

Determinación de uranio en minerales uraníferos de la provincia de Badajoz

Por M. J. (1), M. M. SAIFSA y F. J. LISO (1).

RESUMEN

Este trabajo consiste en la determinación U_3O_8 en minerales uraníferos. Se han seleccionado los métodos espectrofométricos de Dibenzoilmetano para altas concentraciones y de Arsenazo para bajas concentraciones de U_3O_8 , como más adecuados. Las muestras analizadas para su comprobación corresponden a yacimientos de la provincia de Badajoz.

ABSTRACT

This work is determine U_3O_8 in uranium minerals. The spectrophotometric method of Dibenzoilmetane for high concentration and the Arsenazo one for low concentration have been selected, as more adequate. The selected samples for this tests proceed from Badajoz province.

1.-INTRODUCCION

La determinación de uranio en minerales uraníferos ha sido profusamente tratada, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo.

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura (Badajoz).

Los problemas fundamentales con los que el analista se encuentra se deben a:

- a) La gran variedad de minerales existentes (fosfatos, vanadatos silicatos, óxidos, etc.).
- b) Las diferentes formas de oxidación con las que se puede presentar el uranio en la naturaleza (U^{3+} , U^{4+} , U^{6+}).
- c) Las distintas concentraciones (Desde p. p. m. hasta porcentajes del 50 o 60 por 100 de U_3O_8).
- d) Las interferencias con otros elementos radiactivos.
- e) Las dificultades inherentes al manejo de cualquier elemento radiactivo.

Se han elegido yacimientos uraníferos de la provincia de Badajoz, por ser actualmente una de las principales zonas del contexto nacional en cuanto a explotación de uranio se refiere.

2.-PARTE EXPERIMENTAL

2. 1.-MÉTODOS

Se han elegido dos métodos espectrofotométricos para el análisis de minerales uraníferos. El primero utiliza Dibenzoilmetano en presencia de Complexoma III, previa extracción con fosfato de tributilo metil isobutil cetona, y el segundo, con Arsenazo en medio orgánico, previa extracción líquido-líquido.

2. 2.-MATERIALES

Las muestras utilizadas fueron tomadas de distintos yacimientos uraníferos de la provincia de Badajoz, en los yacimientos denominados «El Sabio» (Alburquerque), «El Lobo» (Don Benito-La Haba), «María Lozano» (Don Benito-La Haba), «El Pedregal» (Don Benito-La Haba) y «Cabra Baja» (Villanueva del Fresno).

La muestra 1 a 6 están elegidas al azar entre el material «todo uno» de los yacimientos, tratándose por tanto de muestras de baja concentración en óxidos de uranio, mientras que las muestras 7 a 12 son materiales seleccionados, ricos en cristales de minerales uraníferos, que contienen altas concentraciones de uranio.

La localización de las muestras es la siguiente:

Núm. de muestra	Yacimiento	Localidad
1 y 12.....	El Sabio.....	Alburquerque.
2 y 3.....	Cabra Baja.....	Villanueva del F.
4, 8, 9 y 11.....	María Lozano.....	Don Benito.
5 y 10.....	El Lobo.....	Don Benito.
6 y 7.....	El Pedregal.....	Don Benito.

2. 3.-PREPARACION DE LA MUESTRA.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de trituración y molienda. Posteriormente se homogeneizaron con un mezclador y se tamizaron por un tamiz número 100 de la serie DIN. Posteriormente fueron desecadas a 105°.

2. 4.-DESCRIPCION DE LOS METODOS.

2. 4. 1.-Método con dibenzoilmetano en presencia de complexona III, previa extracción con fosfato de tributilo metilisobutlacetona.

Fundamento:

El ion uranilo en medio nítrico se separa de los elementos que interfiere por extracción con una mezcla de fosfato de tributilo metilisobutlacetona, empleando nitrato de aluminio como agente salino. La determinación espectrofotométrica se realiza directamente en una parte alícuota de la fase orgánica, desarrollándose el color con un reactivo cromogénico formado por Dibenzoilmetano, nitrato de magnesio y Complexona III disueltos en una mezcla de piridina y agua al 50 por 100 y midiendo la absorción del complejo formado frente a un blanco de reactivos a 410 mm.

