

COMISION CHILENA DE ENERGIA NUCLEAR  
NUCLEOTECNICA AÑO 11 N° 20 (ABRIL 1991)  
Recibido Marzo de 1991

# SEPARACION QUIMICA Y ANALISIS DE URANIO EN MUESTRAS GEOLOGICAS Y SEDIMENTOS DE RIO POR ESPECTROMETRIA DE MASAS

URANIUM ASSAY CHEMICAL SEPARATION IN GEOLOGICAL SAMPLES RIVER SEDIMENTS BY MASS SPECTROMETRY

*Jorge E. Sarkis \**, *Mauricio H. Kakazu \**,  
*Regina H. Albignente \**, *Luis Valle M. \*\**

## RESUMEN

Se describe un método adecuado para separar uranio en cantidades trazas (3 - 30 ppm), de matrices sólidas tales como rocas y sedimentos de ríos con contenidos de hierro de hasta 3%.

La separación se efectúa por intercambio químico en una sola etapa. El método ha sido probado para analizar uranio por dilución isotópica - espectrometría de masas.

## ABSTRACT

A method is described to separate trace quantities of uranium (3 - 30 ppm) from solid matrices such as rocks and river sediments containing Fe as high as 3%.

The separation is carried out by a one-stage Chemical exchange process. The method has been tested in Uranium assay by isotopic dilution - mass spectrometry.

\* IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)  
Sao Paulo - Brasil

\*\* Comisión Chilena de Energía Nuclear

## 1. INTRODUCCION

El análisis cuantitativo de uranio en cantidades trazas, por espectrometría de masas, requiere la separación química del elemento del resto de la matriz. La técnica más usada para este tipo de separaciones es el intercambio químico. Numerosos son los esquemas de separación desarrollados<sup>(1)</sup>; éstos dependen de la técnica analítica a ser utilizada y de los elementos de interés. Para este tipo de separaciones se utilizan resinas de tipo aniónico. La separación se realiza en ambiente clorhídrico<sup>(2), (3)</sup>, aun cuando también pueden ser utilizados otros ácidos inorgánicos<sup>(1)</sup>.

En ambiente clorhídrico, la mayoría de los elementos de la matriz se encuentran como acuocomplejos catiónicos y sólo unos pocos forman complejos aniónicos con el ión cloruro. Entre ellos, el hierro y el uranio en sus máximos estados de oxidación. Utilizando una resina aniónica la separación de las especies catiónicas y aniónicas es inmediata. La mayoría de los elementos retenidos en la resina aniónica pueden ser separados mediante una elución selectiva. Desafortunadamente, las constantes de distribución para hierro y uranio en resinas aniónicas son similares en un amplio rango de concentraciones de ácido clorhídrico. De esta forma, uranio y hierro eluyen juntos. Si el hierro es reducido a su estado de oxidación (II), prácticamente no es retenido en resinas aniónicas; así una reducción selectiva hierro/uranio posibilita la separación de estos elementos.

Diversos agentes reductores han sido usados para efectuar esta reducción; ácido iodídrico y ácido ascórbico son los más comunes<sup>(4)</sup>. En ambiente clorhídrico el uso de ambos reductores presenta problemas. La reoxidación del hierro, la aparición de iodo y la reducción no cuantitativa entorpecen una buena separación.

Estudios posteriores han mostrado ventajas al trabajar las separaciones en mezclas de agentes orgánicos tales como alcoholes alifáticos, cetonas, glicoles, éteres con HCl<sup>(2), (5), (6)</sup>. En esas condiciones de mezcla, la constante de distribución del uranio se mantiene, en cambio el hierro (III) prácticamente no es retenido, disminuyendo fuertemente su constante de distribución en resinas aniónicas. De esta manera, es posible alcanzar la separación química sin hacer uso de agentes reductores. Este tipo de separación química utiliza volúmenes considerables de solventes caros y en la práctica esto hace que ellos no sean utilizados rutinariamente.

