

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio analítico del radioisótopo natural ^{230}Th (iónico) :
separación y determinación, por medida de su actividad α ,
en minerales de uranio y residuos de su procesado**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Antonio Galiano Sedano

Madrid, 2015

5326701174

UNIVERSIDAD DE MADRID

543
GAL

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

**ESTUDIO ANALITICO DEL RADIOISOTOPO NATURAL ²³⁰Th (IONIO).
SEPARACION Y DETERMINACION, POR MEDIDA DE SU ACTIVIDAD α ,
EN MINERALES DE URANIO Y RESIDUOS DE SU PROCESADO**

POR

JUAN ANTONIO GALIANO SEDANO

MEMORIA

**PRESENTADA PARA ASPIRAR AL
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**

625896679
; 37998573

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ... 29908

MADRID, ENERO DE 1969.

INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. CONSIDERACIONES SOBRE LA DETERMINACION DE IONIO	12
2.1.- Fuentes de ionio (torio-230)	12
2.2.- Calidad de los minerales de uranio como factor para la recuperación de ^{230}Th	19
2.3.- Separación y purificación	19
2.4.- Medida del ^{230}Th	28
2.5.- Determinación colorimétrica de torio	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1.- Aparatos y reactivos	31
3.2.- Empleo de trazadores radiactivos para el cálculo del ren- dimiento en las distintas etapas de la separación del ionio	33
3.2.1.- Preparación de trazador de ^{234}Th	35
3.2.2.- Preparación de trazador de ^{230}Th	37
4. ESTUDIO DE LA DISOLUCION DE LA MUESTRA MEDIANTE TRAZADORES	39
4.1.- Ataque $\text{FH-SO}_4\text{H}_2$	42
4.2.- Ataque NO_3H	43
4.3.- Ataque $\text{NO}_3\text{H-FH-ClO}_4\text{H}$	43
4.4.- Ataque Na_2O_2	44
4.5.- Discusión de los resultados	47
4.6.- Ensayos en blanco del ataque con Na_2O_2	54

5. COPRECIPITACION DE IONIO CON FLUORURO DE LANTANO. EMPLEO DE ^{234}Th COMO TRAZADOR	58
6. APLICACION DE LOS TRAZADORES AL ESTUDIO DE LA EXTRACCION DE IONIO POR AGENTES DE QUELACION. EMPLEO DEL ^{230}Th COMO TRAZADOR Y LA TENOILTRIFLUOROACETONA (TTA) COMO AGENTE DE QUELACION	65
6.1.- Empleo de la tenoiltrifluoroacetona (TTA) como agente de quelación	66
6.2.- Propiedades de la tenoiltrifluoroacetona (TTA)	68
6.3.- Complejos formados por la TTA	71
6.4.- Extracción con disolventes de quelatos metálicos ...	72
6.4.1.- Influencia de la acidez en la extracción de quelatos metálicos	72
6.4.2.- Influencia de la concentración del reactivo orgánico	75
6.4.3.- Influencia de la solubilidad del quelato metálico	76
6.4.4.- Influencia del disolvente orgánico	76
6.5.- Estudio de la extracción de ionio con TTA . Empleo del ^{230}Th como trazador y benceno como disolvente	77
6.6.- Empleo de otros disolventes en la extracción de ionio	84
6.7.- Extracción de ionio en función del tiempo	88
6.8.- Extracción de ionio en dos contactos	89
6.9.- Eliminación de interferencias en la precipitación y extracción de ionio	91

7. ANALISIS ESTADISTICO E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	
EN LA EXTRACCION DE IONIO CON TTA	100
7.1.- Análisis de la varianza en los ensayos factoriales.	
Interpretación de los resultados	100
7.2.- Determinación de la ecuación general que liga las	
variables E, pH y TTA para valores del pH comp <u>re</u>	
<u>n</u> idos entre 0,5 y 1,5	111
7.2.1.- Deducción de las ecuaciones para determinar	
las constantes de Gompertz	113
7.2.2.- Curvas de igual extracción	125
7.3.- Determinación de la ecuación que relaciona las varia	
bles E, $\sqrt{\text{TTA}}$ para pH superior a 1,5	134
8. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL IONIO	138
8.1.- Selección del soporte más adecuado para las medidas	
de actividad	138
8.2.- Justificación del empleo de trazadores para la deter	
minación del rendimiento por medidas de actividad	139
8.3.- Determinación de la actividad alfa debida exclusi-	
vamente al problema	141
8.3.1.- Utilización de ^{234}Th como trazador	141
8.3.1.1.- Determinación del rendimiento ...	144
8.3.2.- Utilización de ^{230}Th como trazador	145
8.3.2.1.- Determinación del rendimiento ...	148
8.3.3.- Utilización simultánea de los dos traza	
dores	149
8.3.4.- Ventajas de la utilización del trazador	
de ^{234}Th	160

9. ESTUDIO SOBRE LOS ERRORES EN LAS MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD	
ALFA DEL IONIO	161
9.1.- Causas de error en el recuento de partículas α totales	161
9.2.- Corrección debida a otros emisores α que acompañan al ^{230}Th	161
9.3.- Cálculo de la actividad debida a ^{227}Th y sus descendientes emisores α	164
9.4.- Trazador de la curva de corrección	165
9.4.1.- Caso de equilibrio	165
9.4.2.- Caso de no equilibrio	167
9.5.- Comprobación de la exactitud de estas expresiones ..	170
9.6.- Aplicación de estas correcciones a la determinación de ionio en pechblenda.	173
9.6.1.- Comparación de las series de datos obtenidos. Prueba "F"... ..	182
9.6.2.- Comparación de las medias. Prueba "t" de student	183
10. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE IONIO EN MINERALES DE URANIO Y EN LOS RESIDUOS DE SU PROCESADO.	
DISCUSION	185
10.1.- Resultados en la determinación de ionio en mineral patrón de uranio OIEA-1	186
10.1.1.- Rendimiento del proceso de separación ...	189

10.2.- Resultados en la determinación de ionio en minera- les patrón de uranio M-28, OIEA-2, OIEA-3 y OIEA-4 ...	192
10.3.- Resultados en la determinación de ionio en minera- les y productos de procesado de uranio procedentes de la Fábrica de Uranio de Ellweiler (Alemania)... ..	204
10.4.- Resultados en la determinación de ionio en distintas etapas del procesado del mineral de uranio en la Fábrica de Uranio "General Hernández Vidal" de An- dújar (Jaen)	214
10.5.- Eficiencia del método de separación. Independencia del rendimiento del tipo de muestra ensayada	217
11. CONCLUSIONES	224
12. BIBLIOGRAFIA	231

A mi Esposa e Hijos

Deseo expresar mi agradecimiento al Profesor Dr. D. Fernando Bu
rriel Martí, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Madrid, que ha dirigido y apadrinado esta tesis, por
sus valiosas observaciones y acertada orientación.

Así mismo, quiero agradecer a D. Ricardo Fernández Cellini, Di-
rector de Química e Isótopos, a D. Julio Carlos Petrement Eguiluz, Jefe de
la División de Química Analítica y a D. Luis Gascó Sánchez, Jefe de la Sec
ción de Análisis Iónico, las facilidades y el estímulo constante durante
la realización de este trabajo.

De una manera especial quiero agradecer a D. German Domínguez Ro
dríguez, Jefe de la Sección de Radioquímica toda la ayuda prestada con sus
observaciones y sugerencias tanto en la labor experimental como en la re-
dacción de este manuscrito, y a D. Miguel Luis Aceña Barrenechea y D. José
Vera Palomino por su gran ayuda en parte de la labor experimental e inter
pretación de resultados.

1. INTRODUCCION

La utilización efectiva de la energía nuclear en el dominio espacial ha motivado la reciente aparición de los generadores autónomos de energía eléctrica alimentados con una carga de determinados isótopos radiactivos (1) (2). Estos generadores isotópicos de potencia, utilizan como fuente de calor elementos actínidos emisores alfa, los cuales o no existen al estado natural, ó existen en cantidades muy pequeñas, debiéndose partir para su fabricación industrial de la irradiación de otras materias primas más comunes. Alguno de estos isótopos utilizables como fuente de energía forman parte de las series radioactivas naturales, en tanto que otros pueden obtenerse por irradiación de isótopos pertenecientes a esas mismas series.

Uno de los isótopos que merece interés en este programa de generadores isotópicos es el uranio-232, el cual puede obtenerse por irradiación de ionio (^{230}Th , perteneciente a la serie radiactiva natural del ^{238}U) en un reactor nuclear (3); ahora bien, el problema que surge entonces es el de obtener ionio en cantidad suficiente para este fin. Una primera fuente de obtención de ionio son los minerales de uranio, ya que se encuentra siempre asociado con él, por ser un producto de su desintegración, pero su concentración de 17,5 μg por gramos de uranio es muy baja, lo que hace muy difícil su obtención sobre todo teniendo en cuenta que los minerales típicos de uranio contienen alrededor de 0,2 por ciento de uranio.

Otra fuente de obtención de ionio son los residuos de la fabricación de uranio, así como los líquidos de desecho procedentes de la extracción de uranio, de los eluidos de las columnas de cambio de ión, ó de las tortas de precipitación de metales insolubles en los líquidos anteriores. No obstante, éstas fuentes de recuperación presentan grandes dificultades debido a constituir mezclas químicamente complejas.

A pesar de la magnitud de este problema, las características de ^{232}U como combustible para generadores muy compactos de energía nuclear y el hecho de ser España un país productor de uranio, han decidido a la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear a estudiar las posibilidades de recuperación de ionio para su eventual conversión posterior en ^{232}U (4); la parte inicial y fundamental de este plan de trabajo requiere contar con métodos de confianza para el análisis de ionio y torio total en los minerales de uranio, así como en los productos intermedios y finales de su beneficio.

La elección de los minerales con vistas a la obtención de ionio presenta una limitación importante debido a que siendo el ionio un isótopo del torio natural y encontrándose presente en muy pequeñas cantidades en los minerales de uranio, es esencial que con objeto de obtener torio con alta concentración en ionio (varios por ciento), el contenido en torio natural (^{232}Th) del mineral debe ser muy bajo. En este punto es interesante hacer notar la existencia de ^{232}Th como especie natural mucho menos soluble que los minerales de uranio de los cuales proviene el ionio,

existiendo una posibilidad de enriquecimiento de la mezcla en ionio, ya que parece probable que el ^{232}Th se encuentre en los minerales bajo una forma química poco soluble mientras que el ionio se encuentra ligado a las masas de uranio solubles, en el seno de las cuales se ha formado.

En la presente tesis se describen las investigaciones llevadas a cabo para la determinación de ionio (^{230}Th) en minerales de uranio y residuos de su procesado, por extracción selectiva con tenciltrifluoroacetona (TTA), y medida de la actividad alfa del radioisótopo libre de portador.

En una primera parte se hacen algunas consideraciones sobre la determinación de ionio. Las fuentes de recuperación de ionio son casi siempre los residuos de la fabricación de uranio, ya que aunque el ionio está presente en los minerales típicos en cantidades extremadamente pequeñas (17,5 μg por gramos de uranio), la gran magnitud de ésta industria hace que se puedan recuperar anualmente grandes cantidades en todo el mundo. Aunque el ionio puede ser recuperado a partir de algunos procesos de la fabricación de uranio, condiciones prácticas y económicas indican que solamente una mitad de la capacidad de fabricación, es útil para una tal recuperación.

Pueden considerarse dos fuentes alternativas de ionio: Una, procedente del líquido de desecho, llamado "líquido de refinado" y otra, la llamada "torta de refinado", producida por la precipitación de metales insolubles en alcalí en el "líquido de refinado".

La química del torio ha sido ampliamente investigada en recientes trabajos debido al uso en reactores para producir ^{233}U fisionable. Sin embargo, el análisis isotópico de cantidades de microgramos de torio son virtualmente inexistentes.

Habiendose aplicado en este trabajo trazadores radioactivos con diversos fines, nos ha parecido oportuno incluir un estudio de su empleo en análisis, siendo esencial, entre otras cosas conocer las circunstancias bajo las cuales puede esperarse un "efecto isotópico" y su magnitud. Afortunadamente se ha mostrado que éste efecto isotópico es significativo solamente entre los elementos más ligeros y, para trabajos prácticos, puede despreciarse teniendo en cuenta la precisión que se debe obtener. Más importante que éste efecto es la forma química del radioisótopo, debiendo tener no solo identidad química con el elemento trazado sino que deben estar en la misma forma química, es decir, en el mismo estado de valencia, en la misma forma iónica, ó formando un mismo tipo de complejo. Así mismo el trazador debe ser no solo químicamente puro sino también ra dioquímicamente puro.

