

E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1984

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE EXPLORACION

DETERMINACION DE TORIO EN MUESTRAS MINERALES

Hector

Dr. Fernando H. LARUMBE
Tec. María C. SKRZYWANEK
Constina

Buenos Aires

, 1984

I N D I C E

	Pag.
RESUMEN	1
PARTE EXPERIMENTAL	1
SOLUCIONES	1
MATERIAL	1
APARATOS	1
CURVA DE CALIBRACION	2
PROCEDIMIENTO	3
ATAQUE DE MUESTRA	3
ACONDICIONAMIENTO DE COLUMNAS	3
SEPARACION CROMATOGRAFICA	3
CALCULO DE RESULTADOS	4
NOTAS	4
CONSIDERACIONES	5
BIBLIOGRAFIA	6
GRAFICOS	7-8-9-10-11

DETERMINACION DE TORIO EN MUESTRAS MINERALES

RESUMEN

Consiste en la separación del torio proveniente de la solución mediante resina catiónica del tipo DOWEX 50 W x 8. La solución obtenida por elución con oxalato de amonio, convenientemente tratada y mediante el agregado de ARSENAZO III desarrolla color, permitiendo una lectura espectrofotométrica a una longitud de onda de 660 nm y una cuantificación comparando con una curva de patrones preparada previamente. Límite de detección no menor de 20 ppm.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS

Nitrato de torio p.a.
Acido nítrico concentrado p.a.
Acido sulfúrico " p.a.
Acido perclórico " p.a.
Acido fluorhídrico " p.a.
Acido clorhídrico " p.a.
Acido oxálico " p.a.
Carbonato de sodio p.a.
Oxalato de amonio " p.a.
Arsenazo III - marca BDH
Nitrato de sodio p.a.
Resina Dowex catiónica 50 w x 8 - 50-100 mallas

SOLUCIONES

Acido clorhídrico 1 M
Acido clorhídrico 2 M
ARSENAZO III 0,1%
Acido oxálico 0,5%
Oxalato de amonio 4%

MATERIAL

- Probetas de 25 ml
- Vasos de teflón de 250 ml
- Vidrios de reloj
- Embudos de vidrio de 5 cm de Ø
- Papel de filtro S y S - Banda blanca de 7 cm de
- Matraces aforados de 50 ml, 100 y 250 ml
- Pipetas aforadas 5 - 10 - 15 - 20 ml

APARATOS

- Espectrofotómetro SHIMADZU UV-240 con graficador y celdas de 10 mm de paso óptico
- Columnas cromatográficas de 6 mm de Ø interno y 15 cm de longitud, con llave de teflón
- Plancha calefactora

CURVA DE CALIBRACION

- 1) Pesar 0,634 gr de nitrato de torio p.a. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y disolver con HCl 1M. Pasar a un matraz aforado de 250 ml y completar el volumen. Esta solución contiene 1000 ppM de torio.
- 2) Diluir 10,0 ml de la solución anterior a 100 ml, con matraz aforado. Esta solución tendrá 100 ppM.
- 3) Preparar siete vasos de teflón de 250 ml y agregar a seis de ellos (el primero se usa como "blanco") 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 y 10,0 ml de la solución de torio de 100 ppM, con lo cual se tendrá 0,0 - 50,0 - 100,0 - 200,0 - 300,0 - 500,0 y 1000,0 μg de Th respectivamente.
- 4) Agregar a cada vaso:

Acido nítrico concentrado	2 ml
Acido sulfúrico	" 2 ml
Acido perclórico	" 2 ml
Acido fluorhídrico	" 5 ml
- Calentar en plancha hasta sequedad (Ver Notas, 1)
- 5) Retomar el residuo con 25 ml de solución de HCl 1 M, calentar y pasar a matraces aforados de 50 ml.
- 6) Lavar el vaso dos veces con 5 ml de HCl 1 M cada vez. Agregar agua destilada y enrasar.
- 7) Con una pipeta volumétrica de 10,0 ml medir un volumen del concentrado de cada matraz y colocar dentro de la columna de Resina Dowex 50. Escurrir a una velocidad no mayor a 5-6 gotas por minuto. Desechar el líquido escurrido.
- 8) Lavar la columna dos veces con porciones de 10 ml de HCl 1 M, dejando escurrir a una velocidad no mayor de 20 gotas por minuto. Desechar el líquido escurrido. (Ver Notas, 2)
- 9) Lavar la columna con dos porciones de 10 ml cada una de solución de ácido oxálico 0,5% dejando escurrir a una velocidad no mayor a 20 gotas por minuto. (Ver Notas, 3)
- 10) Colocar debajo de cada columna matraces aforados de 100 ml y eluir el torio agregando a la columna 60 ml de solución de oxalato de amonio al 4%. Dejar escurrir a una velocidad no mayor a 35-40 gotas por minuto, reservando el matraz para desarrollo de color.
- 11) Agregar a cada matraz 30 ml de HCl (c), agitar y dejar enfriar. Luego agregar 8 ml de solución de ARSENAZO III al 0,1%. Llevar a volumen con agua destilada. Agitar y esperar una hora, antes de la lectura espectrofotométrica.
- 12) Leer absorbancia a una longitud de onda de 660 nm en celdas de 10 mm de paso óptico.
- 13) Trazar la curva de calibración usando absorbancia en función de concentración usando los valores obtenidos en el paso anterior.

PROCEDIMIENTO

A) ATAQUE DE LA MUESTRA

- 1) Pesar 50,0 mg (Ver Notas, 10) de muestra y pasar a un vaso de leflón de 250 ml de capacidad. Humedecer con gotas de agua destilada. Preparar otro vaso sin muestra para un ensayo como "blanco".
- 2) Agregar a cada vaso:

Acido nítrico concentrado	2 ml
Acido sulfúrico	" 2 ml
Acido fluorhídrico	" 5 ml
- 3) Calentar sobre plancha calefactora lentamente hasta completar el ataque. Lavar con agua destilada las paredes del vaso y continuar el calentamiento a sequedad. (Ver Notas, 1 y 4).
- 4) Medir con probeta 25 ml de HCl 2 M y agregar a cada vaso. Calentar sobre plancha hasta disolución total.
- 5) Filtrar en caliente por embudo de 5 cm de Ø y con papel banda blanca de 7 cm Ø. Recibir el filtrado en matraces de 50 ml. Lavar dos veces el vaso y el papel con 5 ml de agua caliente cada vez, juntando los líquidos del lavado con el contenido del matraz, que se tapa y se reserva.
- 6) Calcinar el residuo, (si lo hubiera) colocando el papel de filtro en cápsula de platino en mufla a 900 grados centígrados, previo secado en plancha.
- 7) Agregar a cada cápsula 0,5 gr de Na_2CO_3 y fundir en mufla, hasta obtener un líquido transparente. Enfriar. (Ver Notas, 11)
- 8) Agregar a cada cápsula 5-6 ml de agua destilada y gotas de HCl 2 M hasta no más desprendimiento de CO_2 . Enfriar e incorporar el contenido de cada cápsula al correspondiente matraz que se hallaba en reserva. Completar a volumen con agua destilada y agitar.

B) ACONDICIONAMIENTO DE COLUMNAS

Las columnas cargadas con resina catiónica Dowex 50 se lavan con dos porciones de 10 ml de HCl 1 M (Ver Notas, 5). Las columnas son de 6 mm de Ø interno y el lecho de resina tiene 7 cm de altura cuando está equilibrado con HCl 1 M (Ver Notas, 6)

C) SEPARACION CROMATOGRAFICA POR COLUMNAS

- 1) Con una pipeta graduada (Ver Notas, 7) se mide una alícuota conveniente de la solución del matraz y se deja escurrir en la parte superior de la columna. Se abre la llave y se deja fluir a una velocidad no mayor a 5-6 gotas por minuto.
- 2) Lavar con dos porciones de 10 ml cada una de HCl 1 M a velocidad no mayor a 20 gotas por minuto. Quedan fijos Th y Zr.
- 3) Se elimina el Zr por lavado de la columna con dos porciones de 10 ml cada solución de ácido oxálico al 0,5% a velocidad no mayor a 20 gotas por minuto. Se elimina el líquido de lavado.

