

CV0200097

# CEAC-R

6191

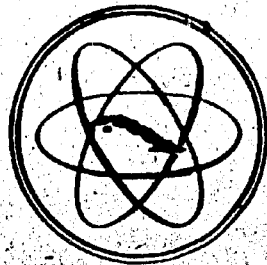
COMISION DE ENERGIA ATOMICA DE CUBA

CEAC-R--6-P1.

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE URANIO EN  
MUESTRAS DE MINERALES Y LICORES FOSFORICOS

FLUORIMETRIC DETERMINATION OF URANIUM IN  
MINERAL SAMPLES AND PHOSPHORIC SOLUTIONS

Pupo González, I., Cuevillas Domínguez, J.,  
Estévez Álvarez, J.



**We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche**

Clasificación temática del INIS

B11.20

Nonnuclear methods in chemical and isotopic analysis

DESCRIPTORES

URANIUM

URANIUM OXIDES U<sub>7</sub> O<sub>6</sub>

URANIUM PHOSPHATES

PHOSPHORUS COMPOUNDS

PHOSPHORITES

FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

QUANTITATIVE CHEMICAL

ANALYSIS

Aprobado por el Consejo Científico Ramal de la Esfera Nuclear, 12 de febrero de 1988.

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE URANIO EN  
MUESTRAS DE MINERALES Y LICORES FOSFORICOS

Pupo González, I., Cuevillas Domínguez, J.,  
Estévez Álvarez, J.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo  
Nuclear, Ciudad de La Habana, Cuba

## DETERMINACION FLUORIMETRICA DE URANIO EN MUESTRAS DE MINERALES Y LICORES FOSFORICOS.

**Resumen** En el presente trabajo se propone una técnica de análisis de uranio en diferentes minerales cubanos y en licores de lixiviación ácida de fosforitas. El procedimiento utilizado para las muestras sólidas incluye la disolución de las mismas y posterior dilución de la solución obtenida. Para las muestras líquidas se emplea como único paso intermedio la dilución. Se efectuó un estudio de la influencia de la concentración de  $\text{HNO}_3$  (pH) en las mediciones fluorimétricas.

El método fue aplicado al análisis de U en dos muestras certificadas del OIEA (base fosfato), en fosforitas naturales y en una sintética, en arcillas y en licores fosfóricos. Los resultados concuerdan con los obtenidos por otros métodos.

## FLUORIMETRIC DETERMINATION OF URANIUM IN MINERAL SAMPLES AND PHOSPHORIC SOLUTIONS.

**Abstract** In this paper an analytical technique for the determination of uranium in different cuban minerals and acid leaching liquors of phosphorites is proposed. The method used for solid samples includes their dissolution and further dilution of the solution obtained. For liquid samples dilution is the only intermediate step used. A study of  $\text{HNO}_3$  concentration (pH) was made in fluorimetric measurements.

The method was applied to the uranium analysis in two IAEA standart reference samples (phosphate base), in natural phosphorites and a synthetic one, in clays and phosphoric liquors. The results agree with those obtained by other methods.

## INTRODUCCION.

La fluorimetría como método analítico para la determinación de microcantidades de uranio es utilizada hace ya algún tiempo, determinándose la concentración de ese elemento en diferentes matrices, tanto en líquidos como en medio sólido mediante la formación de perlas en combinación con otros compuestos (NaF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc)[1,2,3].

Este método se propone para el análisis de trazas debido a su alta sensibilidad, la cual en ocasiones puede llegar hasta  $10^{-11}$  mg/ml de uranio[4]. Existen algunos elementos que interfieren en la determinación de uranio (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) por fluorimetría, entre los que se encuentran el hierro III, manganeso II, cromo III, compuestos orgánicos, etc. [5,6]. Otros factores que influyen en la intensidad de luminiscencia del ion uranilo son la temperatura y la acidez del medio en que se mide [7,8,9].

Algunos de estos factores pueden contrarrestarse sin mucho problema; sin embargo, para eliminar la interferencia de los elementos que se encuentran en el seno de la muestra de interés se recomienda la separación previa de estos elementos del uranio mediante métodos conocidos de separación como es el de extracción líquido - líquido [10]. Otro método ampliamente usado es el de la dilución.

Con la introducción del láser como medio de excitación se ha aumentado considerablemente la sensibilidad del método fluorimétrico [4] y al mismo tiempo se han desarrollado una serie de reactivos formadores de complejos fluorescentes con el uranio, sin los cuales no se podría realizar el análisis [4,11,12].