En la preparación de trazador ^{234}Th usualmente se utiliza, la técnica de cambio de ión, aprovechando la circunstancia de que el Th (IV) es fuertemente adsorbido por la resina, mientras que los otros iones presentes son eluidos fácilmente. En el presente trabajo (capítulo 3.2) se utiliza un método de extracción para la separación del trazador de los otros iones que, en definitiva, es la aplicación del método propuesto a

la preparación del trazador. Cuando se prepara el trazador por primera vez a partir de la sal de uranio, siempre contiene emisores α , ya que al separar el ^{234}Th se separan todos los isótopos de torio, entre ellos el ionio que pueda existir y que introduce errores. Para disminuir en lo posible ésta impureza, se hace una primera separación de trazador y se desecha. Dejando guardada la sal de uranio un tiempo suficiente, 8-10 periodos de semidesintegración (de 190-240 días), crece el ^{234}Th hasta llegar a establecer el equilibrio radioactivo con el uranio, mientras que ^{230}Th no existirá al cabo de éste tiempo, debido a su gran periodo de semidesintegración, ó existir en proporción despreciable.

También se ha prestado particular interés al estudio de la disolución de la muestra de mineral (capítulo 4). No existiendo un completo acuerdo en la bibliografía sobre el método mejor para la puesta en solución del mineral, se ha hecho necesario seleccionar una serie de métodos considerados los más apropiados a és fin. En principio interesan métodos rápidos y que permitan poner toda la muestra en solución con objeto de asegurar que todo el ionio está en forma soluble. Por otra parte debido a los distintos orígenes de los minerales y a su distinta composición, si no se selecciona un método general adecuado a ellos, se corre el peligro de tener que utilizar en cada caso un método de ataque, complicando más el problema.

Una vez puesto el mineral en solución es necesario separar el ionio de la masa principal de impurezas que compone el mineral. Por consi-

guiente, después de hacer un estudio de los métodos más adecuados de separación del ionio por precipitación (capítulo 5), se selecciona la coprecipitación de éste con lantano como portador, como su fluoruro. Con objeto de encontrar las condiciones más favorables de precipitación se ha diseñado un ensayo factorial, utilizando como variables concentración de ácido nítrico, concentración de ácido fluorhídrico y cantidad de portador añadida. No ha sido necesario realizar todos los ensayos previstos, ya que al efectuar los correspondientes a la primera serie, en las condiciones más desfavorables, se han obtenido unos valores para el rendimiento en la precipitación tan elevados, superiores casi siempre al 95 % que hace innecesario el completar todos los ensayos. El estudio de la precipitación se ha seguido utilizando como trazador ^{234}Th .

La purificación de ionio de otros elementos que no se han separado en la etapa de precipitación así como del portador se ha realizado por extracción líquido-líquido (capítulo 6). De los dos sistemas de extracción líquido-líquido que se pueden considerar, el de asociación iónica y el de extracción de un quelato, se ha elegido éste último y dentro de éste la extracción con tenoiltrifluoroacetona (TTA) por considerar ser el más idóneo, ya que en ciertas condiciones es selectivo para el ionio, no precisa la utilización de agente salino alguno para exaltar la extracción, con lo que se evitan posibles contaminaciones y presencia de sales en la solución final que pueden ser causa de pérdidas de actividad por autoabsorción y finalmente se obtiene el radioisótopo libre de portador.

Después de un estudio del empleo de la tencoiltrifluoroacetona (TTA) como agente de extracción así como de sus propiedades y complejos formados, se estudia la extracción con disolventes de quelatos metálicos y la influencia que ejercen en la extracción variables tales como acidez, concentración de reactivo orgánico, solubilidad del quelato metálico y del disolvente orgánico. La extracción se realiza utilizando como disolvente benceno; en todos los ensayos se ha utilizado ^{230}Th como trazador. Con objeto de realizar un estudio lo más completo posible se ha planteado un ensayo factorial, utilizando como variables pH de la solución acuosa, concentración de TTA en la fase orgánica, y relación de fases. De los resultados obtenidos para el porcentaje de extracción deducido a partir de las medidas de actividad se deducen las condiciones más favorables de extracción. La representación gráfica de los valores de E (% de extracción) frente a pH para distintos valores de la concentración de TTA da una familia de curvas de forma sigmoide. El pH de 1,5, el óptimo para la extracción, es el máximo de éstas curvas disminuyendo a partir de él el porcentaje de extracción y convirtiéndose en rectas hasta el pH de 2,5 máximo valor estudiado.

Un punto de interés es el estudio de la extracción del ionio en función del tiempo. Puesto que el equilibrio con respecto a la distribución del TTA es lento, es conveniente establecer el tiempo mínimo de contacto para alcanzar éste equilibrio y obtener el máximo valor para la extracción del ionio. De los ensayos realizados se deduce que con un tiempo de contacto de 15 minutos se obtienen valores para el porcentaje de extracción del orden del 98%.

Aún cuando es aceptable el valor del tanto por ciento de ionio extraído en un solo contacto de las dos fases, se ha ensayado la extracción en dos contactos. Cuando se realiza la extracción de ésta forma se recupera alrededor del 1 % de ionio, lo cual nos ha llevado a adoptar el criterio de realizar dos extracciones del ionio existente en la fase acuosa a fin de agotar dicha fase lo más posible.

Además de benceno, se ha utilizado como disolvente xileno. En los ensayos efectuados no se aprecia ventaja alguna empleando éste disolvente, obteniéndose unos valores para la extracción muy semejantes a los obtenidos cuando se utiliza benceno. Otros disolventes como tetracloruro de carbono hexona ó cloroformo no parece que ofrezcan ninguna ventaja fronte al benceno.

Se ha estudiado también la eliminación de diversos radionuclidos que pueden causar interferencias en las etapas de precipitación y extracción (cf. 6,9), tales como uranio, polonio, radio, americio y curio, así como el portador de lantano. Interés especial merecen protactinio, neptunio e hierro, éste último por ser en general, un macroconstituyente en los minerales estudiados y ser una posible interferencia al efectuar el re-cuento de la actividad alfa de las muestras preparadas.

A la luz de los resultados obtenidos en la extracción, se realiza la interpretación del análisis de la varianza en los ensayos factoriales (capítulo 7). A partir de las sumas de cuadrados de cada variable y de las sumas de cuadrados debidas a las interacciones se obtienen unos

datos que nos permiten el poder determinar la ecuación general que liga las variables E , pH y $[TTA]$ en la extracción de ionio. Debido a la forma de las curvas se han dividido en dos partes bien diferentes. Una comprendida entre los valores de pH 0,5 - 1,5, claramente de forma sigmoidea y otra desde los valores de pH 1,5 a 2,5 prácticamente rectas y paralelas. En el primer caso, después de deducir las ecuaciones para determinar las constantes de Gompertz, se llega a obtener la ecuación general que liga a las variables antes dichas. Esta ecuación se cumple bien para valores medios de la concentración de TTA. A partir de esta ecuación se deducen curvas de igual extracción, de las que se pueden obtener fácilmente los valores de $[TTA]$ y pH necesarios para obtener un valor dado de E .

La determinación de la ecuación que relaciona las variables E , $[TTA]$ para valores de pH comprendidos entre 1,5 y 2,5 se obtiene considerando que en este intervalo las curvas toman una forma recta y son sensiblemente paralelas.

Apoyándose la determinación analítica en la medida de la actividad α del ionio, se incluye en esta memoria (capítulo 8) una descripción de la toma de muestra para la medida y tipo de soporte más adecuado, justificándose el empleo de trazadores para la determinación del rendimiento por medidas de actividad. En la determinación de la actividad alfa debida exclusivamente al problema, se emplean dos métodos, uno utilizando ^{234}Th como trazador y otro utilizando como trazador ^{230}Th . A éste fin a las muestras a analizar a unas se le añade trazador y otras no. Mediante unas con

sideraciones matemáticas se deducen unas ecuaciones que dan el valor de la actividad total en función de distintos parámetros. A partir de éstos valores es fácil deducir la ecuación para el rendimiento en la separación de ionio. Todavía puede utilizarse un tercer método para la determinación de la actividad del problema y es usar simultaneamente los dos trazadores es decir, al preparar las muestras, generalmente en número de 9, a las tres primeras no se añade trazador, a las 3 siguientes se añade trazador de ^{230}Th y a las tres últimas trazador de ^{234}Th ; los valores obtenidos para la actividad en uno y en otro caso deben ser semejantes. No obstante son algo diferentes, como se ha comprobado en muestras analizadas, lo que permite suponer que en el caso de minerales que generalmente tienen poca actividad β es preferible utilizar trazador de ^{234}Th , siendo ventajoso utilizar el trazador ^{230}Th para residuos sólidos ó líquidos procedentes del procesado de uranio en los que la actividad β es muy superior.

Se han estudiado también (capítulo 9) las causas de error en el recuento de partículas α totales. Después de hacer un estudio de éstas causas, se indica la forma de hacer las correcciones necesarias para obtener un cálculo de la actividad debida al radioisótopo ^{227}Th , el que más error puede introducir, obteniéndose unos valores para distintos tiempos, la representación gráfica de los cuales permite de una manera cómoda realizar las correcciones oportunas en las muestras a estudiar. Estas curvas se han representado para el caso en que exista equilibrio, como ocurre generalmente en los minerales, ó cuando no existe tal equilibrio como es el caso de los residuos ya citados.

Finalmente, se recopilan (capítulo 10) los resultados obtenidos en los distintos minerales tratados de procedencias diversas, así como de los residuos sólidos y líquidos procedentes del procesado de uranio, tanto de la fábrica de uranio "General Hernandez Vidal" de la JEN, como de la fábrica de uranio Ellweiler (Alemania). De los valores obtenidos para el rendimiento así como de las pruebas estadísticas "F" y de student se deduce que las precisiones obtenidas en los distintos casos son esencialmente las mismas, y el rendimiento en la separación es independiente del tipo de muestra ensayada, pudiéndose dar como rendimiento del método la media tal de los rendimientos obtenidos en cada serie. Por otra parte el rendimiento es independiente, en los márgenes de concentración en que se ha trabajado, de la cantidad de ^{230}Th a determinar, y la sensibilidad del método solo queda limitada por la cantidad de muestra para el recuento y el tiempo durante el cual se realiza éste para obtener una buena estadística de recuento, siendo perfectamente determinable concentraciones del orden de 10^{-4} μg .

De la relación $^{230}\text{Th}/\text{U}$ obtenida en cada caso puede deducirse la existencia ó no de equilibrio en el mineral, según que los valores alcanzados por ésta relación sean semejantes a los dados para el equilibrio teórico, que en un mineral es, según se ha visto de 17,5 μg por gramo de uranio.

2. CONSIDERACIONES SOBRE LA DETERMINACION DE IONIO (^{230}Th)

No es muy abundante la bibliografía sobre la separación y determinación de ionio. Generalmente son laboratorios muy especializados los que se han dedicado a este tema, encontrándose diseminados los trabajos y siendo, por tanto, tarea más bien lenta el poder obtener la información necesaria. La mayor parte de esta información es de fuente norteamericana debido entre otras cosas a que, siendo la nación con el índice más alto de producción de uranio y siendo el ionio un subproducto en la fabricación de aquél ha despertado el interés en dicho subproducto, bien con fines puramente de investigación, bien para estudiar su aprovechamiento y utilización en otros campos como por ejemplo, en el de los generadores isotópicos.

De la bibliografía obtenida se han seleccionado algunas consideraciones sobre los principales fuentes para la recuperación de ionio, calidad de los minerales de uranio como factor para dicha recuperación, así como sobre su separación, purificación y medida.

