

Empleo de filtros nucleares en la determinación del torio previa separación por precipitación con fluoruro y posterior extracción líquido-líquido con TOPO

J. Estévez y M. Betancourt

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

Resumen

Se elaboró un procedimiento para la determinación del Th en fosforitas que incluye una separación previa de algunos elementos interferentes. Primero el torio se precipitó con iones de fluoruro y el compuesto insoluble formado se separó mediante la utilización de filtros nucleares. Después se realizó una extracción del elemento con TOPO en xileno y se desarrolló color con Ars III en fase orgánica. El método elaborado, el cual permite separar y determinar U y Th, se comprobó en muestras patrones con resultados satisfactorios.

Use of Nuclear Filters in the Determination of Thorium with Previous Separation by Precipitation with Fluoride Ions and Latter Liquid-Liquid Extraction with TOPO

Abstract

A method for the determination of Thorium in phosphorites, that includes a previous separation of some interfering elements was elaborated. Thorium was precipitated with fluoride ions and the insoluble compound formed was separated by using nuclear filters. Latter an extraction was made with Xilene-TOPO and colour was developed with Ars III in organic phase.

INTRODUCCION

El Th es un elemento radiactivo natural, cuya importancia fundamental estriba en su utilización como fuente original para la obtención del elemento combustible ^{233}U .

En la exploración geológica del uranio empleando métodos radiométricos es importante el conocimiento del contenido de Th, ya que su presencia afecta las mediciones de la radiactividad.

Por otra parte, en las mediciones espectrométricas para el análisis de uranio, la presencia de Th influye debido a la superposición de algunas de sus transiciones gamma, por lo que es necesario la aplicación de expresiones matemáticas que permitan calcular el contenido de estos elementos [1].

Por estas razones es importante contar con algún método químico que permita evaluar el contenido de Th en las muestras minerales de interés y que sirva,

asimismo, de control de los métodos espectrométricos de análisis del torio. La determinación del Th por métodos químicos implica, por lo general, su separación previa de otros elementos interferentes que lo acompañan [2]. Existen diversos métodos de separación y determinación del Th en muestras minerales.

En la actualidad las técnicas más empleadas están basadas en la separación del Th por extracción líquido-líquido, intercambio iónico y precipitación. En los dos primeros casos la separación va acompañada regularmente de un posterior análisis espectrofotométrico del elemento en fase orgánica o acuosa.

Entre los extrayentes orgánicos más efectivos para el Th, se encuentran el TOPO, TBP, TTA, etc. [3], disueltos en disolventes orgánicos de baja polaridad. El coeficiente de distribución (K_d) del elemento entre fase orgánica de tolueno, conteniendo 5% de TOPO y solución acuosa diluida de HNO_3 alcanza valores de 10^2 [4-6]. La determinación del torio en la fase orgánica

de extracción se realiza por lo general desarrollando color con arsenazo III y midiendo la intensidad de color a $\lambda = 660 \text{ nm}$ [3].

Los solventes orgánicos que contienen TOPO extraen también otros elementos, como el uranio, que interfieren en la determinación del Th con arsenazo III. Por otra parte, los elementos de las tierras raras (REE) reaccionan también con Ars III y pueden alterar la determinación del Th en fase acuosa, de coincidir ambos en ella.

Existen innumerables métodos para separar el Th del U y de los REE [2]. En [7] se separan el Th y el U mediante cromatografía de extracción utilizando TOPO en soporte de microteno-710. El tiempo de análisis del Th para una muestra es de 5 horas. La determinación del Th en presencia de U y REE se llevó a cabo en [8], sin realizar separaciones químicas.

El método se basa en la reacción del Th con 2, 3, 4-trióxido de 4'-sulfoazobenceno, cuyo producto absorbe a $\lambda = 440 \text{ nm}$. Sin embargo, la determinación debe realizarse a un $\text{pH} = 2$ y cualquier variación influye notablemente en el análisis. Además, no se estudia la influencia de otros elementos o especies químicas.

El Th puede separarse del U, de los REE, de los metales alcalino-térreos y de otros, mediante la sorción en un intercambiador catiónico y posterior elución de estos elementos acompañantes con solución de HCl 4 moles/litro [9].