Existen trabajos reportados en la bibliografía donde mediante el ataque previo de una muestra sólida con una mezcla de ácidos es posible medir directamente la concentración de uranio en rocas de granito [13]; otros como Robbins [4] plantean la medición directa en medio acuoso (aguas naturales). Sin embargo, para el caso de muestras de fosforitas no nos hemos encontrado ningún trabajo que trate sobre la posibilidad de la determinación

directa del uranio presente en las mismas mediante un ataque previo de dichas muestras. Esto igualmente ocurre para el caso de los licores producto de la lixiviación ácida de las muestras de fosforita, en las cuales para la determinación del contenido de uranio era necesario el empleo de métodos químicos con el consiguiente gasto de reactivos y demora durante la realización de dichos análisis.

En este trabajo se propone una técnica de análisis de uranio en minerales cubanos (fosforitas y otros) que incluye el ataque de las muestras y posterior dilución de la solución obtenida. Se realiza además la determinación directa del contenido de uranio en los licores fosfóricos, utilizando como único paso intermedio la dilución. Se comparan los resultados obtenidos para estas matrices con los resultados del análisis químico (extracción líquido-líquido con TOPO o TBP (+reextracción con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) y posterior desarrollo del color con Arsenazo III en fase orgánica y acuosa.). Con el objetivo de calcular la exactitud y reproducibilidad del método se analizan además 2 muestras certificadas del OIRA (S-17 y S-19). Como paso previo se estudió la influencia de la concentración del  $\text{HNO}_3$  (pH) en las mediciones.

## MATERIALES Y METODOS

Todos los experimentos fueron realizados en el fluorímetro UA-3 de fabricación canadiense, el cual posee un láser pulsado de nitrógeno. Para formar el complejo fluorescente con el ion uranilo se utilizó el reactivo "FLURAN" provisto por la firma conjuntamente con el equipo. Las cubetas de cuarzo tienen aproximadamente 8ml de capacidad.

Las pesadas se realizaron en una balanza analítica modelo WA-33 (Polonia).

La cristalería que se empleó en este trabajo no tuvo contacto anteriormente con soluciones de uranio.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico y

las soluciones se prepararon con agua desionizada.

Las soluciones patrones de uranio, conteniendo concentraciones apropiadas de  $\text{HNO}_3$ , se obtuvieron a partir de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de 99.9% de pureza.

Las muestras analizadas fueron: Patrones certificados del OIEA S-17 y S-19 (matrices base fosfato), fosforitas cubanas (muestras I,II,III,IV y V), fosforita sintética preparada en el laboratorio y muestras arcillosas (muestras U6.0, U6.5, U7.0).

Para la disolución de las muestras (en cápsulas de platino) se emplearon ácidos perclórico, fluorhídrico y nítrico concentrados.

Las mediciones se realizaron a una temperatura de  $25 \pm 1$  °C.

El procedimiento para las mediciones fluorimétricas consiste en lo siguiente: 1.-Calibración del equipo utilizando una solución patrón de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de 2 ppb ( $V=5\text{ml}$ ) a la cual se le añade 0.5 ml de "FLURAN". 2.-Medición de la muestra problema en las mismas condiciones. Por simple cálculo se determina la concentración de uranio en la muestra de medición y de ahí, teniendo en cuenta las diluciones, el contenido del elemento en la muestra original. En ocasiones se añade a la muestra problema una cantidad determinada de patrón de uranio (estándar interno) y utilizando una expresión simple se calcula la concentración de uranio buscada.

## PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

a) Influencia de la concentración de  $\text{HNO}_3$  en la sensibilidad de las determinaciones.

Es muy importante conocer hasta qué concentraciones de ácido es posible mantener en la solución sin que se afecten las propiedades del FLURAN, que requiere de un pH entre 6 y 7.

Se preparó un conjunto de soluciones con una cantidad constante de uranio de 0,5 ppb ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) y concentraciones variables de  $\text{HNO}_3$  desde  $2 \times 10^{-4}$  hasta  $2 \times 10^{-2}$  moles/litro. Como resultado de este ensayo (ver tabla 1) se detectó que hasta concentraciones de  $\text{HNO}_3$  de  $2 \times 10^{-3}$  moles/litros en la



solución objeto de estudio, no se afectan las mediciones con FLURAN, decayendo la fluorescencia solamente para concentraciones de HNO<sub>3</sub> superiores. Por esta razón en las mediciones subsiguientes se mantuvo una concentración de ácido inferior a este valor.

TABLA 1. Influencia de la concentración de HNO<sub>3</sub> en las mediciones fluorimétricas.

HNO <sub>3</sub> (moles/litro)	Mediciones fluorimétricas ( unidades relativas )
$2 \times 10^{-4}$	0.27
$8 \times 10^{-4}$	0.27
$2 \times 10^{-3}$	0.27
$4 \times 10^{-3}$	0.22
$6 \times 10^{-3}$	0.22
$1 \times 10^{-2}$	0.20
$1.4 \times 10^{-2}$	0.15
$2 \times 10^{-2}$	0.09

b) Determinación de uranio en muestras de fosforitas y otras.