2.1. Fuentes de ionio (^{230}Th)

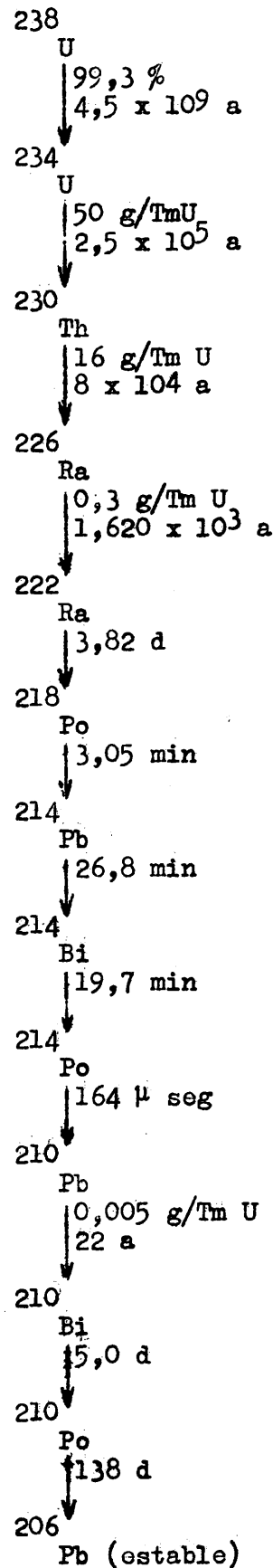
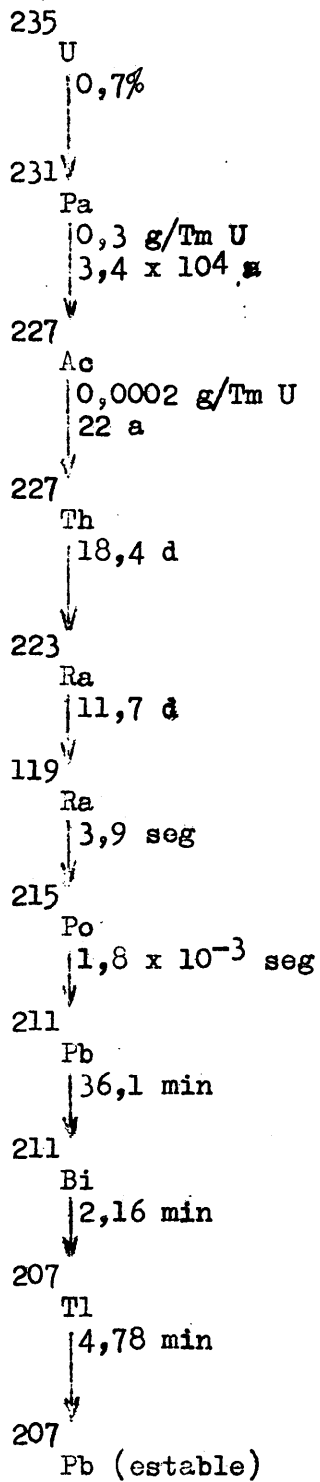
El ionio, isótopo del torio, de peso atómico 230, emisor alfa, se encuentra asociado a minerales de uranio, ya que es un miembro de la cadena de desintegración del núclido natural ^{238}U , encontrándose en los minerales de uranio generalmente en equilibrio secular en concentraciones

que varían según distintos autores desde 16 hasta 18,4 partes, por millón de partes de uranio (5-8), según los valores de los periodos de semidesintegración que se adopten para el cálculo. El ionio es un veneno altamente peligroso, siendo en este sentido comparable al plutonio y radio.

Con referencia a su vida geológica, su periodo de semidesintegración de 80.000 años aproximadamente, es demasiado corto para esperar que exista en los minerales separado del uranio. De los elementos de la cadena de desintegración del uranio, el ionio es el más abundante, pero su concentración en los minerales es tan baja que su producción está sujeta al beneficio de éstos para la extracción de uranio, debiéndose considerar como un subproducto.

También asociados con el uranio, o en equilibrio secular con sus productos de desintegración, están el ^{231}Pa (32.000 años, emisor α) y el ^{226}Ra (1.560 años, emisor α) presentes en concentraciones de 0,33 y 0,35 partes por millón de partes de uranio, respectivamente. Aparte de los emisores alfa de vida larga, se encuentran con el uranio una gran variedad de emisores α , β y γ de vida corta. Los más importantes de estos son: ^{234}Th (24,1 días, emisor β), ^{210}Pb (22 años, β), ^{210}Po (140 días, α), ^{227}Ac (21 años, β), ^{227}Th (18,9 días α) y ^{223}Ra (11,2 días, α). En el diagrama de la pagina siguiente se recogen las relaciones de filiación entre estos núclidos y los valores más aceptados de sus abundancias absolutas.

Aunque el ionio está presente en minerales típicos de uranio (0,2 % U) en cantidades extremadamente pequeñas (alrededor de 33 mgr por tone-



lada de mineral), la gran magnitud de la industria del procesado de mineral de uranio indica se pueden recuperar anualmente cantidades apreciables. Así, en Estados Unidos se dan cifras del orden de los 250 kgs de ionio recuperable anualmente.

Desde el punto de vista de la recuperación de ionio a partir de residuos del beneficio del uranio, cabe considerar dos tipos de estos:

- a) Residuos sólidos antiguos, procedentes de los años de la Segunda Guerra Mundial e inmediatamente siguientes.
- b) Residuos sólidos y líquidos actuales.

El interés inicial, estrictamente militar, que mereció el uranio y la urgencia sentida en disponer lo antes posible de cantidades sustanciales del mismo para alimentar los primeros reactores plutonigenos, hizo que las plantas de beneficio trataran exclusivamente minerales de uranio muy ricos; como consecuencia de esto, se dispone actualmente en los Estados Unidos, Canadá, y Reino Unido de residuos con un contenido comparativamente muy elevado de ionio. Muchos de estos residuos procedentes principalmente de ataque de pechblendas, contienen alrededor de 5 gr de ionio por tonelada seca (7). El ionio constituye alrededor del 8 por ciento del torio, presente en minerales de este tipo y una operación de recuperación química puede producir un concentrado de torio conteniendo ionio en esta proporción.

Los métodos empleados para la recuperación de ionio de este tipo de residuos son varios. Así, Edwards (9) utiliza un proceso de extracción

con queroseno o hexano, en columnas de pulsación, a escala piloto.

En las fracciones de recuperación de torio de las plantas de Uran Mill of Union Carbide Nuclear Company, el porcentaje de ^{230}Th presente, oscila entre 2,0 - 2,4 por ciento del torio total.

Como base de los análisis, la St Louis Airport Residuos (Belgian Congo Pitchblenda Raffinate) estima que la concentración de ^{230}Th , aunque no se conoce con precisión, es del orden del 4-12 por ciento del torio recuperable. Esta concentración es rica en comparación con las concentraciones que se pueden obtener de las hoy mejores plantas de uranio (2-5%).

Kuhlman et al (6) consideran dos fuentes alternativas de ionio:

Una procedente del líquido de desecho resultante de la extracción con éter de una solución en ácido nítrico del concentrado de pechblenda de la Belgian Congo. Este líquido llamado "líquido de refinado" consiste esencialmente en una solución de nitratos de todos los constituyentes de la pechblenda solubles en ácido nítrico, con excepción de los isótopos de U, Ra y Pb. Antes del año 1.951 se encontró por Peppard et al (10,11) que este "líquido de refinado" contenía 7 mg/l de ionio.

Además del "líquido de refinado" se obtiene una "torta de refinado". Esta torta se produce por la precipitación de metales insolubles en álcali en el "líquido de refinado" con cal y filtración ulterior, y contiene los componentes importantes del líquido de refinado.

Sin embargo, una vez cubiertos los objetivos antes dichos y agotados simultáneamente los yacimientos de minerales ricos de uranio, hubo que echar mano de minerales secundarios mucho más pobres que se beneficiaban con arreglo a dos tipos fundamentales de procesos:

- a) Ataque ácido, generalmente con ácido sulfúrico.
- b) Ataque alcalino utilizando un carbonato alcalino.

Debido a la insolubilidad de muchos compuestos de torio en medio alcalino, la recuperación de ionio de los procesos alcalinos se considera menos factible.

El proceso ácido se puede dividir en dos tipos:

- a) En el primero, las porciones insolubles del mineral son separadas por clarificación del líquido de ataque.
- b) En el segundo, el uranio es recuperado por el proceso "resin-in-pulp" en el que no se realiza esta operación.

Estos procesos de ataque ácido que incluyen el paso de clarificación antes de la extracción de uranio son considerados como los más factibles para la recuperación de ionio.

Aunque se ha demostrado que el uranio solubilizado en el tratamiento ácido va acompañado de sólo un 50 por ciento del ionio presente inicialmente en el mineral, no parece oportuno intentar la recuperación de la fracción retenida en el residuo sólido de la lixiviación ya que en

gira su puesta total en solución , proceso muy costoso y que conduciría a una mezcla compleja de la cual sería muy difícil separar un microconstituyente tan escaso como el ionio. En cambio, es más factible acometer la recuperación de la fracción disuelta que acompaña al uranio, aprovechando con este fin las diferencias de comportamiento químico de ambos elementos; en efecto, es muy probable que tanto si el uranio se recupera y concentra por un proceso de intercambio iónico como si se aplica para ello un proceso de extracción, los isótopos del torio permanezcan en las fases acuosas agotadas después de ambos procesos.

La química del torio ha sido ampliamente investigada en recientes trabajos debido al uso en reactores para producir ^{233}U fisionable. Se han publicado varios trabajos sobre la química del torio (12,13,14, 15). Sin embargo, el análisis de trazas de torio ha sido menos estudiado y los trabajos publicados en el análisis isotópico de cantidades de microgramos de torio son virtualmente inexistentes. En muchos de los trabajos utilizables en el análisis de trazas de torio, los límites inferiores de determinación son de 10 a 100 ppm para muestras de 1 a 5 g (16, 17).

El contenido en torio de minerales de uranio, particularmente de aquellos ricos en ^{230}Th y por esto, del mayor interés, puede ser de unas pocas a menos de 1 ppm.

Algunos minerales de uranio, así como productos de desecho de la fabricación de uranio, presentan dificultades adicionales debido a constituir mezclas químicamente complejas y a la dificultad de trabajar con cantidades significativas.

2.2. Calidad de los minerales de uranio como factor para la recuperación de torio-230.

Puesto que el ionio es un isótopo del torio y está presente en muy pequeñas cantidades en los minerales de uranio, es esencial que con objeto de obtener torio con alta composición en ionio (varios por ciento), el contenido en torio natural (^{232}Th) del mineral debe ser extremadamente bajo. Por otra parte, debe ser altamente ventajoso para el contenido en torio natural, existir como especie natural mucho menos soluble que los minerales de uranio en los que el ionio también se encuentra.

2.3. Separación y purificación.

El proceso de disolución de la muestra es muy importante, siendo de interés elegir la cantidad adecuada de muestra para obtener una buna eficiencia. Los métodos de ataque utilizables son generalmente de tipo ácido, mezclas de ácidos sulfurico y fluorhídrico ó nitrico fluorhídrico perclórico, aún cuando también los hay alcalinos.

En el proceso en sí de separación y purificación del ionio existen varios procedimientos. Así, Ko. Robertson, Treibss y Weiler (18,19) han investigado varios métodos para la separación de torio (que incluyen cambio de ion, coprecipitación con portadores no isotópicos y técnica de extracción con disolventes) y su determinación (espectrofotométrica y espectrográfi-ca) en cantidades de trazas. Han encontrado que los métodos espectrofotométricos comunmente usados no son muy adecuados para el análi-

sis de las muestras tipo encontradas, debido a dificultades en el control de las sustancias que interfieren. Por este motivo, se han desarrollado métodos espectrográficos que están relativamente libres de interferencias y que tienen una sensibilidad de 1 ppm para muestras de 1 g.

El ionio ha sido determinado, al principio, por la acumulación de radio en una solución en la que existe ionio sin radio, (20). Como resultado de la larga vida del radio (1.600 años) fue posible por este método obtener un resultado solo aproximado después de cinco años (5).

Un método relativamente rápido de análisis de ionio es posible sólo a base de medir su actividad α . En este caso el ionio debe ser aislado de los otros emisores α de la serie del uranio.

Si los elementos de la serie del torio están presentes en la muestra, el torio y el Rd Th se separarán junto con el ionio en la separación química. Si la relación Th/U es menor que 1:20, la actividad de los isótopos del torio de la serie del torio será menor del 3 por ciento de la actividad del ionio. Un contenido de torio de este orden puede ser despreciado. Con relaciones de Th/U mayores es necesario introducir una corrección para la actividad α del Th y Rd Th. Entonces se hace necesaria una determinación de torio en la muestra.

La separación cuantitativa de los isótopos del torio no es necesaria si se controla la pérdida de ionio usando un indicador como el UX_1 ($^{234}_{Th}$). Puesto que la muestra contiene UX_1 en equilibrio con U, la canti

dad de UX_1 introducido como indicador debe ser mayor que el UX_1 de la muestra misma, de tal manera que este último pueda ser despreciado.

Un método de separar ionio por coprecipitación con oxalato de cerio, usando UX_1 como indicador, lo describe Starik (21). La doble precipitación de oxalato de cerio hace posible la separación completa del ionio de uranio y radio, pero en el residuo, debido a la absorción hay del 7 - 12 por ciento de polonio, más del 30 por ciento de RaE y 2 - 3 por ciento de RaD. Debe usarse la electrolisis para separar Io de estos elementos. No es conveniente la precipitación con sulfuro de hidrógeno, ya que entonces el precipitado de sulfuros absorbe hasta un 30 por ciento de ionio. Corrientemente, en lugar de determinar Io es suficiente de terminar la relación Io/U. Cuando el contenido de uranio ha sido determinado por otro método, puede calcularse también el contenido en Io.

