se calcula la concentración de TBP en la misma, usando la curva de calibración.

METODO 2 - Determinación de acidez libre en presencia del ión uranilo hidrolizable (57)

Para determinar acidez libre en presencia del ión uranilo hidrolizable, ya sea en fase acuosa u orgánica, se compleja a éste con un exceso de solución de oxalato de potasio al 8% y se titula potenciométricamente hasta $\text{pH} = 5,5$ con solución de hidróxido de sodio 0,1N. Previamente se ajusta el pH de la solución de oxalato al mismo valor, usando para ello una solución de ácido oxálico.

El error de éste método es de aproximadamente 5% para valores altos de acidez libre, pero se incrementa mucho para valores menores y en presencia de gran concentración de ión uranilo.

METODO 3 - Determinación de uranio en soluciones de TBP (58)

Se estudió un método de determinación volumétrica del uranio contenido en soluciones de TBP, en ausencia de sustancias interferentes.

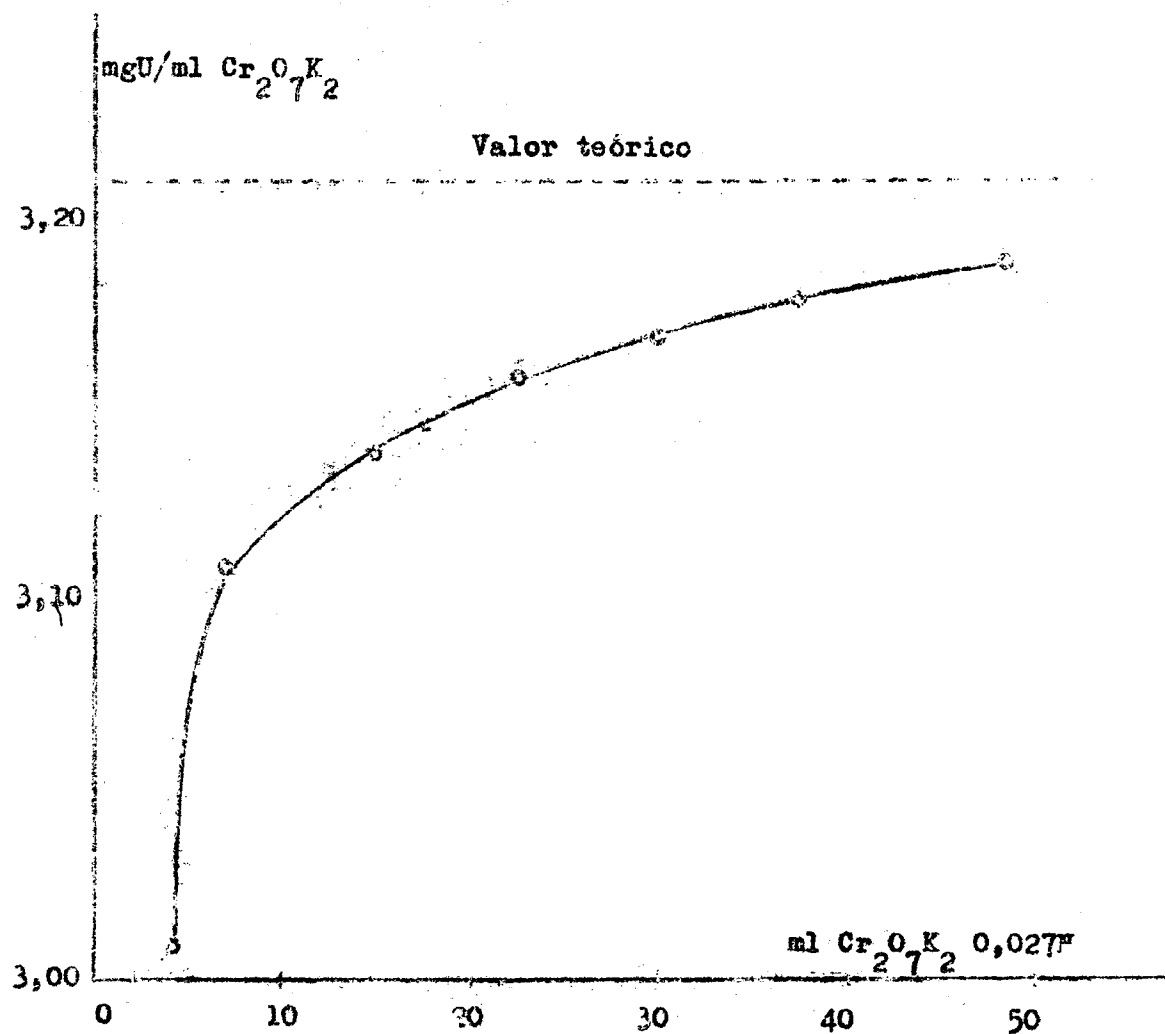
El mismo consiste en la extracción del uranio contenido en la fase orgánica con solución de sulfato de amonio 3 molar eliminación del ácido nítrico presente por agregado de ácido sulfúrico y doble evaporación hasta humos blancos, reducción en columna de Jones y titulación del uranio con solución de dicromato de potasio.