Se pesó 0.1 gr y luego de disolver la muestra se enrasó a 100 ml con agua desionizada (solución diluida de HNO<sub>3</sub>). Se pipetan 5 ml de cada solución para las mediciones.

Durante el análisis de estas muestras no se presentaron dificultades y a los efectos de la medición se comportaron como aguas naturales. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No.2.

c) Determinación de uranio en licores fosfóricos.

De soluciones, obtenidas durante la lixiviación ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de muestras de fosforitas, se tomó una alícuota de 1ml y se diluyó 10000 veces con agua desionizada. Los resultados se dan en la tabla 2.

En una muestra de licor fosfórico industrial suministrado por el MINBAS se ejecutó una prueba de reproducibilidad del método. Se realizaron 10 mediciones independientes siendo el error por reproducibilidad de 3.5 % .

TABLA 2 Determinación de uranio en minerales y licores de lixiviación.

No	MUESTRA	CONTENIDO MEDIO DE URANIO ( $U_3O_8$ ) (ppm)				
		Fluorime- tria LASER	TOPO/ ARS III	TBP/reext/ ARS III	Espect. $\gamma$	Valor certif.
1	S-17	420 (N=3)	430	399	-	430
2	S-19	2619 (N=3)	-	2559	-	2689
3	FOSF. I	95 (N=3)	90	81	99	-
4	FOSF. II	40 (N=2)	42	-	-	-
5	FOSF. III	49 (N=4)	52	51	52	-
6	FOSF. IV	61 (N=4)	57	57	53	-
7	FOSF. V	29 (N=2)	33	-	-	-
8	FOSF. SINT.	420 (N=4)	-	405	-	420 NOMINAL
9	LICOR 4	45 (N=2)	48	-	-	-
10	LICOR 12	45 (N=2)	48	-	-	-
11	LICOR 16	47 (N=2)	40	-	-	-
12	LICOR 18	55 (N=2)	53	53	-	-
13	LICOR 24	28 (N=2)	28	33	-	-
14	ARCILLA (U6.0)	36 (N=2)	-	-	35	-
15	ARCILLA (U6.5)	43 (N=2)	-	-	41	-
16	ARCILLA (U7.0)	36 (N=2)	-	-	34	-

Como se ve en la tabla 2, los resultados son satisfactorios, sobre todo los referidos a los licores, donde se presentan los valores obtenidos por fluorimetría y por extracción con TOPO. En la tabla 3 se

muestra un análisis de la correlación entre los resultados alcanzados por los diferentes métodos y el fluorimétrico y además se hace una subdivisión por tipo de muestra.

**TABLA 3** Correlación entre el método fluorimétrico y otros métodos de análisis para la determinación de uranio en muestras sólidas y licores de lixiviación.

**CONSIDERANDO TODOS LOS VALORES OBTENIDOS.**

Ajuste para una recta  $y = A + B x$

$A = 11.395 \pm 7.244.$   $B = 0.931 \pm 0.009.$

Coefficiente de correlación lineal = 0.9993.

Dispersión media cuadrática = 6.6154.

Valor de  $\chi^2 = 32.5993.$

**CONSIDERANDO LOS VALORES DE LAS MUESTRAS SOLIDAS.**

Ajuste para una recta  $y = A + B x$

$A = 18.902 \pm 14.611.$   $B = 0.927 \pm 0.013.$

Coefficiente de correlación lineal = 0.9992.

Dispersión media cuadrática = 12.5496.

Valor de  $\chi^2 = 32.1987.$

**CONSIDERANDO LOS VALORES DE LOS LICORES DE LIXIVIACION.**

Ajuste para una recta  $y = A + B x$

$A = 8.194 \pm 7.068.$   $B = 0.862 \pm 0.159.$

Coefficiente de correlación lineal = 0.911.

Dispersión media cuadrática = 1.6983.

Valor de  $\chi^2 = 2.4669.$

**CONSIDERANDO LOS VALORES OBTENIDOS POR EL METODO DEL TOPO.**

Ajuste para una recta  $y = A + B x$

$A = -0.431 \pm 2.289.$   $B = 1.044 \pm 0.017.$

Coefficiente de correlación lineal = 0.9992.

Dispersión media cuadrática = 1.9244.

Valor de  $\chi^2 = 2.7213.$

**CONSIDERANDO LOS VALORES OBTENIDOS POR EL METODO DEL TBP.**

Ajuste para una recta  $y = A + B x$

$A = 14.397 \pm 11.374.$   $B = 0.908 \pm 0.013.$

Coefficiente de correlación lineal = 0.9994.

Dispersión media cuadrática = 10.8142.