En las rocas y minerales existe siempre un equilibrio radiactivo entre uranio y UX_1 (^{234}Th). En todas las operaciones químicas la pérdida de UX_1 e Io (^{230}Th) sería la misma, y por tanto su relación no será alterada.

En una preparación separada conteniendo isótopos de torio, el contenido de UX_1 puede ser determinado por la radiación β del UX_2 , y el contenido en ionio por su radiación α . En este caso es necesario separar también el RaE emisor β que interfiere.

Existen métodos bien desarrollados para separar los isótopos del torio y determinar la relación Io/U (22). En ellos, después de disgregar la muestra por fusión con peróxido de sodio y una vez puesta en solución, se precipitan el fluoruro de torio utilizando calcio como portador. En la solución final se determina uranio (por UX_1), ionio y torio (por colorimetría).

En solución de ácido nítrico los isótopos de torio son separados como oxalatos, utilizando cerio como portador (21). RaD, RaE y polonio se elimina por electrolisis en $\text{NO}_3\text{H N}$ a 100 miliamperios durante 9 horas, a 2,1 voltios. Como indicador para determinar la completa separación de ionio, se usa UX_1 . Se establece que:

- 1) Una doble precipitación de oxalato de cerio e ionio deja completamente libre de Ra y U.
- 2) La doble precipitación de oxalato de cerio absorbe de 7 - 12 por ciento de Po, > 30 por ciento de radio-E y 2 - 3 por ciento de radio-D.
- 3) Separando cerio e ionio de Ra-D, Ra-E y Ra-F con SH_2 , se obtiene una completa separación de estos elementos, pero se absorbe un 30 por ciento de ionio por el precipitado de SH_2 .

Sobre la muestra disuelta, Matsumoto (23) separa torio coprecipitando el fluoruro con lantano. Después de descomponer el fluoruro, se extrae torio con solución de 2 - tenciltrifluoroacetona.

La extracción de torio por TTA es ineficaz a pH 1,5 cuando existen concentraciones superiores a 0,2 N en sulfatos o 0,05 M en fosfatos. Las muestras que han sido disueltas por fusión piro-sulfato deben ser tratadas con hidróxido sódico, hasta que la precipitación de los metales pesados es completa y el hidróxido de aluminio, si existe, se redisuelve.

Ebersole et al. (24) realiza la extracción de torio sobre muestras de 100 ml ajustando el pH a 1,6 con solución tampón de acético-acetato, utilizando púrpura de m-cresol como indicador. La extracción se hace con TTA 0,5 M en benceno. Reextrae el torio con ácido clorhídrico 9M, eliminando el hierro por extracción con triiso-octilamina (TIA) en cloroformo.

Moore (25) determina ionio por la técnica de precipitación con lantano, como hidróxido y fluoruro en cenizas de fluoruración de uranio. El método da resultados satisfactorios en este tipo de muestras, eliminándose muchas interferencias por la combinación de ésta doble precipitación que arrastra el ionio cuantitativamente. Uranio, neptunio y plutonio se eliminan manteniéndolos en el estado hexavalente como fluoruros solubles, Fe (III) forma un complejo soluble con fluoruro, eliminándose en este paso. La extracción del ionio con TTA 0,5 M en xileno, elimina el portador de lantano, así como el radio, protactinio, americio y curio, incrementando la selectividad.

Este procedimiento da rendimientos del 97±3 por ciento en soluciones procedentes del procesado de uranio. Las pérdidas que pueden ocu-

rrir se producen en el ajuste del pH antes de la extracción con TTA. La mayor actividad α presente en este proceso se debe principalmente al ^{237}Np y en menor proporción al ^{238}Pu siendo la descontaminación de estos emisores α satisfactoria. Polonio se mantiene en el líquido sobrenadante de la precipitación del fluoruro de lantano, comportándose igual que el uranio, neptuno y plutonio. Aproximadamente el 50 por ciento del protactinio originalmente presente, permanece en la solución sobrenadante como fluoruro de lantano. Si está presente el ^{231}Pa , puede ser reextraído el ionio de la fase orgánica de TTA con un volumen igual de ácido nítrico 2M. El ionio se reextrae cuantitativamente, quedando en la fase orgánica el protactinio.

Este procedimiento puede usarse para determinar ionio en agua y rocas. El ionio puede ser aislado de mezclas complejas de elementos precipitando el hidróxido y el fluoruro de lantano seguido de la extracción con TTA. Analizando materiales conteniendo torio natural, puede realizarse un análisis final de energía alfa pudiéndose diferenciar ionio de otros isótopos de torio.

Kuzmina (26) desarrolla un método para determinar U, Th e Io en sedimentos marinos de una manera simple, ensayando la separación completa y la pureza radioquímica de los isótopos de torio por medio de trazadores. El método se ha utilizado además de en sedimentos marinos, en rocas, arenas y minerales.

Se han utilizado otros disolventes para extraer ionio, como es la dietilcellosolve y el pentaeter (27, 10). Se ha encontrado que este último es un disolvente excelente.

Existen trabajos sobre recuperación de ionio a partir de residuos (28), así como sobre la determinación de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en sedimentos de alta mar (29,30). En esta técnica geocronológica se aislan por medio de la técnica de cambio iónico los isótopos de torio existentes en minerales secundarios, pero no el torio incorporado a minerales dentríticos. Esto se realiza por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado durante una hora. Las concentraciones de ^{232}Th y ^{230}Th se determinan por espectroscopía α , con una cámara de ionización de rejilla, acoplada a un analizador de impulsos de 100 canales.

En análisis de rutina de soluciones se puede determinar ionio saturando un volumen adecuado de muestra con $(\text{NO}_3)_2\text{Al}$ y extrayendo con pentater. El extracto orgánico se lava con solución de NO_3NH_4 , reextrayendo el ionio a la fase acuosa con NO_3H 0,5 M (10,11).

Petrow (31) determina torio en soluciones procedentes de fabricación de uranio precipitando el iodato, utilizando cerio como portador. El precipitado se disuelve en ClH concentrado y se elimina I_2 con clorhidrato de hidroxilamina, precipitando los hidróxidos con NH_4OH . Una vez disuelto el precipitado con ácido nítrico, se extrae con TBP al 25 por ciento (v/v) en benceno, reextrayendo el torio con ClH 6M. Se lava la solución con alamina 336 al 0,2 por ciento en benceno, para eliminar algo de TBP

disuelto ó en suspensión en la fase acuosa y para extraer algo de polonio que puede haber pasado a lo largo del procedimiento. Esta solución se pasa a medio ácido nítrico haciendo el recuento de actividad sobre una alícuota. El rendimiento químico es del 83 por ciento cuando se utilizan alícuotas de 1 ml para el recuento de actividad.

Muchas preparaciones comerciales de cerio contienen algo de torio natural puesto que el cerio es preparado generalmente a partir de monacita. Se puede purificar la solución de cerio extrayendo con una solución de TBP 20 por ciento (v/v) en queroseno y reextrayendo con NO_3H 1M añadiendo H_2O_2 para reducir el cerio. No debe usarse silicona como lubricante de las llaves de los embudos de separación, ya que debido al ataque por los reactivos, la sílice puede contaminar la solución final de torio, añadiendo sólidos a la muestra; conviene usar jalea de petróleo.

Refiriéndose al caso particular de efluyentes de la fabricación de uranio, se pueden desarrollar métodos rápidos de determinar torio sin sacrificar precisión (32). En teoría un método excelente de determinar torio puede ser concentrar primero el torio por un método simple de extracción con disolventes. Los requisitos para el disolvente, sin embargo, son rigurosos, puesto que existe una amplia variación en la composición de los efluyentes de la fabricación de uranio. Sin embargo, si el disolvente es un extractante suficiente fuerte para el torio sobre un amplio rango de concentración de sulfatos y puede ser usado en presencia de pequeñas concentraciones de cloruros o nitratos, uno o ambos de los cuales

están en casi todas las soluciones de fabricación, entonces puede tener aplicación en los efluyentes de fabricación. Este procedimiento puede también proporcionar la necesaria descontaminación de radio, uranio y polonio.

Una clase de disolventes que parecen prometedores para fundar en ellos un esquema de separación de torio son las aminas de alto peso molecular. Las aminas terciarias, tales como la triiso-octilamina extraen uranio pero no torio de una solución sulfato-ácido sulfúrico. Las aminas primarias son disolventes muy eficaces para torio a partir de sistemas de sulfato-ácido sulfúrico.

En teoría, un método aplicable a efluyentes de la fabricación de uranio, consistiría en añadir ácido sulfúrico, si es necesario, y extraer el uranio con una amina terciaria. El refinado, libre de uranio, puede ser extraído entonces con una amina primaria para recuperar el torio. Con este procedimiento se pueden obtener recuperaciones de torio aproximadamente del 80 por ciento pudiendo tolerarse variaciones de la concentración de sulfatos dentro de un amplio rango, así como pequeñas cantidades de nitrato y cloruro.

En soluciones con concentraciones de sulfatos del orden de 10 g por litro, no se extrae prácticamente torio, obteniéndose rendimientos de alrededor del 70 por ciento cuando se usan soluciones de nitrato. Parece ser que el sulfato inhibe la extracción de torio.

2.4. Medida del torio-230

Matsumoto (24) determina el ^{230}Th por contaje alfa absoluto usando un contador de centelleo. Con las muestras evaporadas en planchetas de acero inoxidable de 1-1/2" de diámetro, la eficiencia media del contaje fué del 36,3 por ciento. La contribución de otros emisores alfa fué insignificante, como pudo comprobarse por espectrometría alfa con una cámara de ionización de rejilla acoplada a un analizador de 256 canales.

Con el procedimiento de separación empleado por Matsumoto solo el ^{228}Th y ^{232}Th son los emisores alfa que se espera estén presentes en la alícuota de la muestra tomada.

Puesto que la actividad específica del ^{230}Th es 2×10^5 veces mayor que la del ^{232}Th y el ^{228}Th es un producto de la desintegración del ^{232}Th , el error originado ignorando esta contribución alfa es del orden del 0,1 por ciento ó menos con abundancias isotópicas de ^{232}Th de 1 por ciento o más.

La sensibilidad del método de Matsumoto no estima en 2×10^{-4} μg de ^{230}Th basado en un tiempo de contaje de 15 minutos. La combinación de los procedimientos de separación química y análisis de energía alfa hacen el método completamente específico.

El control de la pureza de emisores alfa como el ^{230}Th , puede hacerse también utilizando la técnica de la autoradiografía (33) que presenta grandes ventajas. Un método rápido para determinar ionio, en una planta piloto de extracción continua de ionio de refinados de pechblenda de la Ma

llinckrodt Chemical Works (MCW), y basado en un procedimiento desarrollado por el Mound Laboratory (34), utiliza un contador líquido proporcional automático con amplificador de impulsos para el conteo de las partículas alfa. Este sistema proporciona un conteo de hasta 25 muestras montadas. Los datos se imprimen en términos del tiempo necesario para obtener las cuentas prefijadas en cada conteo.

La geometría del contador líquido es teóricamente del 50 por ciento, encontrándose que depende del ajuste del amplificador de impulsos, el cual también actúa como discriminador. Se obtiene un "plateau" de 300 voltios con un ajuste del discriminador de 10 mV. La geometría se determina para este ajuste con dos fuentes alfa standard.

2.5. Determinación colorimétrica de torio

Como complemento a la determinación de ionio, a veces es conveniente la determinación colorimétrica de ^{232}Th , bien para determinar rendimientos, bien para determinar la relación Th/Io.

Debido a la baja actividad específica del ^{232}Th es posible determinar éste núcleo colorimétricamente, tanto como radioquímicamente. Muestras que contienen ^{230}Th y ^{232}Th en cantidades detectables radioquímicamente pueden contener suficiente ^{232}Th para ser analizado colorimétricamente. A iguales relaciones de desintegración, el ^{232}Th representa $1,75 \times 10^5$ veces más masa que el ^{230}Th . Este será más bajo en muchos órdenes de magnitud que el que pueda interferir con la determinación colorimétrica

del ^{232}Th . Por esto, por una combinación de análisis radioquímicos y colorimétricos, se puede establecer la propia relación de desintegración de cada núcleo.