Como el factor oxidimétrico para las soluciones de dicromato de potasio varía en función del uranio presente en la solución a titular (59), (60) y (61), se estudió dicha variación preparando patrones de uranio y titulándolos en la forma descripta. Los valores para los factores oxidimétricos de distintas soluciones de dicromato de potasio, están representados en las figuras 13, 14 y 15.

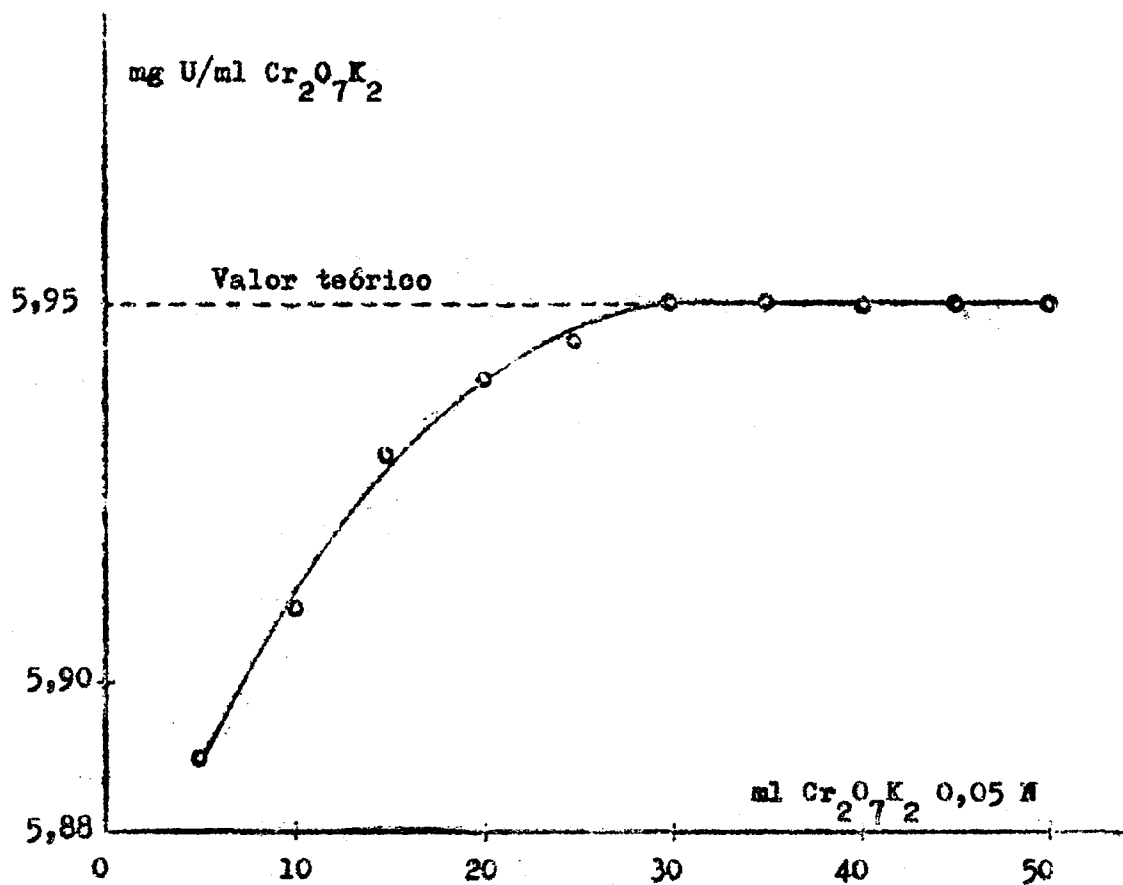
Usando estos valores se titularon muestras de TBP con uranio.