Reactivos:

Acido nítrico concentrado.

Acido nítrico 0,5 N.

Solución orgánica de extracción: Mezclar 200 ml. de fosfato de tributilo (TBP) con 800 ml. de metilisobutlacetona (MIC). Reactivo

cromogénico: En un vaso de 1000 ml. se disuelve 1 g. de Dibenzoilmentano en 500 ml. de piridina. Se añaden luego poco a poco y agitando, 12,5 g. de Complexona III previamente disueltos en 200 ml. de agua; 10,9 g. de nitrato de magnesio disueltos también en 200 ml. de agua, y finalmente 100 ml. de agua destilada. Se filtra y se conserva la solución en frasco de topacio y en oscuridad.

Nitrato de aluminio: Disolver en caliente 960 g. de nitrato de aluminio cristalizado en 480 ml. de agua destilada. Filtrar.

Disolución patrón de uranio que contenga 200 ppm/ml U_3O_8 en medio nítrico.

Alcohol etílico 96°.

Curvas de trabajos:

Curvas de trabajo de 25 a 350 pp. m. Se mide en matraces aforados de 50 ml. 0, 2, 5, 10, 20, 25 y 35 ml. de la solución de 200 ppm/ml de U_3O_8 y se afora con ácido nítrico 0,5 N. En los tubos de extracción se toman 5 ml. de cada uno de las soluciones preparadas anteriormente. Esta curva de trabajo está representada en la gráfica 2.

Curva de trabajo de 10 a 70 pp. m. Se mide en matraces aforados de 50 ml. 0, 1, 2, 3, 4, 5,5 y 7 ml. de U_3O_8 y se afora con ácido nítrico 0,5 N. Esta curva de trabajo está representada en la gráfica 1.

DETERMINACION DE URANIO EN MINERALES

Según la concentración de uranio en la muestra se pesan de 1 a 5 g. de mineral homogeneizado y desecado a 110° C, y se pasa a un vaso de 250 ml. se le añaden 60 ml. de nítrico (1:1) y se ataca durante cuatro horas en vitrina, cubriendo los vasos con vidrio de reloj. Se deja filtrar y se le añaden 30 o 40 ml de agua destilada, se filtra de nuevo y se concentra, después de lavar varias veces el residuo en vitrina hasta 10 ml. Se pasa la solución a un matraz de 25 o 50 ml. según la concentración del mineral, añadiendo 1 o 2 ml. de nítrico concentrado, hasta que la acidez sea aproximadamente 0,5 N. Se completa con agua destilada. En tubos de extracción se toman de 1 a 10 ml. de solución problema (según

la riqueza en óxido de uranio de la solución). Se completa con nítrico 0,5 N. hasta los 10 ml. y se le añaden 15 ml. de la disolución de nitrato de aluminio y 10 ml. de la mezcla extractante. Se tapan los tubos y agitan en agitador mecánico. Se deja en reposo durante cinco o diez minutos y se toma 5 ml. de la fase orgánica y se pasan a un matraz de 25 ml. Se añaden 5 ml. de alcohol etílico. Se afora el matraz con el reactivo cromogénico y se agita y se deja reposar nuevamente durante quince minutos. Se miden las densidades ópticas en el espectrofotómetro frente a un blanco de reactivos a 410 mm. empleando cubetas de vidrio de 1 o 5 cm. de paso de luz.

2. 4. 2.—Métodos de baja concentración con arsenazo en medio orgánico, previa extracción líquido-líquido.

Por extracción con fosfato de tributilo, metilisobutilcetona, y utilizando como agentes salino el nitrato amónico, en presencia de varios agentes de complejación, se consigue eliminar totalmente la interferencia de los elementos que reaccionan con el arsenazo.

Reactivos:

Complexona III en disolución acuosa al 15 por 100: Disolver 15 g. de la sal disódica del ácido diamino tetracético en 30 ml. de hidróxido amónico concentrado hasta neutralizar la solución y completar el volumen hasta 100 ml. con agua destilada. Filtrar.

Acido tartárico en solución acuosa al 40 por 100.

Clorhidrato de hidroxilamina en soluciones acuosas al 1 y al 20 por 100.

Solución acuosa del ácido fluorhídrico al 0,4 por 100.