A título de ejemplo, se puede indicar la determinación de torio colorimetricamente en el rango de 1-100 μg usando torina como agente cromogénico. Sin embargo, éste no es específico del torio e interfieren muchos iones. Un método más reciente de determinación es utilizando el reactivo arsenazo III (35). Con él se puede determinar torio en minerales al nivel del 0,0002 - 0,5 por ciento (2 ppm - 5 mg); el error experimental es 25 - 10 por ciento (relativo) para los niveles indicados de torio. El método consiste en una precipitación de torio con IO_3^- en medio tartárico-nítrico en presencia de H_2O_2 ; los elementos Zr, Ti, tierras raras Fe, Nb, Ta no interfieren ya que permanece en solución.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Aparatos y reactivos

Espectrometría alfa. Los espectros alfa, por análisis de altura de impulsos se han realizado con un detector de barrera de silicio ORTEC de 200 mm² de superficie activa y resolución teórica (medida como la anchura de los picos a la mitad de su altura) de 40 KeV, con un conjunto preamplificador-amplificador sensible a carga y bajo nivel de ruido ORTEC modelo 101-102, y como analizador de impulsos, un analizador multicanal In-tertechnique de 400 canales, provisto de memoria magnética con capacidad de almacenamiento de 10⁶ impulsos por canal. La información se transmite a una máquina de escribir eléctrica, a un ritmo de 2 canales por segundo.

Medida de actividad total. Las medidas de actividad alfa se han realizado con un detector de centelleo modelo JEN. La eficacia del detector de centelleo ha sido determinada frente a una solución patrón de ²³⁰Th de una actividad específica de $(5,12 \pm 0,08) \times 10^4$ desintegraciones alfa min⁻¹ g⁻¹ (36). Esta solución es de nitrato de torio con una composición isotópica del 88% de ²³²Th y 12 % de ²³⁰Th aproximadamente, en un medio ácido nítrico 3,21N preparado a partir de una solución patrón TZS-1 suministrada por "The Radiochemical Centre" Amersham (Inglaterra).

Las medidas de actividad beta se han realizado con un detector Geiger-Muller de halógeno, tipo ventana, Philips, mod. 18506. Como escala se ha usado una, modelo JEN E-6A, con fuente de alta tensión incorporada.

Las medidas de actividad gamma se han realizado con un detector de centelleo con cristal de INa (Tl) de 2 x 2" tipo pozo. El tubo fotomultiplicador se encuentra alojado en un blindaje cilindrico tipo JEN con pared de plomo de 5 cm de espesor. Se utiliza una escala rápida Philips, mod. 4231, así como una fuente de alta tensión estabilizada Philips, modelo PW-4025/10 y relojería electrónica Philips mod. PW-4261.

Tanto para las medidas de actividad alfa como beta, se han utilizado como soportes de las muestras vidrios de reloj de 3 cm de diámetro. En las medidas efectuadas de actividad gamma se han utilizado viales de plástico.

Para la extraacción se ha utilizado un agitador mecánico para embudos de separación diseñado en este laboratorio. Este aparato permite agitar 6 embudos al mismo tiempo, pudiendo ser estos de distinto tamaño ya que cada uno va sujeto por la parte superior por una corona que encaja perfectamente en el tapón e impide todo movimiento del embudo. El conjunto de los 6 embudos colocados sobre una base común está unido a un chasis que tiene movimiento vertical, accionado por un motor y una excéntrica. El motor lleva un reductor de velocidad que permite realizar 250 agitaciones por minuto.

El ajuste de pH se realiza con un pH-metro modelo Zeromatic.

Todos los reactivos utilizados han sido Merck, p.a. excepto el TTA, que es de la casa Fluka.

3.2. Empleo de trazadores radiactivos para el cálculo del rendimiento en las distintas etapas de la separación del ionio.

El empleo de trazadores está regido por la propiedad fundamental de la isotopía, la identidad química de todos los isótopos de un elemento dado y consiguiente inseparabilidad (37). De esta forma, los isótopos radiactivos pueden ser detectados y medidos debido a las radiaciones ionizantes que emiten, propiedad que no es afectada por ningún tratamiento químico ó físico a los que pueden estar sujetos. Sin embargo, si se hace un uso apropiado de los radioisótopos como trazadores es esencial conocer las circunstancias bajo las cuales puede esperarse un "efecto isotópico" y su magnitud.

Este efecto, debido a las diferentes masas de los isótopos de un elemento, se presenta como una diferencia en la velocidad de reacción, debido a la disminución de la fuerza de enlace asociada con la masa más baja.

Investigaciones matemáticas y experimentales (38,39), han mostrado que solamente entre los elementos más ligeros es significativo el efecto isotópico en análisis y, para trabajos prácticos, teniendo en cuenta la precisión que se puede obtener en medidas de radiactividad, puede ignorarse éste efecto excepto para el tritio.

De mayor importancia que el efecto isotópico es la forma química del isótopo. No solo deben tener identidad química el trazador y el elemen

to a ser trazado sino que deben estar en la misma forma química, es decir, que estén en el mismo estado de valencia, en la misma forma iónica, o formando un mismo tipo de complejo. Por esta razón el paso más crítico en análisis es el de efectuar el intercambio con el trazador.

Por otra parte el trazador debe ser no sólo químicamente puro sino también radioquímicamente puro (ó debe conocerse su pureza), ya que otra fuente potencial de error sobre todo cuando se trata de compuestos orgánicos marcados usados como trazadores, es la descomposición radioquímica causada por el bombardeo de la molécula por partículas que resultan de la desintegración radioactiva. Por suerte, éste efecto comienza a ser importante cuando se usan actividades específicas altas.

Una posible fuente de error en el uso de trazadores inorgánicos, frecuentemente compuestos libres de portador ó de alta actividad específica, es la presencia de otros núclidos radioactivos, no isotópicos con el trazador, que proceden de impurezas del material y que causan problemas debido a diferencias en los periodos de semidesintegración. Si el período de semidesintegración de la impureza es más corto que el del mayor constituyente, su contenido decrecerá con el tiempo, y recíprocamente una impureza de periodo de semidesintegración mayor sufrirá un aparente incremento.

Ninguno de estos factores, sin embargo, limita seriamente la precisión del análisis si se utilizan trazadores de una pureza química y radioquímica satisfactoria.

Además de las fuentes de error indicadas más arriba, existen otras que surgen de las medidas de la actividad que, afortunadamente, para trabajos analíticos, son solamente medidas comparativas.

3.2.1. Preparación de trazador de ^{234}Th

La forma usual de preparar el trazador de ^{234}Th es a partir de una sal de uranio utilizando el método de cambio de ión, aprovechando la circunstancia de que el Th (IV) es fuertemente adsorbido por la resina, mientras que los otros iones presentes son eluidos fácilmente. Murase, Lind y Nelson (40) utilizan este método, modificación del de Bane (41) y Dyrssen (42); el método está basado en la alta selectividad de los cambiadores de catión del tipo Dowex 50 para el Th (IV). Utilizan nitrato de uranilo que disuelven en suficiente ácido nítrico 0,1 M para dar una solución 0,4 M de U (VI). Esta solución se pasa por un pequeño lecho de resina catiónica para concentrar el torio. Durante éste paso, el lecho de la resina es convertido casi completamente en la forma de UO_2^{++} . Sin embargo, el uranio adsorbido es eluido fácilmente por ácido clorhídrico 6M mientras que el torio permanece en la resina. Entonces se eluye el torio con una solución de $\text{ClH } 6\text{M} - \text{FH } 1\text{M}$, probablemente como fluoruros complejos débilmente adsorbidos. Esta solución se hace pasar por una columna para purificar el torio de algunas impurezas que aún lleva.

En la presente memoria se ha usado para la preparación del trazador un método de extracción, que lleva una etapa previa de purificación

por precipitación, y que es en definitiva, la aplicación del método de separación de ionio a la preparación del trazador.

Se ha partido de 200 gr de sulfato de uranilo, obtenido con la suficiente antelación para haberse alcanzado el equilibrio entre el ^{234}Th y el ^{238}U del cual es inmediato descendiente en la serie radioactiva natural $4n+2$. Se disuelve el sulfato de uranilo en ácido nítrico 2N, se añade portador de lantano y precipitan los fluoruros de La y Th, añadiendo ácido fluorhídrico. Después de lavar el precipitado se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza una segunda precipitación de fluoruros. El precipitado una vez centrifugado se disuelve con ácidos nítrico y perclórico, se lleva a sequedad, se añade ácido nítrico 1M y ajusta la acidez a pH 1,5, extrayendo con una solución de TTA 0,5M en benceno. El torio se reextrae de la fase orgánica con ácido nítrico 2M, se concentra la solución libre de portador a un volumen conveniente para obtener una actividad adecuada.

Cuando se prepara por primera vez el trazador a partir de la sal de uranio, siempre contiene emisores α , ya que al separar el ^{234}Th se separan todos los isótopos de torio, entre ellos el ^{230}Th que pueda existir y que introduce errores. Para disminuir en lo posible esta impureza debida a los emisores α , se hace una primera separación de trazador y se desprecia. Dejando guardada la sal de uranio, empieza a crecer el ^{234}Th a partir de aquél y en un tiempo equivalente a 8 - 10 periodos de semidesintegración (190 - 240 días), se establece el equilibrio radioactivo entre

ellos. El ^{230}Th no existirá al cabo de este tiempo debido a su gran período de semidesintegración, ó existirá en una proporción despreciable. Cuando la premura de tiempo aconseje utilizar el primer trazador ordeñado de la solución madre de uranio, entonces será necesario en las medidas finales hacer correcciones para sustraer la actividad alfa introducida con el trazador.

La pureza radioquímica del ^{234}Th obtenido se comprueba por la de terminación de su período de semidesintegración, la determinación de la energía de la radiación beta e identificando por espectrometría gamma la energía de la radiación gamma emitida.

3.2.2. Preparación del trazador de ^{230}Th

La preparación del trazador de ^{230}Th es inmediata. Se parte de una solución patrón de ^{230}Th , en forma nitrato y en medio ácido nítrico 3M, proporcionada por la casa "Radiochemical Centre", con una composición isotópica del 88% de ^{232}Th y el 12% de ^{230}Th aproximadamente y un volumen de 5 ml, conteniendo 10 mgr de ^{230}Th . Se diluye a tres veces su volumen con ácido nítrico 3M, tomando de ésta solución 0,75 ml con una pipeta graduada de 1 ml sobre un matraz aforado de 500 ml, diluyendo hasta el enrase con ácido nítrico 3M. Teóricamente, 1 ml de ésta solución debe tener 1 μg $^{230}\text{Th}/\text{ml}$.

La actividad específica de esta solución se determina tomando por sextuplicado muestras de 0,1 ml, con pipeta calibrada de 0,1 ml, sobre vi

drios de reloj de 3 cm de diámetro; se evaporan bajo lámparas de infrarrojo y se calcinan en mechero. El recuento α se hace en contador de centelleo, y haciendo las correcciones por fondo, geometría y coincidencia se obtiene como actividad específica 25.870 α/min (2π), por mililitro de solución, es decir, 1 ml de la solución de trazador contiene 1,138 μg ^{230}Th .

El resto de los trazadores, proporcionados por la Sección de Radioquímica de la JEN, han sido utilizados tal como procedían de origen.

4. ESTUDIO DE LA DISOLUCION DE LA MUESTRA MEDIANTE EL EMPLEO DE TRAZADORES

Como es bien sabido la solubilización completa de las muestras es uno de los caminos para asegurar las condiciones más favorables para el análisis. La solubilización de minerales, arenas, compuestos y aleaciones se realiza generalmente por tratamiento con ácidos ó por fusión. Algunos materiales altamente refractarios pueden necesitar tratamientos más energicos tales como calentamiento en corriente de cloruro de azufre, tetracloruro de carbono ó cloruro de hidrógeno.

No puede recomendarse un reactivo determinado para la completa descomposición de minerales, rocas ó arenas. A menudo se seleccionan uno ó más reactivos para este objeto, dependiendo de la composición química de la muestra. En general, la aproximación consiste en el tratamiento con ácidos ó mezcla de ácidos (NO_3H , FH , ClH , SO_4H_2 , ClO_4H) y fusión con uno ó más fundentes (Na_2O_2 , SO_4HK , $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$, CO_3Na_2 , CO_3K_2 , F_2HK). Moses (15) da una relación de minerales, rocas y arenas más frecuentes y los reactivos para su descomposición. La elección de estos reactivos es, por supuesto, fijada por las necesidades impuestas por las determinaciones subsiguientes.

Un punto importante es la toma de muestra. Los minerales son triturados mecánicamente utilizando un gran lote y tomando una muestra para el análisis por la técnica del cuarteo. La muestra se pasa por tamiz de 200 mallas, secada a 110°C hasta peso constante y pesada.

Se ha encontrado que el proceso necesario para la disolución de las muestras de mineral y la extracción de ionio de la solución debe llevarse, en escala de laboratorio, con muestras de alrededor de un gramo, para obtener una eficiencia buena. Para cantidades mayores la eficiencia decrece rápidamente.