Paralelamente se valoraron las mismas muestras por gravimetría, previa extracción del uranio desde la fase orgánica con solución de acetato de amonio. La desviación máxima de los resultados obtenidos con el método propuesto, respecto del gravimétrico fué de $\pm 0,3\%$

Figura 13

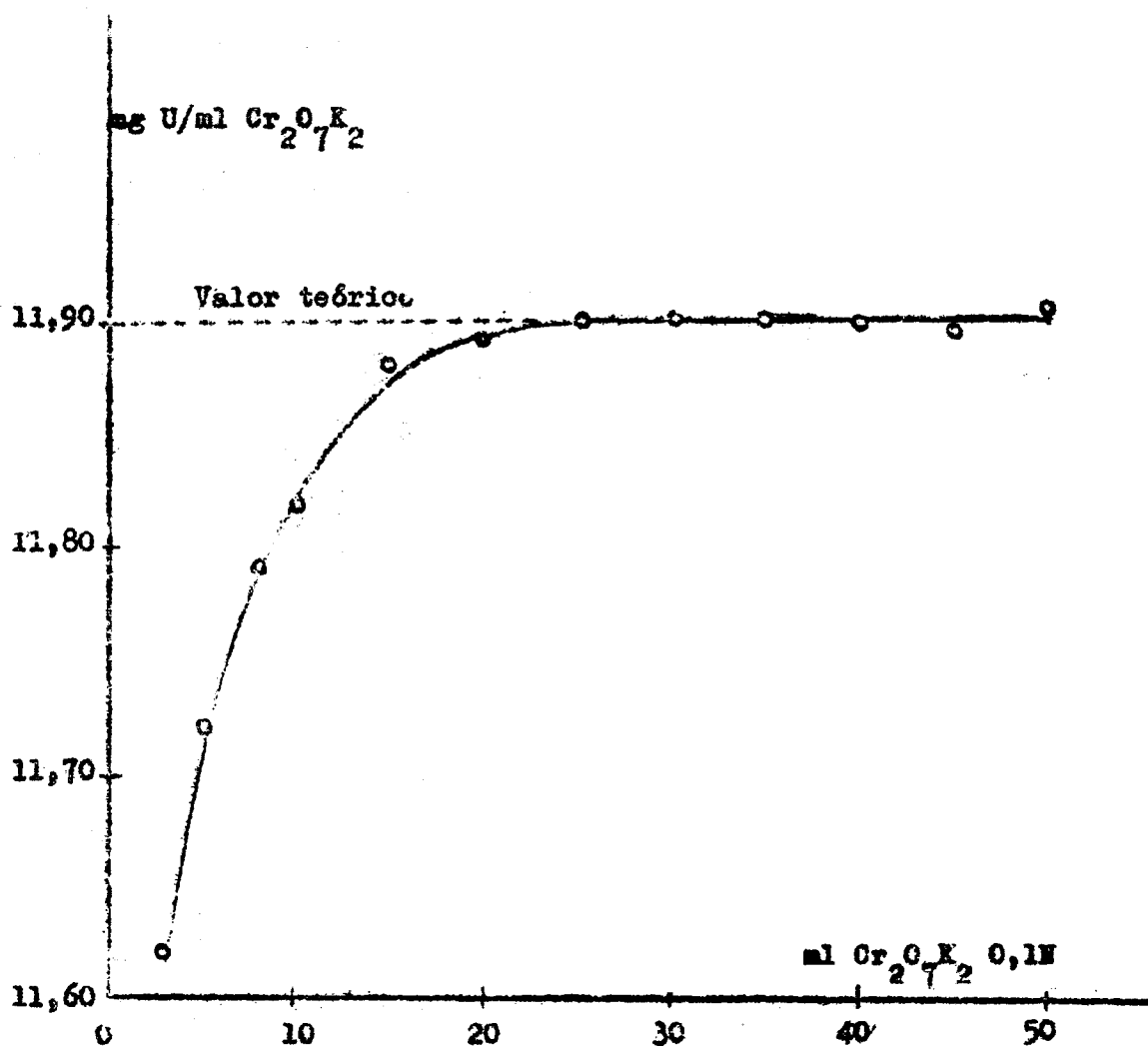


Valores del factor oxidimétrico para solución 0,027N de dicromato de potasio en función del volumen gastado de dicha solución.

Figura 14

Valores del factor oxidimétrico para solución de dicromato de potasio 0,05 N en función del volumen gastado de la misma.

Figura 15



Valores del factor oxidimétrico para solución de dicromato de potasio 0,1N en función del volumen gastado de la misma.