- 4) Colocar un matraz de 100 ml debajo de la columna y proceder como se indica en los puntos 10, 11 y 12 de la curva de calibración. (Ver Notas, 2)

D) CALCULO DE RESULTADOS

Calcular la concentración del torio, usando la curva de calibración y expresar los resultados según la alícuota tomada, según se indica a continuación:

Alícuota (ml)	<u>p.p.M de Th</u>	<u>q % q de Th</u>
2	$\frac{2,5 \times \mu\text{g Th (o)} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{2,5 \times \mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$
5	$\frac{\mu\text{g Th} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{\mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$
10	$\frac{0,5 \times \mu\text{g Th} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{0,5 \times \mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$
20	$\frac{0,25 \times \mu\text{g} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{0,25 \times \mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$
25	$\frac{0,2 \times \mu\text{g Th} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{0,2 \times \mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$
50	$\frac{0,1 \times \mu\text{g Th} \times 10^4}{\text{peso muestra (mg)}}$	$\frac{0,1 \times \mu\text{g Th}}{\text{peso muestra (mg)}}$

(o) μg de Th según curva de calibración

NOTAS

- 1) No deben quedar restos de H_2SO_4 porque ello alteraría mucho la acidez final del medio, no siendo conveniente. Ver curvas de variación de color con acidez.
- 2) Este lavado elimina uranio, hierro y otras interferencias, fijando torio y circonio.
- 3) Esta elución elimina circonio.
- 4) Si el ataque no ha sido total, agregar 1 ml de H_2SO_4 (c), 5 ml de HF (c) y volver a evaporar a sequedad. Si ello aún no fuera suficiente, se intentará una fusión alcalina de Na_2CO_3 e Na OH sobre el residuo no atacado.
- 5) Este lavado se hace antes de cada determinación.
- 6) La cantidad aproximada de resina es de 1,4 gramos.

- 7) El valor de la alícuota depende del contenido de torio.
- 8) Este lavado elimina interferencias a la colorimetría final.
- 9) Usar celdas de mayor paso óptico en caso de soluciones muy diluidas.
- 10) Si se trata de muestras muy resistentes al ataque, se pueden calentar previamente en mufla a 1000°C y luego hacer la pesada.
- 11) En caso de difícil ataque agregar al Na_2CO_3 0,5 gr de Na OH.

CONSIDERACIONES

Las consideraciones generales del trabajo tales como acidez y tiempo de lectura y distribución de la resina en la columna se realizó teniendo en cuenta:

- 1) Los espectros de absorbancia en función de longitudes de onda - entre 600 y 700 nm, si bien demuestran un máximo de absorción a 660 nm, indican valores mínimos al 10% de acidez clorhídrica y un valor máximo a 40%. Ver gráficos N^o I, II, III y IV.
- 2) La variación de absorbancia en función del tiempo, hasta 60 minutos después de desarrollado el color, para 10% de acidez es casi nula, siendo considerable para 20 y 40%.
- 3) La variación en absorbancia para 30% de acidez después de una hora, no resulta tan considerable y el valor numérico resulta aceptable.
- 4) Los ensayos referentes a la cantidad de resina en la columna indicaron que la mencionada en el trabajo, no debe ser mayor, pues hay tendencia a retener el torio por ser insuficiente la elución.

En resumen, se decide aceptar las siguientes condiciones.

- Acidez clorhídrica: 30%
- Tiempo de lectura: una hora a partir del momento del desarrollo del color.
- Velocidad de elución no mayor a 35-40 gotas por minuto para lograr mejor arrastre del torio en la elución final.