En mezclas metanol-HCl 6 N, el valor de la constante de distribución del hierro en resinas aniónicas no es tan pequeño como para evitar el uso de un agente reductor. La reducción selectiva se consigue con ácido ascórbico. En esas condiciones, son retenidos uranio, cobre, cobalto, ní-

quel, molibdeno, bismuto, plomo, zinc y cadmio, el resto de los elementos se mantienen como cationes. Tera y Korkisch<sup>(3)</sup> consiguieron separar uranio de la mayoría de los interferentes; este uranio lo analizaron por fluorimetría. Sólo encontraron problemas para cobre, níquel y cobalto en cantidades superiores a 1 mg. Para hierro usaron 10 mg con cantidades de uranio de 100-500  $\mu\text{g}$ . La gran ventaja del método consiste en disminuir la reoxidación de hierro durante el período de la separación. Sin embargo, el método no ha sido probado para condiciones de mayores cantidades de hierro y menores de uranio. Por otro lado, utiliza grandes volúmenes de lavado, aumentando el tiempo de separación.

En este trabajo se estudian algunas modificaciones al método anterior para hacerlo más flexible a las cantidades de uranio y hierro y disminuir el tiempo de separación. El método deberá ser eficaz para el análisis por espectrometría de masas de uranio en diversas matrices (sedimentos de río, rocas, etc.).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La separación del uranio de los demás elementos de la matriz se realizó mediante intercambio químico, utilizando preparaciones de referencia y muestras naturales para validar el método.

### 2.1. Reactivos y resina

Para la separación se utilizó resina aniónica Dowex 1 x 8 (100-200) mesh, en una columna de vidrio Pyrex. La altura de resina fue 7.0 cm y el diámetro interno fue de 1.0 cm.

Se utilizaron ácidos Merck p.a., Metanol p.a., al igual que sales para las preparaciones de referencia. El uranio de las referencias fue trazador de U-233.

### 2.2. Detección de los elementos en el eluido

El uranio fue detectado por espectrometría  $\alpha$ . El hierro eluido se detectó por análisis a la gota con  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  al 3%. La detección de Cu se hizo por formación del complejo amoniacal. Para plomo y zinc se usó el test de la ditizona. Finalmente, las alícuotas eluidas fueron analizadas por ICP.

### 2.3. Preparaciones de referencias

La Tabla N° 1 muestra la composición de la preparación de referencia utilizada para estudiar el proceso de separación.

Las cantidades de los elementos escogidos fueron establecidos asumiendo un compromiso entre el nivel de detección del elemento y su representatividad en rocas o sedimentos.

La preparación inicial a ser separada consiste en una solución de los elementos, en las cantida-

TABLA N° 1

| Número de la Preparación | Fe (mg) | U ( $\mu\text{g}$ ) | Cu ( $\mu\text{g}$ ) | Pb ( $\mu\text{g}$ ) | Zn ( $\mu\text{g}$ ) |
|--------------------------|---------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 01                       | 30      | 110                 | —                    | —                    |                      |
| 02                       | 30      | 22                  | 3000                 | —                    |                      |
| 03                       | 30      | 222                 | 300                  | 40                   | 220                  |

des indicadas en la Tabla N° 1, disueltas en una mezcla de 20 ml de HCl 6N, 80 ml de Metanol, 4 gr de ácido ascórbico. Las mismas cantidades de solución se utilizan para tratar 1 gr de muestra ya digerida.

## 2.4. Procedimiento

### 2.4.1. Acondicionamiento

La resina ya dispuesta en la columna y en forma de cloruro fue tratada con 50 ml de solución de lavado. La solución de lavado es una mezcla