METODO 4 - Determinación de TBP en soluciones acuosas (62)

Se modificó el método para la determinación de TBP en soluciones acuosas (63). Este consiste en la medición de la absorbancia del TBP en el infrarrojo, previa extracción del mismo desde la fase acuosa con un solvente adecuado.

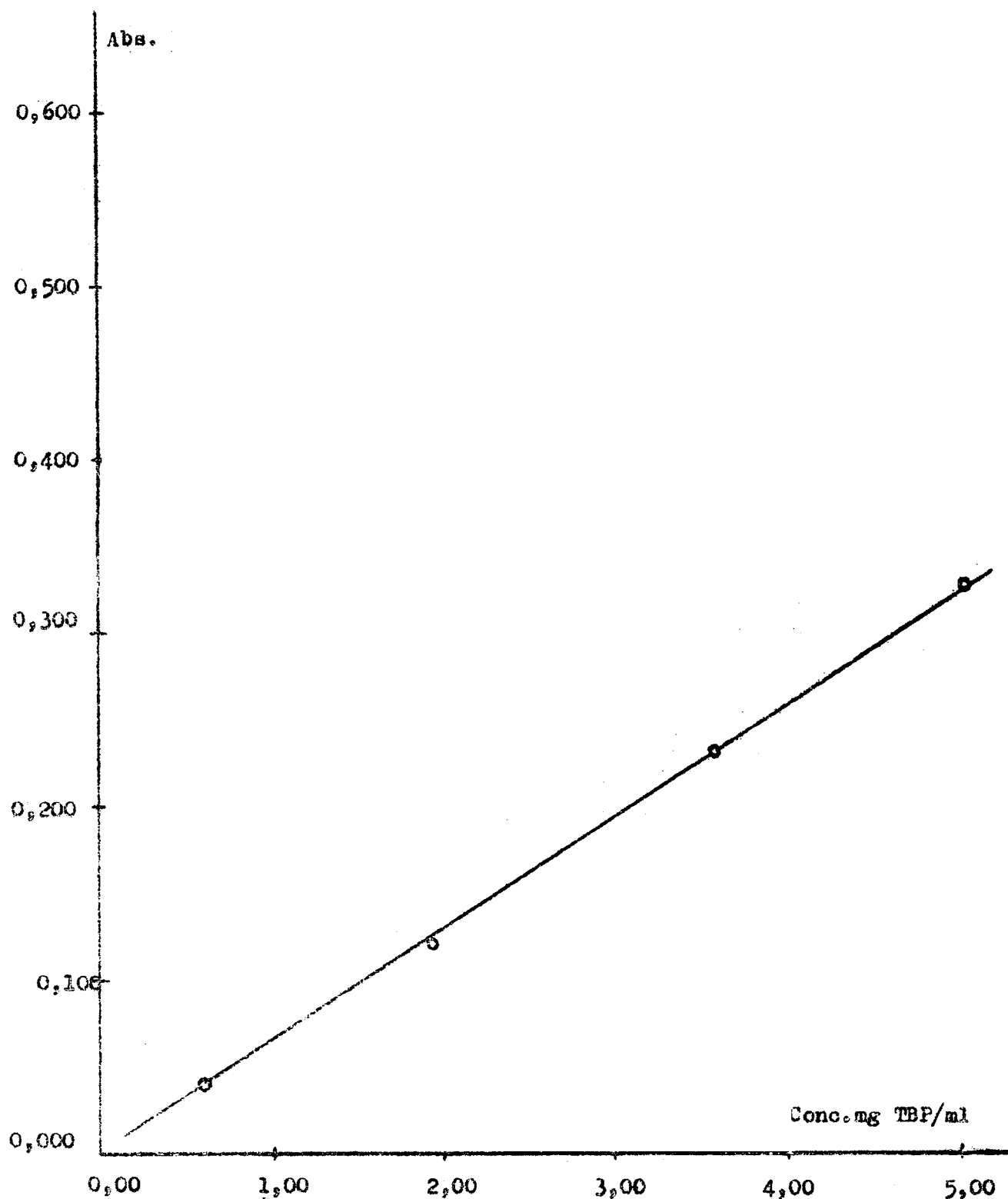
En el trabajo citado se usó al tetracloruro de carbono como extractante, leyendo la absorbancia del TBP en la fase orgánica en las bandas de 1031 y 1061 cm^{-1} . Esta última es poco sensible, como se comprobó en el presente trabajo. Además el tetracloruro de carbono tiene una absorbancia relativamente alta en la zona de las bandas usadas. Por ello se lo reemplazó por sulfuro de carbono, cuya absorbancia es mucho menor en la zona citada.