Se han utilizado una gran variedad de métodos para el ataque y disolución de las muestras en el caso de la determinación de ^{230}Th . Así, Matsumoto (23) utiliza una cantidad pesada de muestra finamente molida y la evapora hasta casi sequedad varias veces en un crisol de platino con una mezcla de ácidos sulfúrico y fluorhídrico. Entonces añade ácido nítrico y evapora dos veces a sequedad, disuelve el residuo con agua caliente y filtra. Si queda algún residuo insoluble después de este tratamiento, se trata con ácidos sulfúrico y fluorhídrico y el residuo se disgrega con carbonato sódico.

Ebersole et al. (24) en el caso de muestras líquidas procedentes de efluentes de la fabricación de uranio hacen la solución 2 por ciento en ácido nítrico y utiliza una alícuota de 100 ml para el análisis.

En el caso de lodos, suelos y minerales, se pueden utilizar dos tipos de preparación de muestra, el método de lechada y el método de descomposición total.

En el método de lechada una vez seca la muestra a 110°C , se pulveriza y mezcla bien. Muestras de 5 gramos son atacadas con ácido nítri-

co concentrado y ácido perclórico del 72 por ciento y se evaporan a humos se enfria y filtra la solución, se evapora a casi sequedad y diluye con agua. En esta disolución se determina ^{230}Th .

En el método de descomposición total, se ataca 1 gramo de polvo seco en una cápsula de platino con fluoruro potásico anhidro hasta que se obtiene una fusión clara. Se enfria y añade ácido sulfúrico hasta que se obtiene una fusión de piro sulfato. Si existen grandes cantidades de aluminio se añade sulfato sódico para evitar salpicaduras. El producto de la fusión se disuelve en agua y determina ^{230}Th .

Para muestras sólidas se puede utilizar otro procedimiento como es el siguiente:

Muestras de 1 gramo de mineral se atacan en cápsulas de platino con ácidos nítrico y fluorhídrico y se calientan hasta sequedad. Entonces se añade 1 ml de ácido nítrico concentrado, 1 ml de HF del 48 por ciento y 10 ml de HClO_4 del 70 por ciento, se calienta hasta humos densos de ácido perclórico, se disuelve en 50 ml de agua y centrifuga. En el líquido sobrenadante, claro, se determina ^{230}Th .

En la determinación de ^{230}Th , por ser éste un producto de la desintegración del uranio, está contenido en todos los minerales de uranio y también en los de torio, debido a que todos los minerales de torio contienen comúnmente uranio. Esto hace que la fuente de ^{230}Th sean minerales de origen distinto con composición química distinta. En estas condiciones

habria que utilizar métodos de ataque diversos según el tipo de mineral a ensayar, lo cual supone una complicación y en definitiva el no disponer de un método general utilizables en todos ó la mayoría de los casos.

Para resolver éste problema se han ensayado varios métodos de ataque sobre muestras diversas. Con objeto de disponer de datos comparables se eligió un mineral patrón, torbernita, preparada en la JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR por la Sección de Química Analítica, para el Organismo Internacional de Energía Atómica y con la denominación de OIEA-1. Este mineral corresponde al lote nº 110 con un contenido en U_3O_8 del 0,313 por ciento, equivalente al 0,263 por ciento de uranio. Los métodos de ataque empleados han sido los que se describen a continuación:

4.1. Ataque $HF-SO_4H_2$

Muestras de 1 gramo del mineral patrón secadas en estufa a $110^\circ C$ hasta peso constante se atacan, en cápsulas de platino, con una mezcla de 15 ml de ácido sulfúrico 6N y 15 ml de ácido fluorhídrico 22N, evaporando hasta casi sequedad, repitiendo el ataque dos veces más. El residuo se disuelve con 15 ml de ácido nítrico concentrado y se evapora a sequedad, repitiendo esta operación una vez.

El residuo se disuelve en agua caliente y se filtra a través de papel de poro fino. Se calcina éste en crisol de platino, se añade 1 ml de ácido fluorhídrico y dos gotas de ácido sulfúrico y se evapora a sequedad, disgregando a continuación con carbonato sódico. Se disuelve el fundi

do en ácido clorhídrico diluido y se filtra sobre papel. Si en el filtro queda algo de residuo se disgrega con bisulfato potásico, agregándose los líquidos de lixiviación al primer filtrado.

La solución así obtenida se pone en las condiciones adecuadas para la precipitación con ácido fluorhídrico.

4.2. Ataque NO_3H

Muestras de 1 gramo de mineral se atacan en vasos de 250 ml con 20 ml de ácido nítrico concentrado en placa de calefacción durante 1,5 horas, reponiendo de vez en cuando el ácido evaporado. Al cabo de este tiempo se diluye la solución con un volumen equivalente de agua destilada y se filtra a través de papel.

En la solución filtrada se precipitan los fluoruros de La y Th.

El residuo se calcina y elimina SiO_2 con FH y SO_4H_2 disgregándose con carbonato sódico y bisulfato potásico si es necesario. Se lixivia con ácido nítrico y en la solución así obtenida se precipita La y Th con ácido fluorhídrico.

4.3. Ataque $\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$

Muestras de 1 gramo de mineral se atacan en cápsulas de platino con 10 ml de ácido nítrico concentrado, 10 ml de ácido fluorhídrico 40%.

Se repite la operación añadiendo 2 ml de ácido nítrico, 2 ml de ácido fluorhídrico y 10 ml de ácido perclórico 70 por ciento. Se calienta hasta humos densos de ácido perclórico, se disuelve en 50 ml de agua y se filtra. El residuo se calcina, se añaden 2 ml de ácido fluorhídrico y 2 gotas de ácido sulfúrico, evaporando hasta humos de ácido sulfúrico. Una vez frío el crisol se lixivia; si queda algún residuo se disgrega. El lixiado se pasa al primer filtrado para determinar ionio.

4.4. Ataque con Na₂O₂

Muestras de 1 gramo de mineral se disgregan en crisoles de níquel con peróxido de sodio. Una vez fundido y enfriado el crisol, se lixivia con agua. El precipitado de hidróxidos se centrifuga para eliminar la mayor parte de la sílice, que se encuentra como silicato sódico, y los hidróxidos solubles. El residuo de la centrifugación se trata con ácido nítrico para poner todos los elementos en solución y se evapora casi a sequedad, para insolubilizar algo de sílice que queda retenida por el precipitado de hidróxidos. Se diluye con ácido nítrico 2N y se filtra sobre papel. El residuo se calcina en crisol de platino, eliminándose la sílice con ácidos fluorhídrico y sulfúrico como en los casos anteriores. Si que da algún residuo se disgrega añadiendo el lixiado de esta disgregación al primer filtrado.

TABLA 1

Resultados obtenidos en la determinación de ionio en función de los distintos métodos de ataque.

Muestra	Tipo ataque	Actividad $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g U
1	FH-SO ₄ H ₂	711	0,0313	11,90
2	"	855	0,0376	14,29
3	"	700	0,0309	11,74
4	"	773	0,0341	12,97
5	"	819	0,0361	13,73
6	"	692	0,0304	11,56
7	"	842	0,0371	14,11
8	"	922	0,0406	15,14
9	"	893	0,0393	14,94
10	"	910	0,0401	15,25
11	"	1124	0,0495	18,82
	MEDIA	840	0,0370	13,85 \pm 2,04
12	NO ₃ H	855	0,0377	14,33
13	"	840	0,0370	14,07
14	"	867	0,0382	14,52
15	"	788	0,0347	13,19
16	"	842	0,0371	14,11

.../

TABLA 1 (Continuación)

Muestra	Tipo ataque	Actividad $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g U
17	NO_3H	886	0,0390	14,82
18	"	718	0,0316	12,01
19	"	728	0,0321	12,20
20	"	741	0,0326	12,39
	MEDIA	807	0,0355	13,51 \pm 1,08
21	$\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$	1254	0,0552	20,98
22	"	1221	0,0538	20,45
23	"	1099	0,0484	18,40
24	"	1000	0,0440	16,73
25	"	988	0,0435	16,54
26	"	1000	0,0440	16,73
	MEDIA	1093	0,0481	18,30 \pm 1,99
27	Na_2O_2	1026	0,0452	17,19
28	"	991	0,0437	16,62
29	"	985	0,0434	16,50
30	"	1010	0,0445	16,92
31	"	989	0,0436	16,58
32	"	966	0,0426	16,20
33	"	1188	0,0523	19,89
34	"	1157	0,0510	19,39
35	"	1133	0,0499	18,97
	MEDIA	1049	0,0462	17,58 \pm 1,42

4.5. Discusión de los resultados

En la tabla 1 se dan los resultados obtenidos en las determinaciones de ionio empleando los métodos de ataque anteriormente enumerados.

A la vista de los resultados de la tabla anterior, puede observarse que los valores obtenidos oscilan en un amplio margen de 11,56 a 20,98 μg de ^{230}Th por gramo de uranio. Dentro de cada ataque también se observan oscilaciones en los resultados. Sin embargo, en los ataques con $\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$ y Na_2O_2 parece que se obtienen los resultados más altos.

Para comprobar qué valores entre los obtenidos en cada ataque corresponden más exactamente a la realidad, se realizaron ensayos de los distintos ataques añadiendo trazador de ^{230}Th en una cantidad de 52,520 desintegraciones por minuto a cada muestra de 1 gramo de mineral. Siguiendo el método, se ha calculado el rendimiento del proceso aproximadamente, descontando de la actividad total medida la actividad media de los resultados obtenidos en las muestras sin trazador. En la tabla 2 se dan los resultados obtenidos.

Puede observarse en dicha tabla que los valores medios de los rendimientos obtenidos en los diversos tipos de ataque seguidos no son significativamente diferentes, lo que nos lleva a suponer que las pérdidas de ionio dentro del proceso están fundamentalmente en las etapas de purificación del ionio. Para comprobar este punto se realizaron seis ensayos en blanco, con ^{230}Th como trazador, encontrándose un rendimiento

medio del total del proceso similar a los tabulados (76 por ciento) como puede apreciarse en la tabla 3.

Si se corrigen los valores obtenidos, dados en la tabla 1 con las medias de los rendimientos de la tabla 2 se obtienen los valores medios para la concentración de ionio por gramo de uranio que se dan en la tabla 4.

La discrepancia observada entre los dos primeros valores puede deberse a que parte del ionio no ha sido atacado por el ácido nítrico como parece haber sido comprobado de los valores encontrados al atacar los residuos independientemente, en los que se encuentran del orden de 1 μ g de ^{230}Th por gramo de uranio como puede verse en la tabla 5. La dispersión observada en los valores de esta tabla es explicable dada la baja actividad de estos residuos que hace que los valores de aquellas sean del orden del doble del fondo del aparato de medida.

El valor obtenido en el ataque con $\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$ es anómalo; de cualquier forma éste tipo de ataque se descartó debido a que se forma un precipitado blanco insoluble posiblemente debido a la formación de perclorato potásico cuando se disgrega el residuo del ataque. Este precipitado es muy difícil de separar del fluoruro de lantano y torio, acompañado por tanto, a éste en todas las etapas de purificación.