Un inconveniente del método radica en la dificultad de eluir posteriormente el Th de la columna. La utilización de intercambiadores aniónicos es menos efectiva, por cuanto la diferencia en los K_d para estos elementos no es tan significativa y además se requiere el establecimiento de condiciones experimentales más rigurosas en cuanto a la acidez del medio.

La separación del Th por precipitación es muy empleada. Estos métodos se recomiendan generalmente en aquellos casos en que el volumen de muestras a analizar sea pequeño y se requiera una determinación muy exacta.

El ion fluoruro reacciona con el Th para formar un precipitado gelatinoso y voluminoso de $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Según [10] su solubilidad es de $5,5 \times 10^{-7}$ moles/litro. El producto de solubilidad del compuesto es $\sim 10^{-27}$ ($\mu = 0,5$) [11].

Se recomienda [2] que la separación de fases se realice preferentemente por centrifugación. En caso de ser pequeño, el precipitado de ThF_4 puede ser separado por filtración usando cloruro mercurioso como portador.

Para asegurar una buena filtración se pueden utilizar filtros nucleares [12] con diámetros de poros pequeños, los cuales se han empleado en separaciones cuantitativas, incluso en sistemas que contienen suspensiones coloidales y biológicas [13].

El uranio (VI) forma complejos muy estables con los iones F^- [14], y su compuesto neutro es relativamente soluble [15]; por esta razón es posible separar el Th de este elemento por precipitación con F^- .

Los elementos de las tierras raras forman también compuestos muy insolubles con el ion fluoruro [16]. Este método es bien conocido para la separación de esos elementos [17].

Partiendo de la necesidad de encontrar un procedimiento para la separación del Th, fundamentalmente del uranio, que incluya además otros componentes presentes en la fosforita (mineral de interés en este trabajo) se plantea un estudio de las condiciones mediante las cuales el Th se separa por precipitación con iones F^- y se determina posteriormente en fase orgánica con Ars III previa extracción de soluciones diluidas de HNO_3 con TOPO/xileno. En este esquema los elementos de las tierras raras y otros macrocomponentes de las fosforitas (alcalino-térreos, hierro, aluminio, etc.) acompañan al Th en la precipitación, pero luego se separan en la etapa de extracción.

MATERIALES Y METODOS

Todos los reactivos empleados son de grado analítico. La instalación para filtrar es sencilla y utiliza filtros nucleares que poseen un diámetro de 2,5 cm. Estos filtros son láminas de polifitalato de etileno de 10 μ de grosor irradiados con iones pesados y tratados químicamente para la formación de los poros (con un diámetro $\leq 0,56 \mu$).

Para las mediciones del color en fase orgánica se usó un espectrofotómetro digital de la firma PYE-UNICAM. Para la obtención de los espectros de absorción se empleó un espectrofotómetro SF-18.

El procedimiento aplicado fue el siguiente: a alícuotas de 5 ml se le añadió solución saturada de NaF y luego de esperar un tiempo prudencial se procedió a filtrar. El filtrado se enrasa a 25 ml ó 50 ml con HNO_3 2 moles/litro para los análisis de uranio.

El precipitado se disuelve con HNO_3 7 moles/litro, se añaden 5 ml de solución de ácido oxálico al 10% (para acomplejar los REE y evitar que se extraigan posteriormente con TOPO/xileno) y se enrasa a 25 ml con agua ($[\text{HNO}_3] = 2$ moles/litro).

De esta solución se toma una alícuota y se extrae con 1,5 ml de TOPO en xileno (0,1 moles/litro). Se coge 1 mililitro de fase orgánica, se añaden 0,5 ml de solución acuosa de Ars III (0,2% P/V) y mezcla alcohólica (20% butanol + 80% etanol) enrasando a 10 ml.

Se mide a λ_{max} en cubetas de 1 cm de paso de luz. En estas mismas condiciones se procede a la construcción de una curva de calibración con soluciones patrones de Th.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Obtención de λ max

Los espectros de absorción obtenidos para concentraciones de Th (en fase acuosa inicial) de 20 ppm y 30 ppm, respectivamente muestran que el máximo de absorción corresponde a $\lambda = 660$ nm, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [2].

Estabilidad del color

Partiendo de una solución patrón de Th se efectuó el procedimiento de separación descrito anteriormente y luego de añadir el agente cromogénico se mide la densidad óptica (D O) a diferentes intervalos de tiempo.