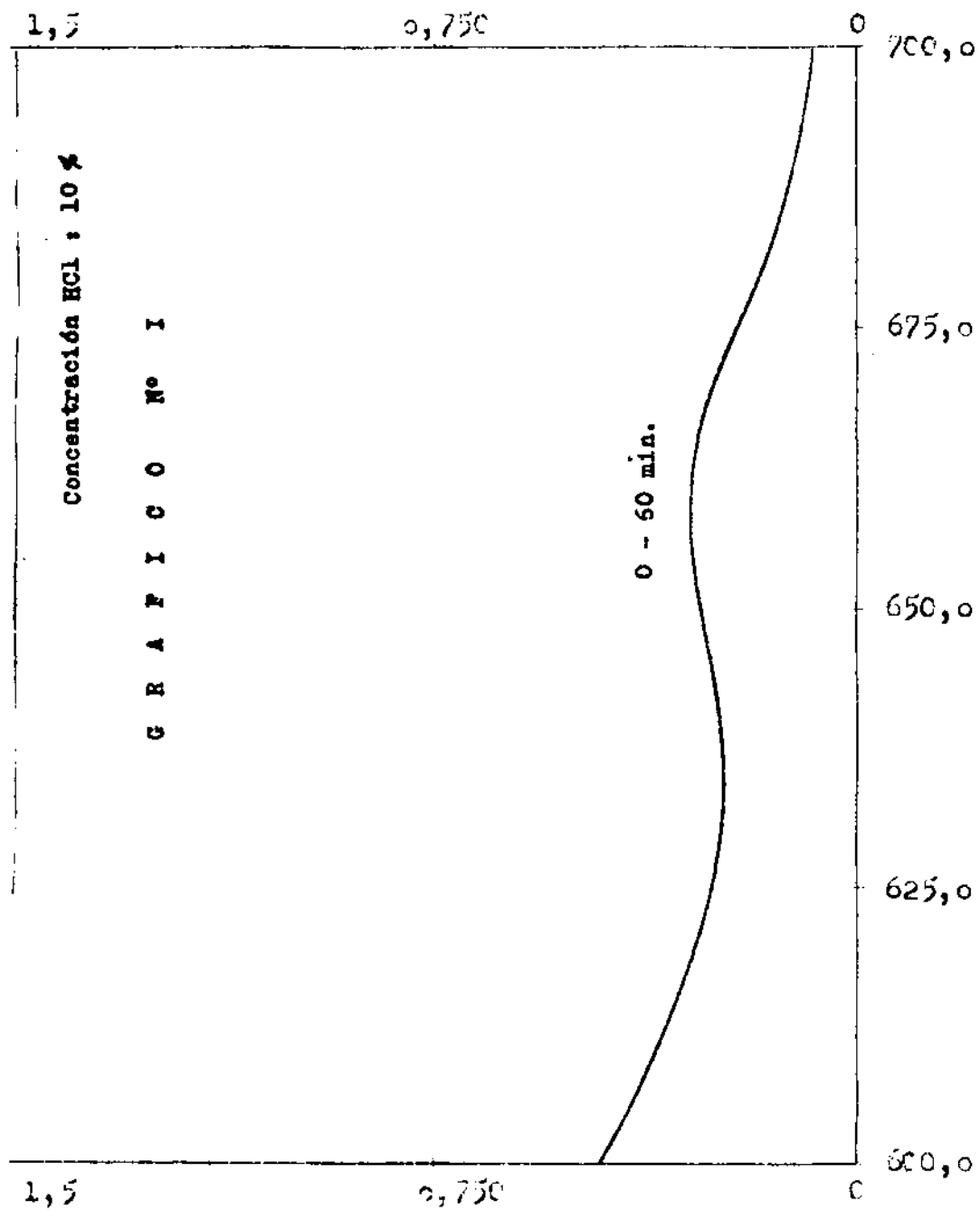
B I B L I O G R A F I A

- 1) D'Alessio, A.W. y Zucal, R - CNEA 396 (1975)
- 2) Krishen, A y Freiser H. "ANAL. CHEM." 31, 923 (1959)
- 3) Korkisch y Ahluwalia - "TALANTA" - 14, 155 (1967)
- 4) Pakalnis - "ANAL. CHEM" - Acta 44, 73 (1969)

