

J. E. N. 468

Sp ISSN 0081-3397

**DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE
PALADIO, RODIO Y RUTENIO EN URANIO,
MEDIANTE SEPARACION PREVIA POR
EXTRACCION**

por

Capdevila, C.

A, Alduán, F.

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1980

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

B11

TRACE AMOUNTS

URANIUM COMPOUNDS

PALLADIUM

RHODIUM

RUTHENIUM

EMISSION SPECTROSCOPY

SOLVENT EXTRACTION

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consúltese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Noviembre de 1. 979.

DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE PALADIO, RODIO Y RUTENIO EN URANIO, MEDIANTE SEPARACION PREVIA POR EXTRACCION.

C. Capdevila y F.A. Alduán*

INTRODUCCION.

En un trabajo anterior se ha considerado la determinación de Nb, Rh, Ru, Ta, W y Zr en uranio mediante la técnica de destilación fraccionada con portador (1). Sin embargo, las sensibilidades obtenidas son insuficientes para cierto tipo de muestras, de acuerdo con sus especificaciones (2). En estos casos es preciso recurrir a una concentración de las impurezas mediante separación del uranio. Para Nb, Ta, W y Zr se ha venido utilizando la precipitación con cupferrón y posterior extracción con alcohol isoamílico-cloroformo (3) (4) (5) y también, la extracción con n-benzoil-fenil-hidroxilamina (BPHA) en cloroformo (6) (7), procedimiento relativamente rápido y sencillo. Por el contrario, la separación de Pd, Rh y Ru por reducción con cinc y ácido clorhídrico (3) (5), o bien con SO_2 y precipitación con Na_2CO_3 (8), es de gran complejidad, con gran inversión de tiempo y un aumento en el riesgo de pérdidas.

En el presente trabajo se ha estudiado un método de extracción que permite la separación rápida de Rh, Ru y Pd de la matriz de uranio y su posterior determinación espectrográfica. Como agentes de extracción se han ensayado fosfato de tributilo (TBP), n-trioctilamina (TNOA) y óxido de trioctilfosfina (TOPO), compuestos frecuentemente empleados para la separación del uranio. También se ha considerado la aplicabilidad del BPHA a la determinación de Pd y Rh, elementos no estudiados con dicho compuesto (9). En todos los casos, la fase que contiene las impurezas se ha colectado sobre grafito, el cual se ha analizado espectrográficamente mediante la técnica de destilación fraccionada utilizando CuF_2 como portador.

*División de Química y Medio Ambiente. Junta de Energía Nuclear.

PARTE EXPERIMENTAL.

Separación por extracción líquido-líquido.

Para llevar a cabo un estudio de recuperación con cada uno de los agentes de extracción, se ha preparado una solución de nitrato de uranilo con un contenido de 200 µg U/ml, 1 µg/ml de Pd (II) y Ru (III), y 0,2 µg/ml de Rh (III) lo que equivale a 5 ppm y 1 ppm, respectivamente, referido a uranio.

Con el fin de proceder en idénticas condiciones que si se tratase de una muestra de uranio, a cuatro fracciones de 75 ml de la solución anterior se le han añadido 60 ml de una mezcla de ácidos sulfúrico y fluorhídrico (1:1), llevándose a sequedad hasta eliminación de humos de SO_3 . Dos de los residuos obtenidos se han disuelto con HNO_3 5 M, extrayéndose, en un caso, con tres fracciones de 170 ml de TBP en hexano al 50% y, en otro, con cinco porciones de 75 ml de TOPO 0,5 M en benceno. Un tercer residuo se ha tratado con HCl 6 M, separándose el uranio con cuatro fracciones de 120 ml de TNOA al 20% en xileno, mientras que un último residuo se ha oxidado con $HClO_4$ y se ha disuelto con HCl 10 M, extrayendo con dos porciones de 60 ml de BPHA al 0,5% en cloroformo.

En todos los casos, la fase conteniendo las impurezas se ha colectado sobre polvo de grafito, de forma que se obtenga un factor de enriquecimiento de diez después de calcinar a 600°C durante 30 minutos. Efectuado el análisis espectrográfico se han obtenido los resultados dados en la tabla I.

TABLA I

Recuperación de paladio, rodio y rutenio con cada agente de extracción.