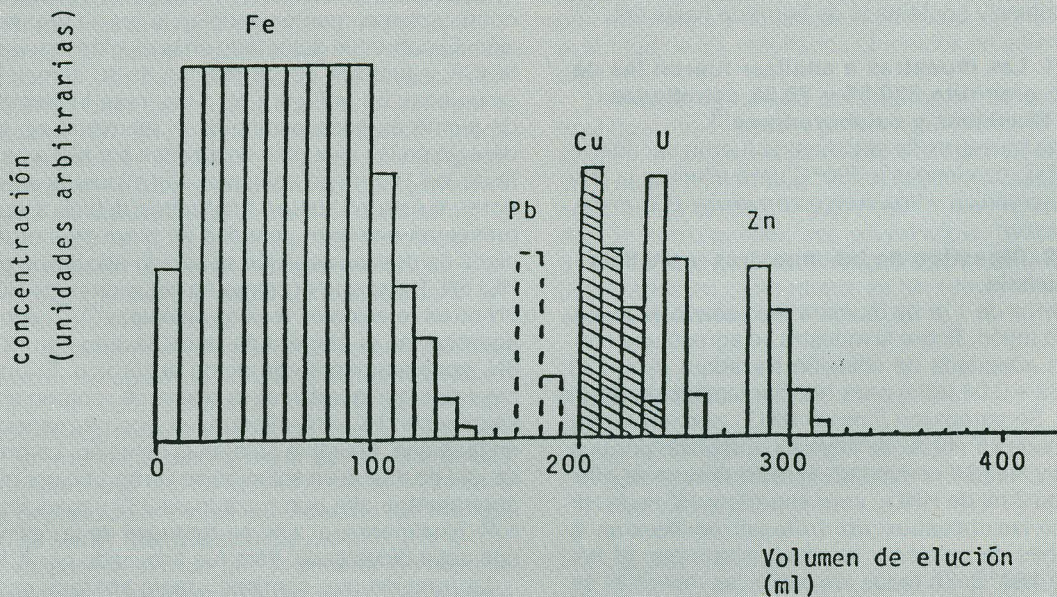
de 20 ml HCl 6N/80 ml de Metanol/4 gr de ácido ascórbico.

### 2.4.2. Paso de la solución de carga

La solución de carga, ya sea la preparación de referencia o la muestra natural, obtenida según 2.3, fue pasada a través de la resina. El uranio queda retenido, al igual que los otros elementos mencionados en la introducción; en cambio, el hierro y el resto de los elementos se mantienen en solución y son descartados, Figura N° 1.

FIGURA N° 1

Separación de uranio en la preparación 03.  
Características de las soluciones.



0-100 ml solución de carga, 100-170 ml solución de lavado, 170-230 ml HCl 8N, 230-280 ml HCl 1N, 280-330 ml agua bidestilada, 330-380 HNO<sub>3</sub> 2N, en adelante agua bidestilada.

### 2.4.3. Lavado y elución

La resina fue lavada con solución de lavado, hasta que no se detectó fierro en la solución de salida (test de  $K_4Fe(CN)_6$ ), fueron utilizados 70 ml. Enseguida, se lavó con 60 ml HCl 8N para eliminar el metanol y ácido ascórbico y también algunos elementos retenidos. La elución de uranio se consiguió pasando 50 ml de HCl 1N.

Para el estudio efectuado con las preparaciones de referencia se recogieron alícuotas cada 10 ml, a partir del comienzo de pasada. En las diferentes alícuotas se analizaron los elementos que ellas contenían. En el caso de muestras se colectaron sólo los primeros 25 ml de la elución con HCl 1N, fracción que contiene el uranio. El análisis cuantitativo se hizo por espectrometría de masas.

### 2.4.4. Recuperación de la resina

Una vez eluido el uranio la resina se trató consecutivamente con 100 ml de agua bidestilada, 50 ml de  $HNO_3$  2N, 50 ml de agua destilada, 50 ml de HCl 6N, 50 ml de HCl 1N y finalmente 50 ml de agua bidestilada.

### 2.5. Tratamiento de muestras

Para dar una aplicación práctica y probar la validez del método de separación de uranio, analizado por espectrometría de masas, se trataron muestras de rocas y sedimentos de río. En el caso de los sedimentos, se trata de material proveniente de un río contaminado, con desechos industriales y contenidos de fierro de hasta 3%<sup>(10)</sup>.

#### 2.5.1. Las muestras a analizar fueron las de roca granítica 230.95 y 78.58 estudiadas por Stuckless y colaboradores<sup>(7)</sup>.

Las muestras de sedimentos fueron secadas a 115° C, calcinadas a 700°C para eliminar la materia orgánica y finalmente cernidas a 200 mesh.