Nitrato amónico, solución acuosa al 1 g/ml.

Piuidina p. a.

Acido nítrico concentrado.

Clorhidrato de o-fenantrolina, solución al 1 por 100.

Arsenazo I (Sal tridisódica del ácido 3-(2-arsonofenilazo)-4,5 dihydroxy-2,7 naftalén disulfónico). Solución acuosa al 2 10^3 M.

Alcohol etílico p. a. de 96°.

Solución orgánica de extracción: Solución: Solución de tributil fosfato (TBP) en metilcicobutilcetona (MIC) al 20 por 100 (v/v).

Disolución patrón de uranio que contenga 1 ppm/ ml de U_3O_8 en medio nítrico.

De una solución patrón de uranio de 1 ppm/ml se toman 0, 5, 10, 15 y 20 ml. en matraces aforados de 100. Se enrasa con ácido nítrico 0,5 N. y se sigue el procedimiento.

DETERMINACION DE URANIO EN MINERALES

De 1 a 5 g. de muestra homogeneizada se ataca con 80 ml. de nítrico (1:1), en vaso de 250 ml. y en caliente durante cuatro horas, manteniéndolo tapado con un vidrio de reloj durante el ataque. Filtrar y lavar bien el residuo con agua destilada, procurando no alcanzar en total un volumen superior a 125 ml. Concentrar casi hasta sequedad. Aforar con agua destilada y nítrico concentrado de forma que la concentración de uranio no sea inferior a 20 pp/ml. ni superior a 200 ppm/ml y que la del ácido nítrico esté comprendida entre 14 y 28 por 100 (v/v), según se tome del aforada 2 ó 1 ml., respectivamente para el análisis. En un tubo graduado de 15 ml. se toma como máximo 2 ml. de la muestra. Añadir sucesivamente, agitando después de cada adición, 0,5 ml. de solución de complexona III al 15 por 100, 0,5 ml. de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20 por 100, 0,5 ml. de solución de ácido fluorhídrico al 0,4 por 100 y 4 ml. de la solución de nitrato amónico. Completar con agua destilada hasta 8 ml. teniendo en cuenta que la concentración de esta solución en ácido nítrico debe estar comprendida entre 0,20 y 0,75 N. Añadir 3 ml. de la solución orgánica de extracción y tapar con tapón esmerilado. Agitar durante un minuto y dejar que se separen las dos fases. En un matraz aforado de 10 ml., tomar 1 ml. de extracto orgánico y añadir sucesivamente 2,5 ml. de agua destilada, 0,5 ml. de piridina, 0,5 de clorhidrato de hidroxilamina al 1 por 100 y alcohol etílico poco a poco, hasta que justamente se forme una fase homogénea. Dejar transcurrir cinco minutos para la total reducción de Fe^3 o Fe^2 . Añadir 0,2 ml. de la solución acuosa de o-fenantrolina al 1 por 100, agitar y dejar transcurrir cinco minutos. Añadir 1 ml. de la solución acuosa de Arsenazo I $2 \cdot 10^{-3}$ M y aforar a 10 ml. con alcohol etílico. Agitar y medir a los quince minutos frente a agua destilada a 600 mm. en el espectrofotómetro en cubetas de 1 cm. de paso de luz. Es necesario preparar un blanco de reactivos, válido solamente para cada serie de medidas verificadas si-

multáneamente. El valor del blanco se restará de los correspondientes a las muestras problemas, previo a la realización de los cálculos.

3.-RESULTADOS OBTENIDOS Y CONSIDERACIONES FINALES.

Las muestras números 1 a 6 baja concentración uranífera, se han analizado por dos métodos:

a) Dibenzoilmetano aplicado a baja concentración de U_3O_8 , cuyos resultados se indican en la tabla I.

b) Arsenazo para baja concentración de óxido de uranio cuyos resultados se indican en la tabla III.

Se han comparado gráficamente los resultados de estas muestras por los dos métodos, y en ella se puede apreciar que para una misma muestra, por el método del Arsenazo se obtienen concentraciones más elevadas que por el método del Dibenzoilmetano.