Valor de  $\chi^2 = 19.9206.$

La mejor correlación y la menor dispersión corresponden a los licores. Esto era de esperar si se tiene en cuenta que en este caso hay mayor semejanza con muestras de agua y el único procedimiento a realizar es la dilución. En los otros casos la correspondencia es buena, no obstante ser más complejo el proceso, pues incluye operaciones de disolución y dilución. Es necesario señalar que las determinaciones en otros minerales que no son fosforitas (muestras de arcilla) tuvo como objetivo explorar las posibilidades del método fluorimétrico en otros tipos de muestras y aunque su número no fue grande se puede notar que los resultados son también satisfactorios. Las pruebas de exactitud y reproducibilidad en muestras sólidas se efectuaron utilizando el patrón de referencia S-19 (6 réplicas):

Conc. uranio (fluorimetría) =  $2385 \pm 161$  ppm.

Conc. uranio (certificado) = 2280 ppm.

% error (exactitud) = 4.6 %.

% error (reproducibilidad) = 6.7 %.

Puede observarse que la exactitud del método es buena al igual que la reproducibilidad, en ambos casos calculados para un 95 % de confiabilidad. Debe tenerse en cuenta que cualquier dispersión en las mediciones significa mucha mayor desviación en los resultados finales debido a que es necesario multiplicar por factores de dilución muy grandes.

## CONCLUSIONES

Se propone un método fluorimétrico de análisis de uranio tanto en muestras líquidas (licores fosfóricos) como en sólidas (fosforitas y otros minerales).

La reproducibilidad obtenida (7% para muestras sólidas y 4% para líquidas) y la exactitud del método propuesto son comparables con las de otros métodos químicos bien establecidos para la determinación de uranio, como es el caso del TOPO/Ars. III.

Este método es adecuado, sobre todo si se quiere ganar en rapidez pues no requiere de separaciones químicas previas.

y pudiera servir como control del método espectrométrico. Desde el punto de vista económico es necesario analizar las ventajas de uno u otro método, pues si bien en este se gana en rapidez y se ahorra en reactivos, cristalería y operaciones, sin embargo el equipo con fuente de excitación de rayos laser es costoso.

El método, por su alta sensibilidad es insustituible para el análisis de muestras de agua donde el contenido de uranio es muy bajo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Levshin V. L.; Fotolyuminesentsiya Zhidkikh i Tverdikh veshchest, M; Gostekhteorizdat, M; 1951.
- 2.- Dobrolyubskaya T. S., Lyuminescentnye metody opredeleniya urana. M. Nauka, 1968.
- 3.- Karyakin A.V., Anikina L.I., Mel'yantseva R.S., Lyuminesentsiya kristallofosforov aktivirovannykh uranom i primeneniye ee k analizu geologicheskikh ob'ektov, Institut Geokhimii i Analiticheskoy Khimii im: V.I. Vernadskogo A.N. SSSR, Moskva. 1979.
- 4.- John C. Robbins, Field technique for the Measurement of Uranium in Natural Waters, C.I.M. Bulletin, May 1978, p 61-67.
- 5.- Johannes C. Veselsky; Yvonne Ratsimandresy; An investigation of effects in the direct fluorimetric determination of Uranium in minerals; Analytical Chimica Acta, 104 (1979), 345-353.
- 6.- Peter G. Withkop; Anal. Chem., 1982, 54, 2475-2477.
- 7.- Moriyasu, M; Yokoyama, Y; Ikeda, S; J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, 39, 2211.
- 8.- Moriyasu, M; Yokoyama, Y; Ikeda, S; J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, 39, 2205.
- 9.- Marcantonatos, M. D.; Inorg. Chim. Acta; 1977, 25, L 101.
- 10.- Davydov A.V.; Dobrolyubskaya T.S., Nemodruk A.A., Kolichestvennyj metod opredeleniya urana po svecheniyu

v fosforno-kislykh rastvorakh. Zhurnal Analiticheskoy Khimii, Tom 16, str 68-72, 1961.

- 11.- Sokolov A. K., Sokolov M.M, Titov V.K., Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1982, Tom 37, str 1466-1469.
- 12.- B.N.Tikoo; D.S.R. Murty; A rapid method for Uranium Analysis Using UA-3 "SCINTREX" Uranium Analyzer; Curr.Sci., Nov 20, 1980, vol 49, No 22, 861-862.
- 13.- Kremneva M. A., Mironova O.F., Romanovkaya G.I., Opređenje klarkovykh sođerzhanij urana v gornyx porodakh lyuminescentnym metodom s lazernym vozbuždeniem, Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1984, Tom 39, Vyp 5, str 847-849.

Impreso en el Centro de Información de la  
Energía Nuclear, La Habana, noviembre de 1991.