También se encontró que la banda situada en 1280 cm^{-1} es útil para la medición. Usando a ésta y con patrones de TBP en sulfuro de carbono se trazó la curva de calibración de la figura 16.

Se valoraron soluciones acuosas con concentraciones conocidas de TBP, usando esta última banda y la curva de calibración trazada. Los resultados obtenidos acusaron un error máximo de 4%.

Como el sulfuro de carbono no extrae al sulfato de amonio desde una fase acuosa, se utilizó este método estudiado para la determinación del TBP contenido en la solución de sulfato de amonio usada como extractante en el método espectrofotométrico diferencial estudiado.

FIGURA 16



Curva de calibración para la determinación de TBP por absorción en el infrarrojo.

Número de onda = 1280 cm^{-1}

Celdas de cloruro de sodio de espesor = 0,400 mm

V - BIBLIOGRAFIA

- 1 - LE MOORE R., U.S.A.E.C., AECD-3196 (1951)
- 2 - JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE, Report 1047 (1963)
- 3 - RYLE B.G. y Col., U.S.A.E.C., TID-5295 (1956)
- 4 - THAYER H.E., Proc. of the 2nda. U.N.I.C. on the Peac. uses of Atomic Energy, 4, 22 (1958)
- 5 - POTTIER, P, C.E.A.-Serac, oct. 1962
- 6 - REGIFE J.M. y RAMOS L., Forum Atómico Español, Primeras Jornadas Nucleares, Ponencia II-4-7 (1963)
- 7 - RODDEN C.J., Analytical Chemistry of the Manhattan Project, First Ed. Mc Graw Hill Ed., New York (1950) pág.51
- 8 - RODDEN C.J., Obra citada, pág.14
- 9 - CHAPMAN D. y DUNCAN J., U.S.A., BR-508, sept.28 (1944)
- 10 - NOYCE W.K., U.S.A., CC-2942, jul.18 (1945) pág.3
- 11 - KORACH M. y col., U.S.A., C-4.360.1, jul.14 (1945) pág.9
- 12 - WEBER DE D'ALESSIO A. y CAPACCIOLI J.H., Publicación de la Dirección de Investigaciones Científicas-C.N.E.A. (1962)
- 13 - RODDEN C.J., Obra citada, pág.83
- 14 - Mc CLAIN L.H. y col., Actas 1º Conf.Int.sobre Util.de la Energía Atómica con fines pacíficos, 8, 35 (1956)
- 15 - ABRLAND S., Acta Chemica Scandinavia, 6, 1151-67 (1951)
- 16 - BACON A. y MILNER G.W.C., The Analyst, 81, 456 (1956)
- 17 - SUSANO C.P., MENIS O. y TALBOTT C.K., Anal.Chem.28, 1072 (1956)
- 18 - CAPACCIOLI J.H., Trabajo no publicado (C.N.E.A.)
- 19 - KORTUM O., Angew Chem., 50, 193 (1937)
- 20 - BASTIAN R., Anal. Chem., 21, 972 (1949)
- 21 - HISKEY C.F., Anal. Chem., 21, 1440 (1949)
- 22 - HISKEY C.F., RABINOWITZ J. y YOUNG I.G., Anal. Chem., 22, 1464(1950)
- 23 - HISKEY C.F. y YOUNG I.G., Anal. Chem., 23, 1197 (1951)
- 24 - REILLEY C.N. y CRAWFORD C.M., Anal.Chem., 27, 716 (1955)
- 25 - CATALANO E. y RUELLA L.P.B.de, 8º Congreso Latinoamericano de Química-Buenos Aires (1962)