En la tabla 1 se muestran los resultados, según los cuales el color es estable al menos transcurridas 15 horas del momento de desarrollo del procedimiento.

Tabla 1
Estudio de la estabilidad del color con el tiempo

t (min)	D O
5	0,40
10	0,40
35	0,39
45	0,39
60	0,39
120	0,39
180	0,39
240	0,39
300	0,39
360	0,39
900	0,39

Influencia del tiempo de agitación en la extracción

Una vez separado el Th por precipitación, se estudió el efecto del tiempo de agitación en la extracción del elemento con TOPO/xileno. Los resultados, expuestos en la tabla 2, muestran que hay constancia en la D O, por lo que todas las experiencias posteriores se realizarán agitando el tiempo mínimo (5 min).

Tabla 2
Influencia del tiempo de agitación

Tiempo de agitación (min)	D O
5	0.25
10	0.24
15	0.24
20	0.25

Influencia de la relación de fases

Se realizaron 2 experimentos separados:

1. Partiendo de 5 ml de solución patrón de Th de 20 ppm, se realizó la precipitación y luego de la disolución del Th F₄ y enrase a 25 ml ($[\text{HNO}_3] = 2$ moles/litro) se pipetearon 5 ml de solución y se añadieron 0 ml, 2,5 ml y 5 ml de HNO₃ 2moles/litro, respectivamente. Se realiza la extracción y se mide la D O. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3
Influencia del volumen de fase acuosa (a concentraciones variables de Th) en la extracción

Volumen inicial de fase acuosa (ml)	Volumen añadido de HNO ₃ 2moles/litro (ml)	DO
5	0	0.24
5	2.5	0.24
5	5	0.23

2. Partiendo de 5 ml de solución patrón de Th de 30 ppm, se realizó la precipitación y disolución del ThF₄, tal como está descrito, y de la solución resultante se toman 1,5 ml, 3 ml, 5 ml y 10 ml, respectivamente para contactar con 1,5 ml de fase orgánica.

Los resultados de la medición espectrofotométrica se reflejan en la figura 1.

Los resultados de la tabla 3 muestran que independientemente del volumen de fase acuosa (con diferentes concentraciones de Th e iguales de HNO₃ 2 moles/litro) la D O es constante.

Obviando otros factores que influyen en la extracción, podemos plantear que la fase orgánica es capaz, en las condiciones del experimento, de extraer cuantitativamente el Th, lo cual es un reflejo del valor relativamente alto que tiene el K_d.

titativamente el Th, lo cual es un reflejo del valor relativamente alto que tiene el Kd.

Por otra parte, lo obtenido en la figura 2 indica que a medida que aumenta el volumen de fase acuosa, lo que es lo mismo, la concentración de Th y HNO_3 en fase orgánica, disminuye la eficiencia de extracción. Esto puede deberse a una posible competencia entre la reacción del complejo de Th y del HNO_3 con el TOPO, la cual se pone de manifiesto con el aumento del volumen de fase acuosa, o sea, con el aumento de la concentración de Th y HNO_3 en fase orgánica.

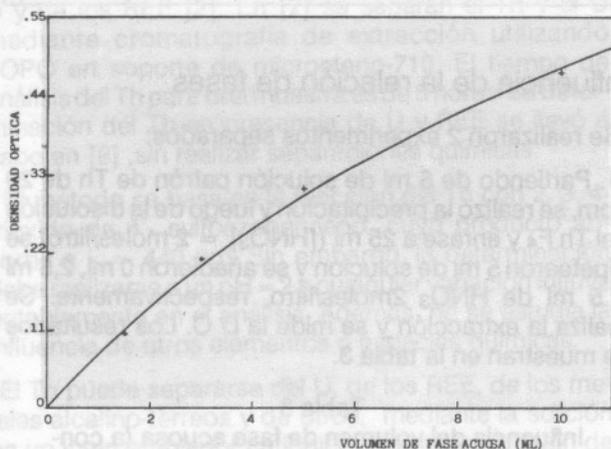


Figura 1. Influencia del volumen de fase acuosa

Estudio de las condiciones óptimas de precipitación y filtración

Primeramente, se analizó la influencia del diámetro de los poros del filtro nuclear, para ello se utilizaron filtros de $0,56 \mu$, $0,26 \mu$ y $0,1 \mu$. Se demostró que se produce una separación cuantitativa por filtración para los diámetros de $0,26 \mu$ y $0,1 \mu$, por lo que en los experimentos se empleó el de $0,1 \mu$.