TABLA 2

Valor del rendimiento en los distintos ataques de mineral, utilizando trazador de ^{230}Th

Muestra	Tipo ataque	Actividad α/min (2σ)	Actividad corregida	Rendimiento %
1	$\text{FH-SO}_4\text{H}_2$	22123	21283	81,05
2	"	22193	21353	81,31
3	"	21953	21013	80,02
4	"	22643	21794	82,99
5	"	22944	22104	84,17
6	"	22029	21189	80,69
7	"	20903	20063	76,40
8	"	20809	19969	76,04
9	"	21560	20720	78,90
10	"	21202	20262	77,16
11	"	20997	20157	76,76
12	"	21202	20262	77,16
			MEDIA	79,39 \pm 2,75
13	NO_3H	23202	22395	85,28
14	"	23460	22653	86,26
15	"	23519	22712	86,48
16	"	21536	20729	78,94

.../

TABLA 2 (Continuación)

Muestra	Tipo ataque	Actividad α/min (2 ^o)	Actividad corregida	Rendimiento %
17	NO ₃ H	21466	20659	78,66
18	"	21888	21081	80,28
19	"	22756	21949	83,58
20	"	22227	21420	81,56
21	"	23643	22841	86,98
22	"	23319	22512	85,72
23	"	23366	22559	85,90
2e	"	22558	21751	82,82
25	"	22639	20832	83,14
26	"	22592	21785	82,96
27	"	22275	21468	81,76
28	"	23307	22500	85,68
29	"	23695	22888	87,16
30	"	22897	22090	84,12
			MEDIA	83,74 \pm 2,68
31	NO ₃ H-FH-ClO ₄ H	22674	21581	82,18
32	"	23343	22250	84,72
33	"	23120	22027	83,88
34	"	20293	19200	73,12
35	"	20000	18907	72,00
				.../

TABLA 2 (Continuación)

Muestra	Tipo ataque	Actividad $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	Actividad corregida	Rendimiento %
36	$\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$	20058	18965	72,22
			MEDIA	78,02\pm6,17
37	Na_2O_2	24730	23681	90,18
38	"	24650	23601	89,88
39	"	24080	23031	87,70
40	"	25700	24651	93,88
41	"	25020	23971	91,28
4w	"	21380	20331	77,42
43	"	22640	21591	82,22
44	"	25600	24551	93,50
45	"	24150	23101	87,96
46	"	23820	22771	86,72
47	"	23660	22611	86,12
48	"	24760	23711	90,30
49	"	23070	22021	83,86
50	"	22960	21911	83,44
51	"	23300	22251	84,74
			MEDIA	87,28\pm4,4

TABLA 3

Valor del rendimiento en los ensayos en blanco utilizando trazador de ^{230}Th

Muestra	Actividad α/min	Actividad α/min (2π)	Rendimiento %
1	1608	1886	71,82
2	1618	1898	72,98
3	1609	1887	71,86
4	1760	2064	78,62
5	1737	2037	77,56
6	1874	2198	83,70
		MEDIA	75,97 \pm 4,8

TABLA 4

Valores medios corregidos de la concentración de ionio en función del método de ataque

Tipo de Ataque	Valor medio $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g U obtenido	Valor medio corregido
FH-SO ₄ H ₂	13,85	17,44
NO ₃ H	13,51	16,13
NO ₃ H-FH-ClO ₄ H	18,30	23,45
Na ₂ O ₂	17,58	20,14

En cuanto al ataque con Na_2O_2 , el valor medio del rendimiento es superior a los otros y este unido a la rapidez en el ataque y a tener la muestra en disolución en una sola etapa lo hace el más idóneo para utilizarlo como método general de ataque para un procedimiento analítico como es la determinación de ^{230}Th en minerales de origen diverso. Como se verá en el capítulo dedicado a los resultados, con éste método se obtienen rendimientos muy mejorados, del orden del 90-95 % y valores para la concentración de ^{230}Th por gramo de uranio de acuerdo con la bibliografía y que indican la existencia ó no de equilibrio en estos minerales.

TABLA 5

$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ en los residuos del ataque del mineral con HNO_3

Muestra	Actividad α/min	Actividad corregida α/min (2 π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ g mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ g U
1	9,5	11,1	$4,8 \times 10^{-3}$	1,8
2	4,1	4,8	$2,1 \times 10^{-3}$	0,8
3	3,6	4,2	$1,8 \times 10^{-3}$	0,7
4	4,9	5,7	$2,5 \times 10^{-3}$	0,9
5	5,4	6,3	$2,7 \times 10^{-3}$	1,0
6	5,2	6,1	$2,7 \times 10^{-3}$	1,0
7	3,5	4,1	$1,8 \times 10^{-3}$	0,7
8	3,1	3,6	$1,5 \times 10^{-3}$	0,6
9	3,1	3,6	$1,5 \times 10^{-3}$	0,6
		MEDIA	$2,4 \times 10^{-3}$	0,9

4.6. Ensayo en blanco del ataque con Na_2O_2

Un punto importante a examinar es comprobar el grado de contaminación que puede existir en los crisoles de níquel después de realizar varias disgregaciones de minerales en ellos. Aún cuando después de cada ataque los crisoles se descontaminan bien para poder utilizarlos en los siguientes ataques, es posible que quede algo de actividad debida al io-nio u otros radioisótopos naturales. Para comprobar esto se realizaron 6 disgregaciones en blanco, esto es, sin utilizar mineral, en crisoles ya usados anteriormente, a los que se le añadieron las mismas cantidades de peróxido de sódio establecidos para todos los ataques. Al mismo tiempo en tres crisoles de níquel nuevos se realizaron las mismas operaciones. Para asegurarnos de la pureza del reactivo, peróxido de sodio, se realizaron 6 ensayos, consistentes en poner en vasos de vidrio Pyrex, la misma cantidad de peróxido de sodio y añadiendo con cuidado agua, procurando que la reacción no sea muy violenta. En todos los casos se utilizó el ma-terial de vidrio nuevo para evitar posibles contaminaciones procedentes de ésta fuente. Los resultados de estos ensayos se dan en la tabla 6.

Los valores de la actividad total, al igual que en el caso de los residuos del ataque con ácido nítrico, presentan unas dispersiones gran-des, explicables por la baja actividad a medir que en algunas muestras, las que tienen valor 0, son del orden ó inferiores al fondo del aparato de medida. Esta actividad, expresada como equivalente a μg de ^{230}Th tota-les es del orden de la quinta cifra decimal, despreciable frente a los va-lores que presentan los minerales usados aquí, que cuando menos son 1000 veces superiores.

TABLA 6

Valores de la actividad en los ensayos en blanco utilizando el ataque con Ia_2O_2

Muestra	Actividad total $\alpha\alpha/\text{min}$	Actividad total corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 σ)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$
CRISOLES USADOS			
1	0,33	0,37	$1,6 \times 10^{-5}$
2	0	0	0
3	0,48	0,5	$2,2 \times 10^{-5}$
4	0	0	0
5	0	0	0
6	0,89	0,99	$4,3 \times 10^{-5}$
		MEDIA	$1,3 \times 10^{-5}$
CRISOLES NUEVOS			
7	1,5	1,6	$7,0 \times 10^{-5}$
8	0,75	0,8	$3,5 \times 10^{-5}$
9	1,0	1,1	$4,8 \times 10^{-5}$
		MEDIA	$5,1 \times 10^{-5}$
Na_2O_2			
10	0	0	0
11	2,0	2,2	$9,6 \times 10^{-5}$
12	0	0	0
13	1,92	2,1	$9,2 \times 10^{-5}$
14	1,34	1,5	$6,6 \times 10^{-5}$
15	1,64	1,7	$7,5 \times 10^{-5}$
		MEDIA	$5,5 \times 10^{-5}$

Otro método de ataque utilizado ha sido con ácido sulfúrico diluido, similar al que se realiza en las Plantas Piloto de la JEN (43). El ataque y preparación de la muestra ha sido realizado por la Sección de Proyectos Especiales sobre 250 gramos del mismo mineral patrón OIEA-1 y tienen por objeto comprobar en que grado ocurre el ataque del mineral y que tanto por ciento de ionio es puesto en solución. De datos recogidos en la bibliografía es de suponer que en éstas condiciones un 50 por ciento del ionio pasa a la solución y por tanto se puede determinar.

Una vez atacado el mineral se filtra y el filtrado y las aguas del lavado se pasan a un matraz aforado de 500 ml diluyendo hasta el enrase con agua destilada. El residuo del ataque se desprecia.

Para el análisis se toman 20 muestras, sobre vasos de 50 ml; 10 muestras de 5 ml y 10 muestras de 10 ml, equivalentes a 2,5 y 5,0 gramos de mineral respectivamente. Después de llevar a sequedad para eliminar Cl^- y SO_4^{2-} , se pone en las condiciones adecuadas para la precipitación, reextrayendo el residuo con NO_3H 2M. Los resultados de esta determinación se dan en la tabla 7.

Como puede verse en esta tabla el porcentaje de ataque con respecto a la puesta en solución del ionio es del orden del 50 %, tal como se había previsto, deducido de la cantidad en μg de ionio determinado, comparando con el valor encontrado en la tabla 1, para el ataque con peróxido de sodio, ó en los valores encontrados en el capítulo de resultados con respecto a los encontrados para el mineral estudiado OIEA-1.

TABLA 7

Valores de la actividad y concentración de ^{230}Th en el ataque del mineral OIEA-1 con SO_4H_2

Muestra	Actividad $\alpha\alpha/\text{min}$	Actividad corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por g U
5-1	1232	1368	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-2	1213	1348	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-3	1225	1361	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-4	1326	1473	$2,6 \times 10^{-2}$	9,9
5-5	1181	1312	$2,3 \times 10^{-2}$	8,7
5-6	1220	1355	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-7	1221	1356	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-8	1240	1377	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-9	1224	1360	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
5-10	1264	1405	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
			MEDIA	9,2
10-1	2554	2838	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
10-2	2562	2846	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
10-3	2446	2720	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
10-4	2488	2764	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
10-5	2550	2833	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
10-6	2554	2838	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
10-7	2592	2880	$2,5 \times 10^{-2}$	9,5
10-8	2630	2922	$2,6 \times 10^{-2}$	9,9
10-9	2329	2588	$2,3 \times 10^{-2}$	8,7
10-10	2459	2731	$2,4 \times 10^{-2}$	9,1
			MEDIA	9,3

5. COPRECIPITACION DE IONIO CON FLUORURO DE LANTANO. EMPLEO DE ^{234}Th COMO TRAZADOR

Una vez puesto el mineral en solución es necesario separar el io nio de la masa principal de impurezas que componen el mineral. Para ello se impone como mejor procedimiento una precipitación del ionio que lo li bere de la mayor parte de ellas. Existen excelentes métodos de precipitaci ón aplicados sobre todo a la precipitación de torio en cantidad de micro gramos , que pueden presentar ventajas particulares. Aparte de la pre cipitación de hidróxido ó peróxido, precipitado que se ha formado antes, en el momento de la disolución de la masa fundida, y que elimina la mayo r parte de la sílice del mineral, otro método de precipitar el torio ó su isótopo el ionio, puesto que ambos precipitarán al mismo tiempo, es la precipitación como iodato utilizando circonio como portador; los elementos que forman iodatos insolubles precipitan también, pero el uranio es separado.

La precipitación como fosfato no tiene gran interés debido a que el ión fosfato interfiere posteriormente en la extracción de ionio cuando se utiliza TTA como agente de extracción. La precipitación como oxalato es muy usada para cantidades de orden de mg de torio y tanto éste como los precipitantes orgánicos, que también son muy usados, presentan desventajas en el presente caso, como es la eliminación posterior de la materia orgánica para poder efectuar la extracción selectiva de ionio en un paso posterior de purificación de éste. No obstante se ha utilizado oxalato pa

ra coprecipitar ionio, con cerio (21). Una doble precipitación de oxalato de cerio hace posible una separación completa de ionio de uranio y radio, pero en el residuo, debido a la adsorción, existe del 7-12 por ciento de polonio, más del 30 por ciento de RaE y 2-3 por ciento de RaD, siendo conveniente usar la electrolisis para separar Io de estos elementos.

Un método ampliamente usado y que da buenos resultados es la precipitación del ionio como fluoruro (23). Se han utilizado varios elemen-
tos como colectores o portadores de este precipitado, tales como calcio, tritio y lantano. Este último ofrece la ventaja de ser eliminado en la extracción de ionio por TTA, debido a lo cual se ha seleccionado para nuestro estudio. Una variante consiste en dos precipitaciones sucesivas, una como hidróxido y otra como fluoruro de lantano (25), que elimina una gran parte de impurezas. En realidad, como antes se ha dicho, en el presente método se realiza una precipitación previa como hidróxido en la disolución de la muestra actual, junto al hidróxido de lantano y todos los isótopos de torio precipitarán los elementos que forman hidróxidos insolubles, pero se elimina la mayor parte de la sílice del mineral, como silicato sódico soluble.

Con objeto de encontrar las condiciones más favorables de precipitación del ionio con ácido fluorhídrico utilizando lantano como por-
tador, se ha diseñado un ensayo factorial, en el que se utilizan como variables concentración de ácido nítrico, concentración de ácido fluorhí-
drico, medida ésta como volúmenes añadidos del ácido concentrado 38-40 %
y cantidad de portador añadida, como puede verse en la tabla 8.

TABLA 8

Ensayo factorial para estudiar la precipitación de ionio

VARIABLES	Número de niveles	Valores de los mismos
Concentración NO_3H , N	8	1,2,3,4,5,6,7,8
Volumen (ml) FH conc. añadido	7	2,4,6,8,10,12,15
Portador añadido, mg	4	5,10,15,20

No obstante, no ha sido necesario realizar todos los ensayos previstos, ya que al estudiar los correspondientes a la primera serie del esquema de ensayo factorial, cuando manteniendo constante la cantidad de portador, se varían en el orden establecido la concentración de ácido nítrico y el volumen de ácido fluorhídrico, son tan elevados los valores de la actividad y por tanto del rendimiento en la separación, superiores casi siempre al 95 %, que de hecho hace innecesario el estudio de las series siguientes, ya que al aumentar la cantidad de portador, la coprecipitación de ionio debe ser, si cabe, más completa.