Muestra
1,5

Período
0,750

Analista:



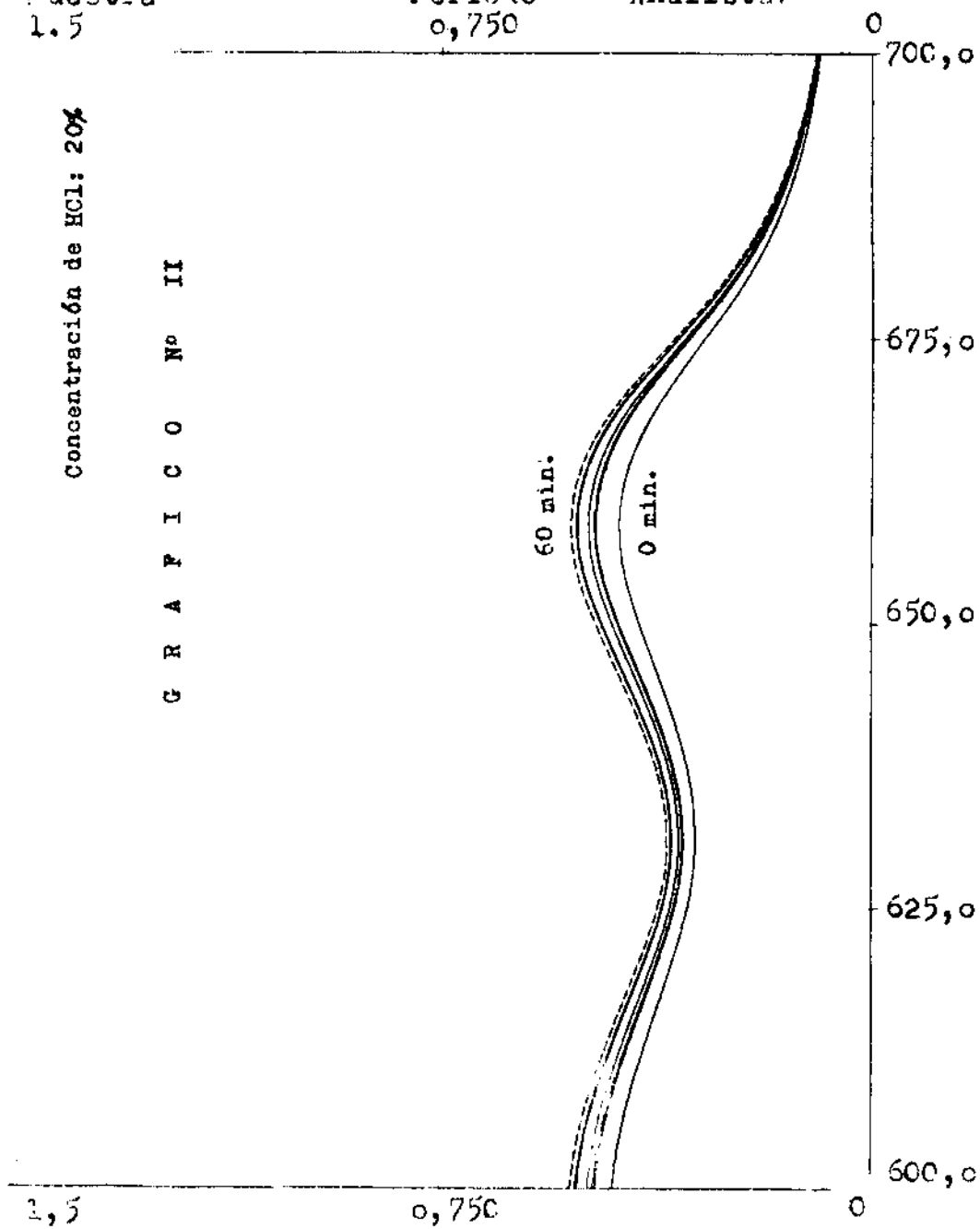