<u>Elemento</u>	<u>Añadido</u> <u>p.p.m.</u>	<u>Recuperado p.p.m.</u>			
		<u>BPHA</u>	<u>TBP</u>	<u>TNOA</u>	<u>TOPO</u>
Pd	5	<0,10	4,5	<0,10	1,5
Rh	1	0,60	1,1	0,96	0,85
Ru	5	1,0	4,8	4,7	5,6

Análisis espectrográfico.

El método ya usado con éxito en un trabajo anterior (10), consiste en la destilación de las impurezas utilizando CuF_2 como portador, electrodos de grafito con un cráter de 7 mm² de diámetro y 10 mm de profundidad y excitación con arco de corriente continua de elevada intensidad, debido al carácter refractario de los elementos a determinar. Efectuado un estudio sobre la proporción idónea de portador, con vistas a alcanzar la máxima sensibilidad, se han obtenido las relaciones entre intensidad de línea y de fondo que se indican en la tabla II, en la que se incluyen, además, los tiempos de exposición utilizados, deducidos de las correspondientes curvas de volatilización-excitación. De dicha tabla se deduce que la concentración más adecuada de fluoruro de cobre es del 5%.

TABLA II

Relaciones entre intensidad de línea y de fondo en función del tanto por ciento de portador.

%, fluoruro de cobre	Tiempo de exposición, seg	I_L/I_F		
		Pd	Rh	Ru
5	35	4,4	8,9	4,7
10	30	4,0	7,8	2,4
25	30	2,4	7,5	2,8
50	30	1,1	7,1	2,6
75	25	0,17	2,7	0,83

Una serie de patrones conteniendo 50, 20, 10, 5 y 1 ppm de cada elemento se ha excitado en las condiciones dadas en la tabla III, obteniéndose un límite de detección de 1 ppm, respecto a grafito, para los tres elementos con las líneas indicadas en dicha tabla.

TABLA III
Condiciones experimentales

Espectrógrafo	Hilger, tipo Littrow, con prisma de cuarzo.
Iluminación	Imagen sobre la lente colimadora.
Rendija	25 micras de anchura.
Placas	Eastman Kodak S.A. nº 1.
Excitación	Arco de corriente continua de 20 amperios. (Generador Jaco Varisource).
Tiempo de exposición	35 segundos.
Electrodos	Grafito, Ultra Carbon, de 9 mm de diámetro.
Distancia entre electrodos	4 mm.
Cantidad de muestra	250 mg, comprimidos y perforados con una varilla de acero inoxidable (11).
Filtro	10 - 100% transmisión.
Microfotómetro	Densitómetro digital, Jaco.
Líneas	Pd 3421,2; Rh 3434,9; Ru 3728,0; Ge 3039,1 (patrón interno).

RESULTADOS.

Del estudio efectuado se deduce que es posible separar cuantitativamente el Pd, Rh y Ru del uranio mediante extracción con TBP. Utilizando TNOA y TOPO no se obtienen resultados satisfactorios para el paladio, pero su empleo puede ser útil para la determinación de los otros dos elementos en muestras de uranio que no sean de alta pureza. Finalmente, los resultados con BPHA son negativos, confirmándose lo dicho por Vita y colaboradores (9) para el rutenio.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- ALDUAN, F.A. y CAPDEVILA, C.; An. Quím., 70, 601-605 (1974).
- 2.- U.S.A.E.C.; Report ORO-656 (1967).
- 3.- SCRIBNER, B.F. y MULLIN, H.R.; U.S.A.E.C., Report A-2907 (special) (1945).
- 4.- JONES, R.J.; U.S.A.E.C., report TID-7029 (1963).
- 5.- U.S.A.E.C., report K-L-6140 (1967).
- 6.- VITA, O.A.; report GAT-524 (1966).
- 7.- MUZIK, R.J. y VITA, O.A.; Anal. Chim. Acta, 57, 331-40 (1971).
- 8.- U.K.A.E.A., P.G. report 938 (S) (1971).
- 9.- VITA, O.A., LEVIER, W.A. y LITTERAL, E.; Anal. Chim. Acta, 42, 87-94 (1968).
- 10.- ROCA, M., BECERRO, E. y ALVAREZ, F.; Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 59-B, 335-44 (1963).
- 11.- CAPDEVILA, C.; Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 63-B, 155-68 (1967).