#### 2.5.2. Digestión de las muestras y análisis de uranio.

Cerca de 1 gr de muestra fue pesado en un vaso de teflón. Sobre la muestra se agregó una cantidad adecuada de solución trazadora de U-233 (19,83 + 0.04  $\mu g/g$ ) para realizar la dilución isotópica. Se agregaron 2 ml de  $HNO_3$  concentrado y 15 ml de HF 40%, se llevó a ultrasonido por una hora y luego a sequedad. Al residuo seco se añadieron 2 ml de  $HNO_3$  concentrado y 15 ml de HF 40%; las muestras así tratadas se llevaron a bombas de presión y se mantuvieron por 16 horas a 160°C. En todos los casos las muestras se disolvieron completamente con el tratamiento. La solución se llevó a sequedad, se agregaron 10 ml de  $HNO_3$  8N y nuevamente a sequedad. Se agregaron 10 ml de HCl 8N, se llevó a ebullición durante aproximadamente 2 minutos, se dejó enfriar y se centrifugó para separar los sólidos

precipitados. La solución así obtenida se llevó a sequedad, el residuo se volvió a disolver en 10 ml de HCl 8N y se secó. El residuo seco se disolvió completamente en 20 ml de HCl 6N y se añadió a una solución de 80 ml de Metanol y 4 gr de ácido ascórbico. La solución así obtenida está lista para la separación de uranio según el procedimiento descrito.

Se colectaron los primeros 25 ml de la elución con HCl 1N y se llevaron a sequedad. Se cambió el medio clorhídrico por nítrico. El residuo seco se disolvió en 50ml de  $HNO_3$  0.05N, una alícuota de 4  $\mu l$  se depositó en filamento de Re para su análisis por espectrometría de masas. Se utilizó filamento doble separado de Re y detector de Farady. El análisis se hizo en un aparato de termolionización Varian Th-5.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la totalidad de las preparaciones de referencia tratadas la separación del uranio-fierro fue completa, sin indicios de reoxidación.

La Figura N° 1 muestra los resultados obtenidos con la preparación número 03, que resume las experiencias anteriores. En las condiciones en que se encuentra el fierro, éste no es retenido por la resina y aparece en la solución de salida desde el comienzo. El fierro remanente se elimina en forma completa con solución de lavado. Uranio, cobre, plomo y zinc son retenidos en la resina. Por lavado con HCl 8N es posible remover cobre y plomo, manteniendo en la resina uranio y zinc. El cobre fue detectado en la elución mediante ICP, y también por formación de su complejo amoniacal. En la Figura N° 1 aparece la elución de plomo en línea punteada, el elemento no se detectó en las alícuotas analizadas por ICP a partir de los 180 ml en adelante. Las alícuotas anteriores a ésta no fueron analizadas debido a que presentan una gran cantidad de productos orgánicos de descomposición del ácido ascórbico en HCl 6N. Dado que el plomo en soluciones de HCl 8N no es retenido en resinas aniónicas<sup>(8), (9)</sup>, debe aparecer en la primera parte del lavado con HCl 8N, conjuntamente con ácido ascórbico. El uranio y zinc que quedan en la resina se separan por elución con HCl 1N; mientras el zinc permanece en la resina, el uranio sale en la solución. La presencia de uranio en solución se comprobó por espectrometría alfa con trazador U-233 y mediante ICP. Finalmente, el zinc se remueve de la resina con agua bidestilada; éste fue analizado por ICP.

La fracción que contiene uranio aparece contaminada por trazas de cobre y fierro.

El cobre aparece debido a que su elución no es completa con el lavado con 60 ml de HCl 8N. En caso de que esas trazas interfieran el análisis posterior de uranio, basta con prolongar el lavado con HCl 8N. El fierro contaminante proviene de

TABLA N° 2

| Muestra                     | Uranio [ppm] | % Desvío <sup>(b)</sup> | Valor $\pm 2\sigma\%$<br>medio | Uranio [ppm] <sup>(a)</sup> |
|-----------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 78.58 <sup>(a)</sup>        | 29.28        | 0.04                    | 29.34 $\pm$ 0.52               | 27.32                       |
|                             | 29.49        | 0.1                     |                                |                             |
|                             | 29.25        | 0.04                    |                                |                             |
| 230.95 <sup>(a)</sup>       | 11.99        | 0.05                    | 12.12 $\pm$ 1.24               | 11.13                       |
|                             | 12.13        | 0.06                    |                                |                             |
|                             | 12.25        | 0,06                    |                                |                             |
| Sedimento <sup>(c)</sup> 14 | 10.7         | 0.02                    | —                              | —                           |
| Sedimento <sup>(c)</sup> 17 | 11.5         | 0.02                    | —                              | —                           |

(a) Rocas graníticas, análisis de uranio Stuckless et al (7).