Así, por esta última técnica, las concentraciones de óxido de uranio para las muestras número 1 a 6 oscilan entre 0,087 y 0,157 por 100 de U_3O_8 , mientras que esas mismas muestras por la técnica del Arsenazo dan concentraciones que oscilan entre 0,102 y 9,171 por 100 de U_3O_8 , lo cual indica una diferencia del orden del ± 2 por 100 entre ambos métodos.

Las muestras número 7 a 12, de alta concentración de U_3O_8 , se han analizado por el método del Dibenzoilmetano y sus resultados se indican en la tabla II.

De estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.-El método del Dibenzoilmetano para determinar altas concentraciones de U_3O_8 , como asimismo el del Arsenazo para bajas concentraciones, dan resultados excelentes.

2.-Se ha investigado la desviación del método del Dibenzoilmetano para bajas concentraciones y se han obtenido resultados que presentan una diferencia del orden del ± 2 por 100 con respecto al método del Arsenazo.

3.-Las muestras seleccionadas para altas concentraciones han dado valores que oscilan entre 0,786 y 1,504 por 100 de N_2O_5 .

4.-Las muestras del «todo uno», aplicándole el método del Arsenazo han dado valores comprendidos entre 0,102 y 0,171 por 100 de U_3O_8 .

5.-La ley media para las muestras seleccionadas de alta concentración es de 11,76 por mil en óxido de uranio. La ley media para las muestras denominadas del «todo uno», es decir, de baja concentración, fue de 1,44 por mil en óxido de uranio.

BIBLIOGRAFIA

AHRENS, L. H., and TAYLOR, S. R.: Spectrochemical Analysis. Second Edition. Pergamon Press. Londn 214-217 (1961).

ARDEN, I. W., and GALE, N. H.: Anal. Chem. 46, 6. 687-690 (1974).

BACOM, A., and MILNER, G. W. C.; Anal Chim. Acta. 15. 573-579 (1956).

BANERJEE, G., and HEYN, A. H. A.: Anal Chem. 30, 11, 1795-1797 (1958).

BUERGER, M. J.: Crystal-Structure Analysis. John Wley and Sons, Inc. New York. 233 (1960).

COTTON, F. A., y WILKINSON, G.: Química Inorgánica Avanzada. 2.ª Edic. Editorial Limusa Wiley, S. A. Mexico. 1129 1137 (1973).

EBERLE, A. R., and LERNER, M. W.; Anal Chem. 29, 8. 1134 1139 (1957).

ELVING, P. J., and KRIVIS, A. F.: Anal Chem. 29, 9. 1292-1297 (1957).

PARIS, J. P.: Anal. Chem. 32, 4. 520-522 (1960).

FELDAMAN, C., and ELLENGURG, J.; Anal Chem. 30, 3. 418-422 (1958).

FISHER, S., and KUNIN, R.; Anal. Chem. 29, 3. 400-402 (1957)