Se estudió la influencia de la cantidad de solución saturada de NaF en el rango de 1 ml-15 ml, y se concluyó que es suficiente la adición de 3 ml de dicha solución para la precipitación del Th.

Para el trazado de la curva de calibración se tomaron 5 ml de esta solución y 10 ml-15 ml para el estudio de interferencias de algunos elementos que precipitan con fluoruro (Al, Ca, Fe) y para el análisis de algunas muestras. En estos experimentos se garantiza una relación F/Th adecuada, muy superior a la planteada en la literatura para efectuar la precipitación [18,19].

Por último se estudió la influencia, en la precipitación, de la concentración de HNO_3 en la solución acuosa inicial en el rango de 0,3 moles/litro-2 moles/litro. Se observó que en dicho intervalo no hay afectación en la separación y determinación del Th.

Es necesario señalar que todas las precipitaciones se realizaron a temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$); los resultados deben ser análogos a los alcanzados a mayores temperaturas [18]. El tiempo de precipitación fue, en general, entre 15 y 60 minutos.

Experiencias realizadas por los autores con precipitados dejados en reposo hasta 16 horas demuestran que no existen diferencias con los resultados que se obtienen a $t < 1$ hora.

Curvas de calibración

Partiendo de soluciones (0,6 moles/litro en HNO_3) patrones de Th a concentraciones variables ($V = 5 \text{ ml}$), se realizó la precipitación del Th con 5 ml de solución saturada de NaF. (Empleando 10 ml y 15 ml de esta solución, los resultados son análogos.) Se filtró con la ayuda de una instalación que contenía el filtro nuclear de $0,1 \mu$ de diámetro.

Después de lavar con solución saturada de NaF y agua, el precipitado se disuelve con 7,1 ml de HNO_3 7 moles/litro, se añaden 5 ml de solución de ácido oxálico al 10% y se enrasa con agua a 25 ml (solución 2 moles/litro en HNO_3). Se toman 5 ml (figura 2) ó 10 ml (figura 3), se ponen en contacto con 1,5 ml de TOPO en xileno ($[\text{TOPO}] = 0,1$ moles/litro) y se extraen durante 5 minutos. Del extracto orgánico se toma 1 ml, se le añaden 0,5 ml de solución de Ars III (0,2% P/V) y se enrasa a 10 ml con mezcla alcohólica (20% butanol + 80% etanol). Se mide la D O de la solución frente a blanco de reactivos.

En los gráficos aparecen las concentraciones de Th en el volumen de medición. Como se ve hay linealidad en los rangos de concentraciones de Th empleados. Las ecuaciones obtenidas son:

$$D O = 0,1906 [\text{Th}] - 0,01 \text{ (figura 2).}$$

$$D O = 0,1196 [\text{Th}] - 0,0074 \text{ (figura 3).}$$

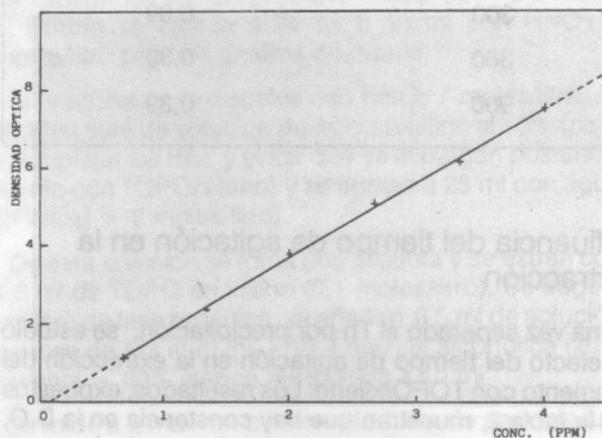


Figura 2. Curva de calibración (V. AC. - 5 ML)