(b) Desvío patrón porcentual de la razón isotópica U-233/U-238.

(c) Sedimento de río contaminado con desechos industriales, 14 y 17 indican distintos lugares geográficos de colecta<sup>(10)</sup>.

trazas que contiene el HCl pa, las cuales son concentradas en la resina y posteriormente eluidas con HCl 1N. Lo anterior se comprobó efectuando un blanco. En caso necesario, los lavados con HCl 8N podrían ser hechos con ácido Suprapur o destilado. En todo caso, la presencia de ambos interferentes en cantidades trazas, no entorpece para nada el análisis de uranio por espectrometría de masas como se verá más adelante.

La Tabla N° 2 muestra los resultados obtenidos al analizar uranio en muestras naturales, utilizando el método de separación descrito y espectrometría de masas.

En término medio los desvíos porcentuales de la razón isotópica U-233/U-238, se mantienen en  $\approx 0.05\%$ . Este parámetro mide la calidad del análisis por espectrometría de masas. Este desvío se mantiene bajo a pesar de las diferencias entre las muestras. En todos los casos analizados las deposiciones de las muestras en los filamentos de Renio fueron de buena calidad. Por lo tanto, es posible afirmar que la separación química desarrollada es adecuada para efectuar análisis de uranio por espectrometría de masas.

Las precisiones de los análisis están dentro de valores normales; sin embargo, existe una diferencia aproximada al 8% con los resultados de Stuckless<sup>(7)</sup>. Esta diferencia no afecta la conclusión de este trabajo. Los resultados obtenidos por

los investigadores anteriores sirven sólo como una referencia y de ningún modo para verificar la exactitud de los resultados obtenidos en este trabajo.

Mediante el método de separación de uranio aquí descrito es posible obtener separaciones eficientes en matrices sólidas tan diferentes como una roca granítica y un sedimento de río contaminado con desechos industriales<sup>(10)</sup>. Los contenidos de hierro pueden ser, en principio, hasta un 3%, y de uranio desde 110  $\mu\text{g}$  y más, hasta 3-4  $\mu\text{g}$  (analizados en otras muestras no informadas en el presente artículo).

## REFERENCIAS

- 1 J. KORKISCH "Modern methods for the separation of rarer elements", 1<sup>(st)</sup> Ed., Pergamon Press (1969).
- 2 J. KORKISCH, A. SORIO. *Anal. Chim. Acta*, 79, 207 (1975).
- 3 F. TERA, J. KORKISCH. *Anal. Chim. Acta*, 25, 222 (1961).
- 4 D.G. BOASE, J.K. FOREMAN, *Talanta*, 8, 187 (1961).
- 5 I. HAZAN, J. KORKISCH, G. ARRHENIUS, F. FRESENIUS, *Z. Analyt. Chem.* 213, 182 (1965).

- 6 J. KORKISCH, I. HAZAN. *Analytical Chemistry*, 36, 2464 (1964).
- 7 J. STUCKLESS, H. MILLARD, C. BUNKER, I. NKOMO, J. ROSHILT, CH. BUSH, C. HAUFFMAN, R. KEIL, *J. Research. U.S. Geol. Survey*, 5, 83 (1977).
- 8 K.A. KRAUS, F. NELSON, *Intern. Conf. Peaceful uses of atomic energy, Geneva 1955*, Vol. 7, 113 (1956).
- 9 K. KRAUS, F. NELSON. "Metal separation by anion exchange", *Symp. on ion exchange and chromatography in analytical Chem., A.S.T.M., special technical publication N° 195*.
- 10 RIO PINHEIROS, SAO PAULO, BRASIL. *Muestras colectadas en zonas posteriores a las descargas industriales*.