Muestra
1.5

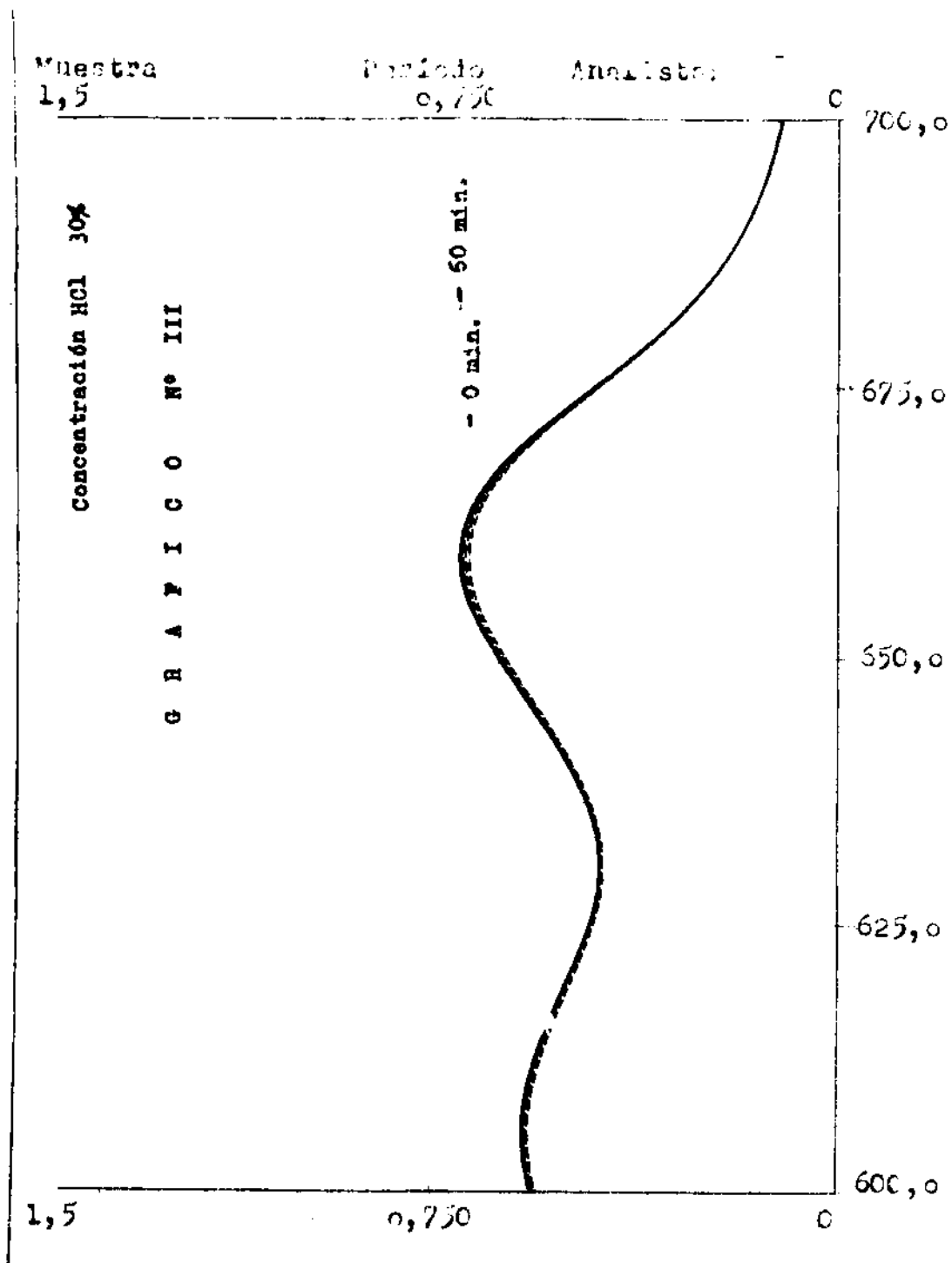
Período
0,750

Analista:

Concentración de HCl: 20%

G R A F I C O N° II





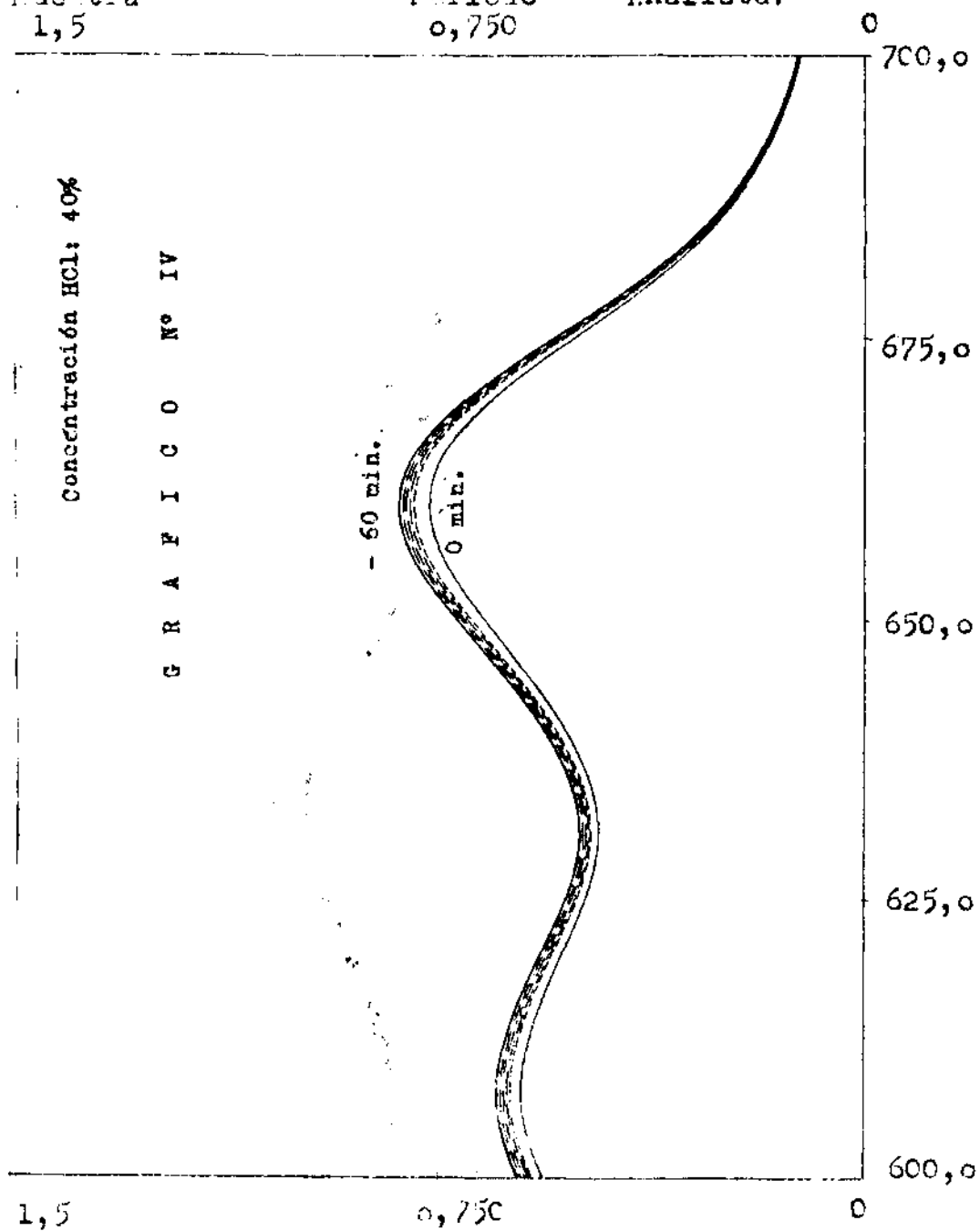
Muestra
1,5

Período
0,750

Analista:

Concentración HCl: 40%

G R A F I C O N° IV



ESQUEMA DE LA COLUMNA CARGADA CON RESINA