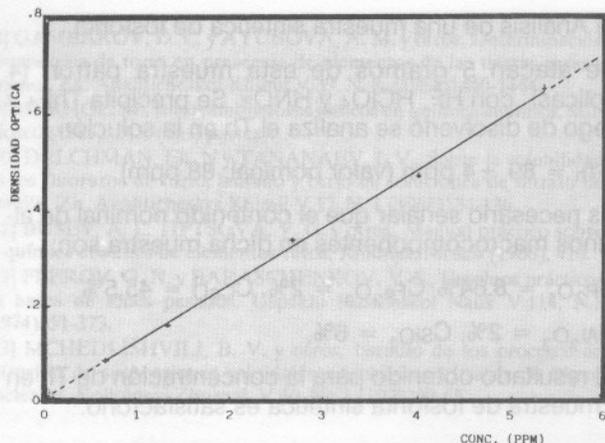


Figura 3. Curva de calibración (V. AC. - 10 ML)

El límite de detección corresponde a $D O = 0,7 - 0,8$ ($D O$ blanco + 3σ).

La utilización de 10 ml para la extracción tuvo como objetivo aumentar la sensibilidad del análisis (aumentando el volumen de la muestra) a pesar de que la eficiencia de la extracción es menor.

En los experimentos siguientes solo se empleó el primer caso ($V = 5$ ml).

Estudio de interferencias

De acuerdo con los objetivos planteados de elaborar un método de separación y determinación del Th en fosforita, se analizó la influencia de un grupo de microcomponentes y macrocomponentes presentes en estos minerales que pueden tener mayor incidencia en el procedimiento.

1. Influencia de la concentración de uranio.

Se realizó el procedimiento descrito anteriormente a partir de soluciones ($[Th] = 30$ ppm) con concentraciones variables de-U (0 ppm - 100 ppm).

Los resultados expuestos en la tabla 6 muestran que en el rango estudiado de concentraciones de uranio, este no interfiere en la separación y determinación del torio.

Tabla 4

Influencia del uranio en la separación y determinación del torio

U (ppm)	0	20	40	60	80	100
D O	0.37	0.36	0.39	0.39	0.37	0.38

2. Influencia de la concentración de los REE.

Las concentraciones de los REE hasta 2000 ppm no interfieren en la separación y determinación del Th (tabla 5).

Tabla 5

Influencia de los REE (Nd + Ho) en la separación y determinación del torio

REE (ppm)	0	20	100	400	1000	2000
D O	0.37	0.37	0.37	0.36	0.38	0.39

3. Influencia de algunos macrocomponentes (PO_4^{3-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}).

En la tabla 6 se muestran los rangos de concentraciones estudiados para cada ion y los resultados logrados en la determinación del Th. Como se ve la presencia de los iones mencionados (en los rangos de concentraciones estudiados) no influye en la separación y determinación del Th.

Tabla 6

Influencia de PO_4^{3-} , Fe^{3+} , Ca^{2+} y Al^{3+} en la separación y determinación del Th

PO_4^{3-} (mg/ml)	D O	Fe^{3+} (mg/ml)	D O	Ca^{2+} (mg/ml)	D O	Al^{3+} (mg/ml)	D O
0.	0.38	0	0.38	0	0.38	0	0.38
8	0.37	0.6	0.36	0.70	0.36	0.3	0.37
20	0.41	6	0.37	7.1	0.39	0.6	0.39
40	0.40	30	0.37	71.4	0.38	3	0.36
80	0.39	60	0.37	-	-	-	-

4. Análisis del Th y el U en muestras patrones y sintéticas.

a) Análisis de muestras patrones del OIEA. Determinación de la reproductibilidad y exactitud del método.

Se analizaron dos muestras certificadas:

S-14 ($C_{Th} = 0.061\%$, $C_U = 29$ ppm).

S-16 ($C_{Th} = 1,68\%$, $C_U = 445$ ppm).

-Análisis del patrón S-16.

Se atacan 0.1 gr de esta muestra patrón (7 réplicas) con HF, HClO₄ y HNO₃ concentrados. Luego de filtrar la solución que contiene U, se enrasa a 25 ml, y el residuo insoluble que contiene Th, luego de disolverlo, se enrasa a 50 ml. De esta solución se toman alícuotas para el análisis del elemento. Los resultados se reflejan en la tabla 7.

Tabla 7

Contenidos de Th y U encontrados en la muestra certificada del OIEA S-16

Th		U	
C _{Th} Certificada (%)	C _{Th} encontrada (%)	C _U certificada (ppm)	C _U encontrada (ppm)
	(± St / n, p=0.05)		(± St / n, p=0.05)
1,68	1,69 ± 0,03	445	435 ± 27

Los errores de reproducibilidad fueron:

Th = 1.78%.