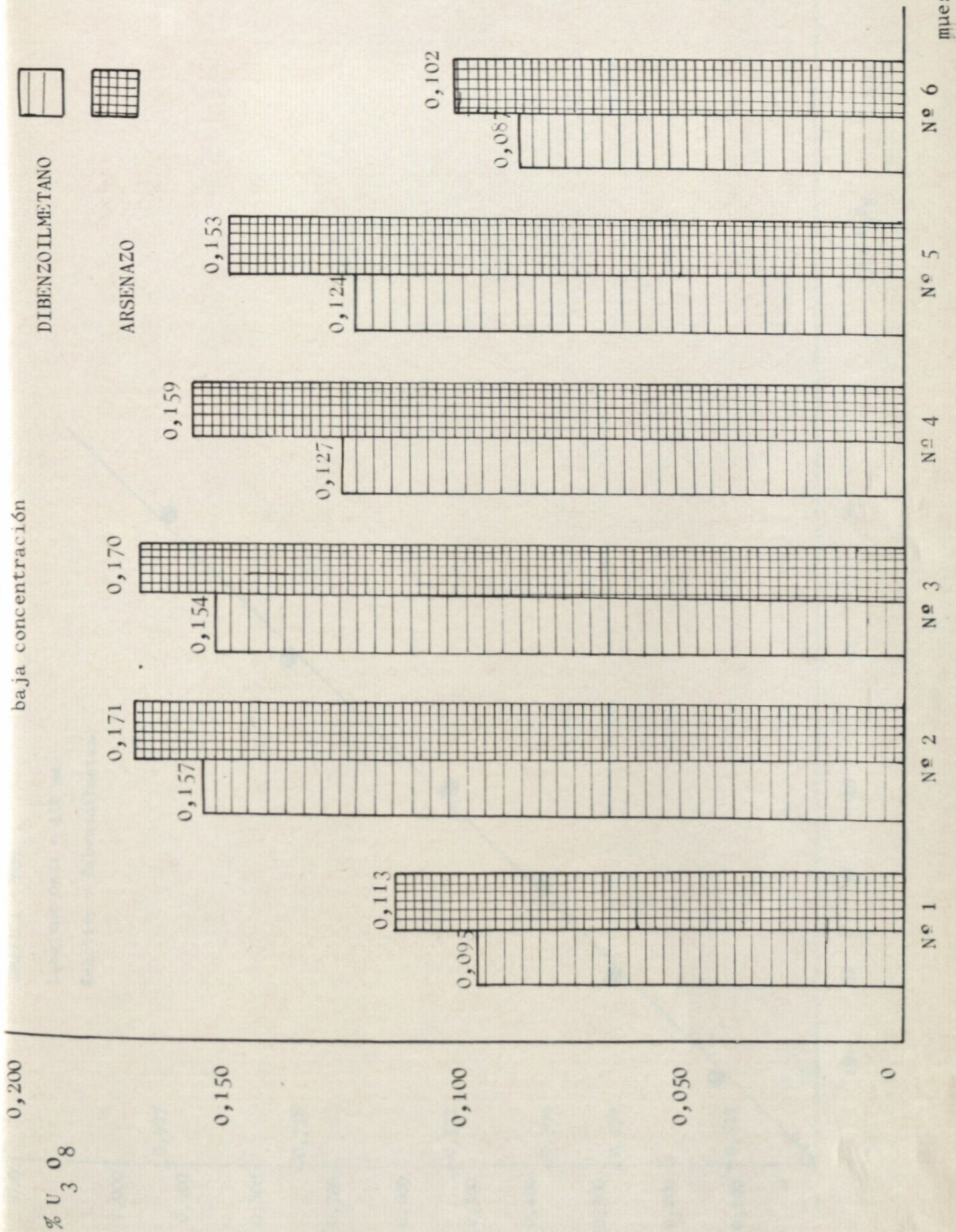
FRITZ, J. S., and KARRAKER, S. K.: y Anal. Chem. 32, 8. 957 960 (1960).

GASTON, CH.: Les methodes de la Chimie Analytique. Masso and Cie. Paris. (1961).

HATCH, W. R., and OTT, W. L.: Anal. Chem. 40 14. 2085 2087 (1968).

HAWKES, E. E., and WEBB, J. S.: Geochimistry in mineral ex-

baja concentración



muestras

GRAFICA NUM. 1

Longitud Onda = 410 nm.

Reactivo = Dibenzoilmetano

D.O.