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Solvent extraction separation and spectrographic determination of palladium, rhodium and ruthenium in uranium".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

The determination of Pd, Rh and Ru in uranium at low ppm level, using solvent extraction has been studied. BPHA, TNOA, TOPO and TBP have been tried as complexing agents; TBP in hexane and 5 M nitric acid medium provides a virtually quantitative extraction. The layer containing the impurities is collected into graphite powder, and this powder is analysed spectrographically using carrier distillation method with 5% CuF_2 as a carrier.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Solvent extraction separation and spectrographic determination of palladium, rhodium and ruthenium in uranium".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

The determination of Pd, Rh and Ru in uranium at low ppm level, using solvent extraction has been studied. BPHA, TNOA, TOPO and TBP have been tried as complexing agents; TBP in hexane and 5 M nitric acid medium provides a virtually quantitative extraction. The layer containing the impurities is collected into graphite powder, and this powder is analysed spectrographically using carrier distillation method with 5% CuF_2 as a carrier.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Solvent extraction separation and spectrographic determination of palladium, rhodium and ruthenium in uranium".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

The determination of Pd, Rh and Ru in uranium at low ppm level, using solvent extraction has been studied. BPHA, TNOA, TOPO and TBP have been tried as complexing agents; TBP in hexane and 5 M nitric acid medium provides a virtually quantitative extraction. The layer containing the impurities is collected into graphite powder, and this powder is analysed spectrographically using carrier distillation method with 5% CuF_2 as a carrier.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Solvent extraction separation and spectrographic determination of palladium, rhodium and ruthenium in uranium".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

The determination of Pd, Rh and Ru in uranium at low ppm level, using solvent extraction has been studied. BPHA, TNOA, TOPO and TBP have been tried as complexing agents; TBP in hexane and 5 M nitric acid medium provides a virtually quantitative extraction. The layer containing the impurities is collected into graphite powder, and this powder is analysed spectrographically using carrier distillation method with 5% CuF_2 as a carrier.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.
"Determinación espectrográfica de paladio, rodio y rutenio en uranio, mediante separación previa por extracción".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

Se ha estudiado la determinación de microcantidades de Pd, Rh y Ru en uranio, mediante separación por extracción líquido-líquido. Entre los compuestos ensayados (BPHA, TBP, TNOA y TOPO), el fosfato de tributilo en hexano al 50% y en medio HNO_3 5M ha proporcionado resultados satisfactorios para los tres elementos citados. La fase que contiene las impurezas se colecta sobre grafito y se analiza espectrográficamente mediante la técnica de destilación fraccionada, utilizando CuF_2 como portador. CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.
"Determinación espectrográfica de paladio, rodio y rutenio en uranio, mediante separación previa por extracción".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

Se ha estudiado la determinación de microcantidades de Pd, Rh y Ru en uranio, mediante separación por extracción líquido-líquido. Entre los compuestos ensayados (BPHA, TBP, TNOA y TOPO), el fosfato de tributilo en hexano al 50% y en medio HNO_3 5M ha proporcionado resultados satisfactorios para los tres elementos citados. La fase que contiene las impurezas se colecta sobre grafito y se analiza espectrográficamente mediante la técnica de destilación fraccionada, utilizando CuF_2 como portador. CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.
"Determinación espectrográfica de paladio, rodio y rutenio en uranio, mediante separación previa por extracción".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

Se ha estudiado la determinación de microcantidades de Pd, Rh y Ru en uranio, mediante separación por extracción líquido-líquido. Entre los compuestos ensayados (BPHA, TBP, TNOA y TOPO), el fosfato de tributilo en hexano al 50% y en medio HNO_3 5M ha proporcionado resultados satisfactorios para los tres elementos citados. La fase que contiene las impurezas se colecta sobre grafito y se analiza espectrográficamente mediante la técnica de destilación fraccionada, utilizando CuF_2 como portador. CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.

J. E. N. 468

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.
"Determinación espectrográfica de paladio, rodio y rutenio en uranio, mediante separación previa por extracción".

CAPDEVILA, C.; ALDUAN, F.A. (1980) 6 pp. 11 refs.

Se ha estudiado la determinación de microcantidades de Pd, Rh y Ru en uranio, mediante separación por extracción líquido-líquido. Entre los compuestos ensayados (BPHA, TBP, TNOA y TOPO), el fosfato de tributilo en hexano al 50% y en medio HNO_3 5M ha proporcionado resultados satisfactorios para los tres elementos citados. La fase que contiene las impurezas se colecta sobre grafito y se analiza espectrográficamente mediante la técnica de destilación fraccionada, utilizando CuF_2 como portador. CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. Trace amounts. Uranium compounds. Palladium. Rhodium. Ruthenium. Emission spectroscopy. Solvent extraction. Quantitative chemical analysis.