U = 6%.

Tomando en cuenta los valores certificados de Th y U, los errores del método fueron:

Th = 0.8%.

U = 2.2%.

-Análisis del patrón S-14.

En esta muestra se analiza Th solamente.

Se atacan (3 réplicas) 0.5 g de este patrón y se enrasa a 25 ml. De aquí se toman alícuotas de 5 ml para el análisis (2 réplicas). El resultado fue el siguiente:

$C_{Th} = 0.063 \pm 0.009\% (\pm St/\sqrt{n}, p = 0.05)$

En relación con el valor certificado de Th, el error del método es de 3.3%.

b) Análisis de soluciones sintéticas.

- Solución que contiene Th = 30 ppm, U₃O₈ = 100 ppm.

Los resultados fueron:

C_{Th} = 31 ppm.

C_U = 99 ppm.

- Solución que contiene Th = 30 ppm, U₃O₈ = 50 ppm.

Los resultados fueron:

C_{Th} = 31 ppm.

C_U = 51 ppm.

- Solución que contiene Th = 30 ppm, U₃O₈ = 10 ppm.

Los resultados fueron:

C_{Th} = 30 ppm.

C_U = 9.5 ppm.

Como se ve en estas soluciones sintéticas los resultados para el Th y el U son satisfactorios, pues coinciden con los valores nominales.

c) Análisis de una muestra sintética de fosforita.

Se atacan 5 gramos de esta muestra patrón (4 réplicas) con HF, HClO₄ y HNO₃. Se precipita ThF₄ y luego de disolverlo se analiza el Th en la solución.

$C_{Th} = 89 \pm 4$ ppm (valor nominal: 88 ppm).

Es necesario señalar que el contenido nominal de algunos macrocomponentes en dicha muestra son:

$C_{P_2O_5} = 8.64\%$, $C_{Fe_2O_3} = 2\%$, $C_{CaO} = 45,5\%$

$C_{Al_2O_3} = 2\%$, $C_{SiO_2} = 6\%$.

El resultado obtenido para la concentración de Th en la muestra de fosforita sintética es satisfactorio.

CONCLUSIONES

Se elaboró un método de separación del Th por precipitación con fluoruro y posterior extracción líquido-líquido con TOPO para la determinación del elemento en fase orgánica, desarrollando color con Ars III. El método permite, además, separar y determinar el U.

Se estudiaron algunos parámetros y se establecieron las condiciones para la filtración de los precipitados de fluoruros y separación de los elementos. Es de destacar la utilización de filtros nucleares para la filtración.

Se analizó la influencia de algunos iones interferentes y finalmente se evaluó el contenido de Th en muestras certificadas del OIEA y en algunas muestras sintéticas; los resultados son satisfactorios.

El método puede ser aplicado al análisis de muestras minerales de fosforitas. En cuanto al Th y utilizando la curva de calibración de la figura 2 se pueden analizar muestras (5 gramos) con contenidos ~ 50 ppm. Utilizando la curva de calibración de la figura 3 se pueden analizar muestras con contenidos ~ 25 ppm.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MATOLIN, M., Determination of U, Th, Ra, K in Rocks by Laboratory Gamma-Ray Spectrometry, MOR/3/005-01 Report to the Government of Morocco (1983) 33.
- [2] RYABCHIKOV, D. I. y GOL'BRAIKH, E. K., Analytical Chemistry of Thorium, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1963) 250.
- [3] HOLZBECHER, Z., DIVIS, L. y otros, Reactivos orgánicos en análisis inorgánico, Mir, Moscú (1979), 752 p.
- [4] BRAUN, T. y GHERSINI, G., Cromatografía de extracción, Mir, Moscú (1978) 627.
- [5] MARCUS, Y. y KERTES, A. S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, John Wiley and Sons, LTD (1969) 913-965.
- [6] NIKOLOTOVA, Z. I. y KARTASHOVA, N. A., Extracción con compuestos orgánicos neutrales, Atomizdat, Moscú (1976, 598.
- [7] TESTA, C., Column Reversed-Phase Partition Chromatography for the Isolation of Some Radionuclides from Biological Materials, Anal. Chim. Acta, V.50, N. 3 (1970)447-455.