1,000

0,927

0,900

0,800

0,700

0,600

0,500

0,400

0,399

0,300

0,277

0,200

0,100

0,537

10

20

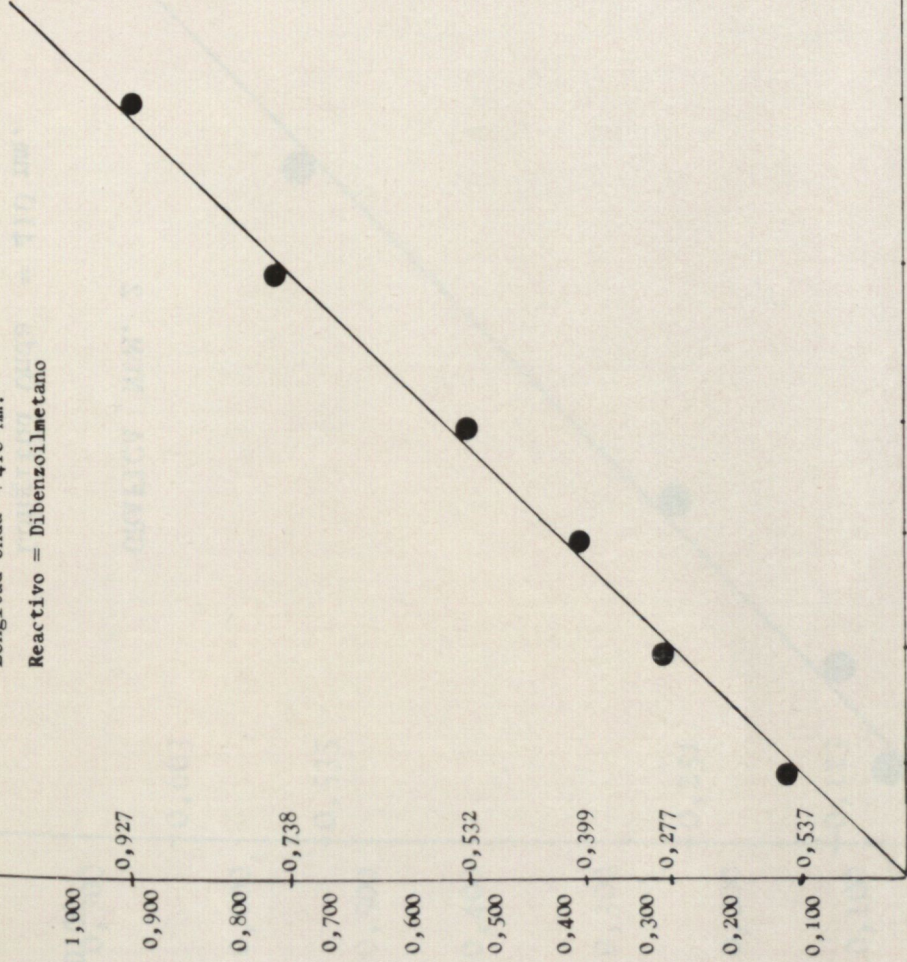
30

40

55

70

$\mu\text{g UO}_3$



GRAFICA NUM. 2

Longitud Onda = 410 nm.

Reactivo = Dibenzoilmetano

D.O.