- 26 - TWYMAN F. y LOTHIAN G.F., Proc.Phys.Soc.(London), 116, 643 (1933)
- 27 - BASTIAN R., WEBERLING R. y PALILLA F., Anal.Chem., 22, 160 (1950)
- 28 - NEAL N.T.L., Analyst, 72, 403 (1954)
- 29 - MILLNER G.W.C. y PHENNAH P.J., Analyst, 79, 414 (1954)
- 30 - CARVALHO, R.A.G. de, Anal.Chem., 30, 1124 (1958)
- 31 - BACON A. y MILNER G.W.C., Anal.Chem. Acta, 15, 573 (1956)
- 32 - PASTOR R., Anal.Chem., 23, 580 (1951)
- 33 - WATKINS G.H. y MEYER A.S.Jr., Anal.Chem., 23, 299 (1951)
- 34 - PALILLA F.C., ADER W. y HISKEY C.F., Anal.Chem., 25, 926 (1953)
- 35 - YOUNG I.G. y HISKEY G.F., Anal.Chem., 23, 506, (1951)
- 36 - BANERJEE D.K., Anal.Chem., 29, 55 (1957)
- 37 - WHITE J.C., MEYER A.S.Jr. y MANNING D.L., Anal.Chem., 28, 956 (1956)
- 38 - GEE A. y DEITZ V R., Anal.Chem., 25, 1320 (1953)
- 39 - LOTHE J.J., Anal.Chem., 28, 949 (1956)
- 40 - MANNING D.L. y WHITE J.C., Anal.Chem., 27, 1389 (1955)
- 41 - FREUND H. y HOLBROOK W.F., Anal.Chem., 30, 462 (1958)
- 42 - OHNWEILER O.A. y MEDITSCH J.O., Anal.Chem., 30, 450 (1958)
- 43 - PHILIPS G., Analyst, 83, 75 (1958)
- 44 - BANKS C.V., SPRONER J.L. y O'LAUGHLIN J.W., Anal.Chem., 30, 458 (1958)
- 45 - CROUTHAMER S.E. y JOHNSON C.E., Anal.Chem., 24, 1780 (1952)
- 46 - SILVERMAN L. y MOUDY L., Anal.Chem., 28, 45 (1956)
- 47 - ATOMIC ENERGY RESEARCH ESTABLISHMENT, AERE-C/R-1749 (1955)
- 48 - BANKS C.V., SPRONER J.L., Anal.Chem., 28, 1894 (1956)
- 49 - BANKS C.V. y BURKE K.E., Anal.Chem., 29, 995 (1957)
- 50 - ROSS S.D. y WILSON D.W., Analyst, 85, 51 (1960)
- 51 - ROSS S.D. y WILSON D.W., Analyst, 85, 276 (1960)
- 52 - RODDEN C.J., Obra citada, pág.46
- 53 - RODDEN C.J., Obra citada, pág.93
- 54 - RODDEN C.J., Obra citada, pág.122
- 55 - DESESA M.A., U.S.A.E.C., TID-7002, pág.69 (1956)
- 56 - DESESA M.A., U.S.A.E.C., TID-7002, pág.86 (1956)