1,000

0,800

0,700

0,600

0,500

0,400

0,300

0,200

0,100

0

0

25

50

100

200

250

350

$\mu\text{g U}_{308}$

0,663

0,535

0,251

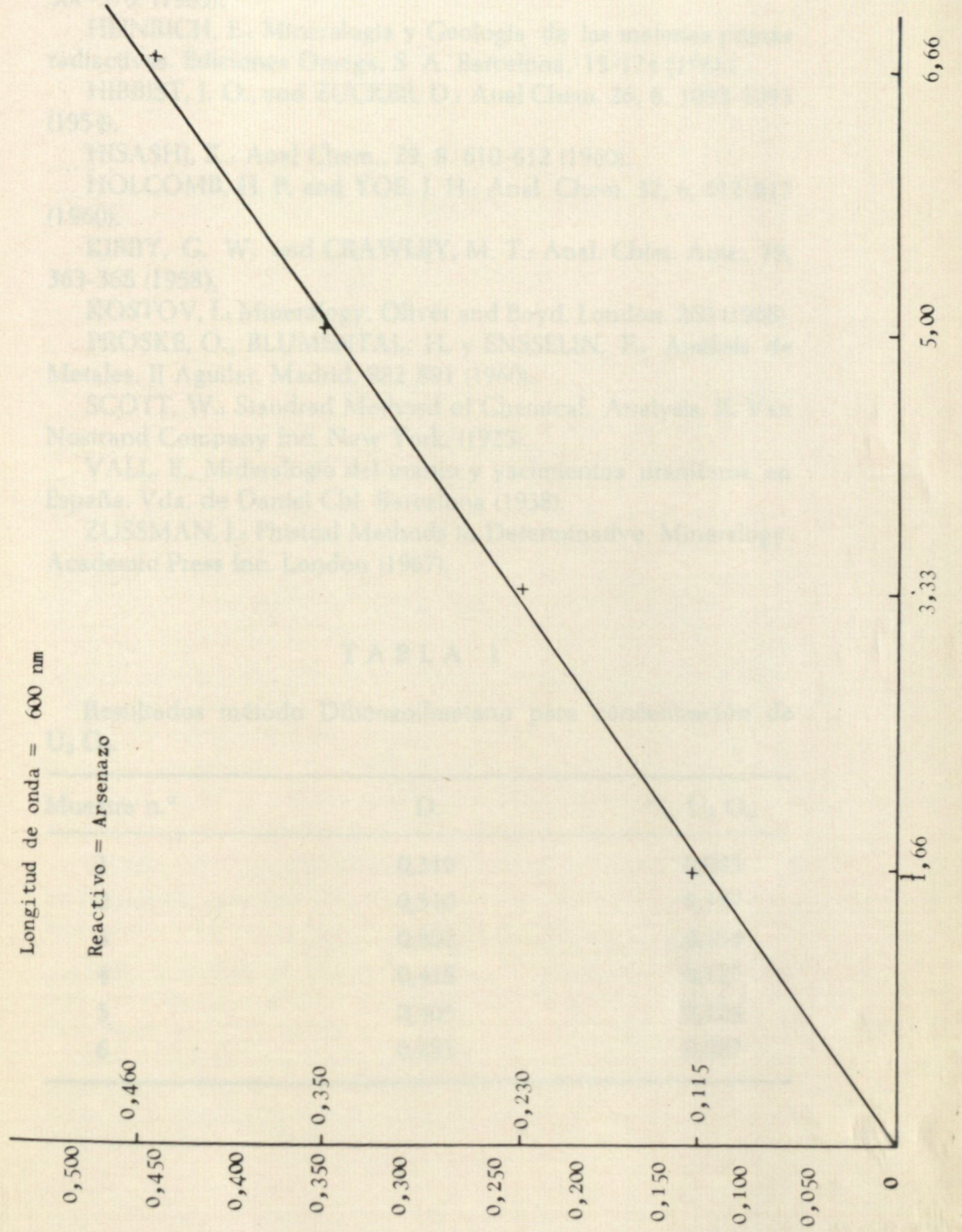
0,123

0,06

GRAFICA NUM. 3

Longitud de onda = 600 nm

Reactivo = Arsenazo



ploration A. Harper International. Student Reprint. New York. 300-376. (1965).

HEINRICH, E.: Mineralogia y Geologia de las materias primas radiactivas. Ediciones Omega, S. A. Barcelona. 15-174 (1966).

HIBBIST, J. O., and ZUCKER, D.: Anal Chem. 26, 6. 1093-1095 (1954).

HISASHI, K.: Anal Chem., 29, 8. 610-612 (1960).

HOLCOMB, H. P, and YOE, J. H.: Anal Chem. 32, 6, 612-617 (1960).

KIRBY, G. W. and CRAWLEY, M. T.: Anal. Chim. Acta., 19, 363-368 (1958),

KOSTOV, I.: Mineralogy. Oliver and Boyd. London. 260 (1968).

PROSKE, O., BLUMENTAL, H, y ENSSELIN, F.: Análisis de Metales. II Aguilar. Madrid, 882 891 (1960).

SCOTT, W.: Standrad Method of Chemical. Analysis. II. Van Nostrand Company Inc. New York. (1925).

VALL, E., Mideralogía del uranio y yacimientos uraníferos en España. Vda. de Daniel Chl. Barcelona (1958).

ZUSSMAN, J.: Phisical Methods in Determinative Mineralogy. Academic Press Inc. London (1967).

T A B L A 1

Resultados método Dibenzoilmetano para concentración de U_3O_8 .

Muestra n.º	D.	% U_3O_8
1	0,310	0,095
2	0,510	0,157
3	0,502	0,154
4	0,415	0,127
5	0,405	0,124
6	0,285	0,087

TABLA 2

Resultados método Dibenzoilmetano para alta concentración de U_3O_8 .

Muestra n.º	D.	% U_3O_8
7	0,730	1,400
8	0,662	1,270
9	0,620	1,189
10	0,475	0,911
11	0,784	1,504
12	0,010	0,786
Ley media: 11,76 por mil de óxido de uranio.		

TABLA 3

Resultado método Arsenazo para baja concentración de U_3O_8 .

Muestra n.º	D.	% U_3O_8
1	0,210	0,113
2	0,318	0,171
3	0,315	0,170
4	0,295	0,159
5	0,284	0,153
6	0,190	0,102
Ley media: 1,44 por mil óxido de uranio.		