Los ensayos para el estudio de la precipitación se han realizado de la forma siguiente: en tubos de 50 ml de plástico, para evitar el ataque por ácido fluorhídrico, se añade ácido nítrico de la normalidad conveniente, según se indica en la tabla 8, en orden decreciente desde 40 a 27 ml de forma que, al añadir el ácido fluorhídrico de 2 a 15 ml, respec

tivamente, el volumen total sea constante. Con el fin de que la concentración de torio sea la más parecida a la de un mineral corriente, se añaden 10 μg de ^{232}Th a cada tubo, cantidad que es la dada comúnmente como valor medio para la existencia de éste elemento en los minerales.

Para controlar el proceso de precipitación y poder calcular el rendimiento se ha utilizado trazador de ^{234}Th , emisor β , preparado, como se ha dicho anteriormente, a partir de una sal de uranio. A cada tubo se añade 1 ml de la solución preparada, equivalente a 18.000 cpm, aproximadamente. La cantidad añadida, en todos los casos, de portador de lantano ha sido de 5 mg en forma de solución de nitrato de lantano.

En la práctica, la precipitación se realiza añadiendo a la solución de ácido nítrico en los tubos de plástico, 10 μg de ^{232}Th , 1 ml de trazador de ^{234}Th , 5 mg de portador de lantano y la cantidad conveniente, en cada caso, de ácido fluorhídrico, agitando de vez en cuando con una varilla de plástico. Se deja digerir a la temperatura ambiente durante 5 minutos, centrifugando al cabo de éste tiempo. Los precipitados se lavan dos veces con una solución de NO_3H 0,5N - FH 1N, disolviéndolos con ClH 1N. Se realiza una segunda precipitación y se disuelven los precipitados con ácido nítrico. Los líquidos procedentes de la disolución con ácido nítrico se pasan a vasos de 50 ml, lavando bien los tubos con ácido nítrico diluido y se añaden 3 ml de ácido pérclorico, evaporando a sequedad. Los residuos se disuelven con 3 ml de ácido nítrico 1N y se pasan a matraces aforados de 10 ml llevando hasta el enrase con éste ácido.

Para la medida de la actividad, se toman por triplicado alícuotas de 1 ml de la solución anterior sobre vidrios de reloj de 3 cm de diámetro se evaporan a sequedad bajo lámparas de infrarrojo, y se hace el recuento β con un contador Geiger-Muller. Al mismo tiempo se lleva un patrón de ^{234}Th ; 1 ml la solución de trazador, llevada a 10 ml en un matraz aforado con ácido nítrico 1N y tomando, por triplicado, muestras de 1 ml en las mismas condiciones que las muestras. Los valores obtenidos para la actividad, en cpm, se dan en la tabla 9, en la cual se da la actividad de la alícuota tomada de 1 ml, siendo, por tanto la actividad total diez veces superior. Los valores del rendimiento obtenido en la precipitación se dan en la tabla 10.

Como puede apreciarse de los valores del rendimiento, éste es casi siempre del 95% ó superior, lo que hace innecesarios nuevos ensayos incrementando la cantidad de portador de lantano a añadir. Condiciones prácticas aconsejan, no obstante, elevar la cantidad de portador para asegurar una buena precipitación, fijando ésta de 10 - 20 mg.

De los resultados obtenidos se deduce que, se obtendrá una precipitación cuantitativa de ionio, cuando se añade a la solución procedente del ataque de mineral, con una concentración en ácido nítrico de 2-6N y con un volumen total de 30 ml, 20 mg de lantano como portador y 8-10 ml de ácido fluorhídrico concentrado como agente de precipitación, dejando digerir el precipitado 5 minutos a la temperatura ambiente.

TABLA 10 (Continuación)

NO ₃ H N	FH añadido, ml						
	2	4	6	8	10	12	15
4	98,20	98,20	95,56	96,34	95,38	95,20	97,90
5	102,80	103,25	97,70	101,62	94,96	98,43	97,76
6	98,48	99,49	99,77	98,48	100,11	98,42	95,55
7	100,89	99,33	104,24	101,28	98,33	100,89	91,64
8	99,24	97,91	97,15	98,88	97,61	96,99	91,90

Puesto que las muestras evaporadas para la medida de la actividad β contiene un residuo sólido debido al portador de lantano, cabría la posibilidad de que existiera pérdida por autoabsorción, viniendo afectados los valores del rendimiento en la precipitación de ese error. Ensayos realizados con éste fin demuestran que, en los límites de concentración de lantano utilizados, no existen pérdidas por autoabsorción, siendo los valores encontrados para el rendimiento los reales.

6. APLICACION DE LOS TRAZADORES AL ESTUDIO DE LA EXTRACCION DE IONIO POR AGENTES DE QUELACION. EMPLEO DEL ^{230}Th COMO TRAZADOR Y LA TENOILTRIFLUOROACETONA (TTA) COMO AGENTE DE QUELACION

En la extracción de ionio, como en todos los procesos de separación química de éste, se separarán al mismo tiempo todos los isótopos de torio existentes, siendo, en definitiva, el problema a resolver, la separación de torio de otros elementos que pueden interferir, bien en el recuento de la actividad, por ser ellos mismos radiactivos, bien por formar un depósito en la plancheta donde se ha evaporado la muestra y cuya actividad se quiere medir, produciendo pérdidas en el recuento por autoabsorción.

La separación de ionio de otros elementos puede realizarse por una extracción líquido-líquido, que implica la existencia de dos fases no miscibles, una orgánica y otra acuosa. De los dos sistemas de extracción líquido-líquido que se pueden considerar, el de asociación iónica y el de extracción de un quelato, se ha elegido éste último y dentro de éste, la extracción con la tenoiltrifluoroacetona (TTA), compuesto que en ciertas condiciones, es selectivo para el torio y por consiguiente para el ionio, además de ofrecer la ventaja de no necesitar agente salino, con lo cual se evitan posibles contaminaciones, y presencia de sales en la solución final que pueden ser causa de pérdidas de actividad por autoabsorción.

Un camino muy elegante para encontrar éstas condiciones es el empleo de trazadores radiactivos. Ya se ha indicado en otro lugar (3.2) las condiciones que deben requerir éstos para su empleo. En el presente caso, debido a utilizar soluciones puras, y el interés particular de estudiar el comportamiento del ionio se ha elegido como trazador el mismo ionio (^{230}Th), preparado a partir de una solución patrón proporcionada por "The Radiochemical Centre" (Inglaterra)

6.1. Empleo de la tencoiltrifluoroacetona (TTA) como agente de quelación

La 2-tencoiltrifluoroacetona (TTA) fué introducida como reactivo analítico en 1.950 por Calvin y Reid (44) siendo uno de los agentes de quelación más ampliamente usado en estos últimos años para la extracción con disolventes de numerosos elementos, en el orden de trazas, y, en particular, para la extracción de elementos que tienen gran interés en el programa de energía atómica, tales como torio, uranio y circonio (45) encontrando su mayor uso en la separación de los elementos actínidos. Moore (46) da una relación de 30 elementos separados por TTA antes de su determinación. La técnica de extracción con disolventes utilizando TTA ha sido utilizada también para determinar las constantes de estabilidad de algunos complejos de torio (47, 48) a partir de medidas del decrecimiento de la relación de distribución del torio cuando se añaden agentes complejantes a la fase acuosa.

El pH al cual la extracción es eficaz varia en un amplio margen; circonio y protactinio se extraen de soluciones de ácidos minerales fuertes, mientras que en la extracción de los metales del grupo de los alcalinotérreos se usan soluciones básicas (49). Para estas separaciones, se recomiendan soluciones 0,02 a 0,05 de (TTA) en diversos disolventes. El benceno es utilizado por muchos investigadores (50), en tanto que otros utilizan xileno. La razón de utilizar xileno no es otra que su elevado punto de ebullición, lo que hace sea más manejable evitando el peligro de inflamación. Otros autores utilizan hexona (4-metil-2-pentanona), el cual es particularmente excelente en la extracción de aluminio y elementos del grupo de los alcalinotérreos debido a que en la determinación de éstos elementos por fotometría de llama la hexona enaltece la emisión en un grado elevado y por tanto incrementa la sensibilidad. Otros tipos de disolventes incluyen cloroformo, tetracloruro de carbono y ciclohexano por no citar más, que pueden ofrecer ventajas particulares, dependiendo del tipo de muestra a analizar y de la separación requerida.

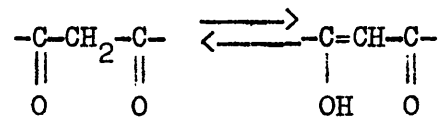
En el caso particular del torio se ha realizado muchos estudios de la extracción de éste elemento con TTA en una gran variedad de condiciones. Así, Meinke y Anderson (51) utilizan un método de extracción continua con el cual se extrae completamente 1 gramo de Th a pH 2,5 en tres horas. Meinke elimina la fase orgánica y reajusta el pH de la fase acuosa con amoníaco gaseoso. Sin embargo, si se añade éste demasiado rápidamente y existe algún residuo de TTA en la fase acuosa, se forma un precitado de sal amónica de TTA. Wray (52) manifiesta que, aunque el TTA es

un extractante para torio, la solubilidad del quelato es limitada en los disolventes conocidos. Goldstein y Menis (45) estudian la distribución de cantidades de torio en el orden de microgramos durante la extracción de éste de un medio acetato con una solución TTA en tetracloruro de carbono. Encuentran que la adición de acetato incrementa la fracción de torio extraído.

6.2. Propiedades de la Tenoiltrifluoroacetona (TTA)

La tenoiltrifluoroacetona se obtiene normalmente como un sólido de color amarillo paja, de peso molecular 222,2 y punto de fusión de 42,5 - 43,2 °C; puede purificarse por destilación a vacío, y es sensible a la luz por lo que debe ser guardado el reactivo en frascos de color topacio (53). Es ligeramente soluble en agua y muy soluble en una gran variedad de disolventes orgánicos.

Como una β-dicetona que es (1,3-dicetona) tiene, en su forma enólica, un hidrógeno reemplazable por un metal y un oxígeno cetónico que puede completar un anillo quelato:



existiendo en las tres formas:

La constante de ionización estequiométrica o constante de disociación ha sido estudiada por varios autores. El mejor valor de pK_a para fuerza iónica cero y $25^\circ C$ es de 6,23 (44). El grupo trifluorometilo incrementa la acidez de la forma enol de tal manera que las extracciones tienen lugar de soluciones ácidas más fuertes que en el caso de otras β -dicetonas. De esta manera puede extraerse una gama amplia de metales sin interferencia de la hidrólisis.

En soluciones ligeramente alcalinas el TTA es convertido a la forma de ión enolato, disminuyendo de este modo su coeficiente de distribución. A pH aproximadamente 8 alrededor de la mitad del TTA puede ser extraído dentro de la fase acuosa. Sin embargo, si el pH de una solución acuosa de TTA se eleva por encima 9, el TTA se disocia en ácido trifluoroacético y acetiltiofeno (56). Por esto debe tenerse mucho cuidado cuando se ajusta el pH de soluciones de TTA con bases, de no exceder de pH 9 aún momentáneamente. No obstante, pueden prepararse soluciones estables del ión enolato a pH más altos, disolviendo TTA anhidro en soluciones básicas.

En los métodos de extracción, la concentración de TTA en benceno, xileno, metilsobutilcetona, ó tolueno está generalmente comprendido en el intervalo de 0,1 - 0,5 M; con soluciones más diluidas las separaciones son más lentas e incompletas.

Otras aplicaciones del TTA, aparte de la extracción con disolventes, es como reactivo en colorimetría (57); se forman complejos colo-

reados con uranio (VI), amarillo; cobre (II), verde; hierro (III), rojo fuerte etc; también se ha utilizado en cromatografía (58), cambio iónico (59) y polarografía (60).

Se han hecho excelentes revisiones de datos de extracción para muchos metales, como son los de Irving (61), y más recientemente Poskanzer y Foreman (54). Sheperd y Meinke (62) han hecho un resumen de curvas de extracción de muchos metales con TTA, dos de las cuales se dan en las figuras 1 y 2. En estas curvas se da el porcentaje de extracción de los distintos elementos en función del pH y para distintas concentraciones de TTA.

6.3. Complejos formados por el TTA

El TTA forma complejos quelatos con los metales del tipo general MT_n , donde M representa el catión metálico, n, la carga de éste y T el sistema anión del TTA. Solo el estroncio (II) y uranio (VI) forma complejos del tipo MT_nHT a más altas concentraciones de TTA.

Estos complejos se forman cuando el valor de la relación de distribución del metal M entre las fases orgánica y acuosa varía con el pH y la concentración del reactivo orgánico. Las curvas que se obtienen cuando se representa la relación de distribución como función del pH a diferentes concentraciones del reactivo orgánico presentan una pendiente constante que es igual a la carga del metal, n; ésta es la máxima pendiente de la curva, predominando en esta región el catión del metal en la fase

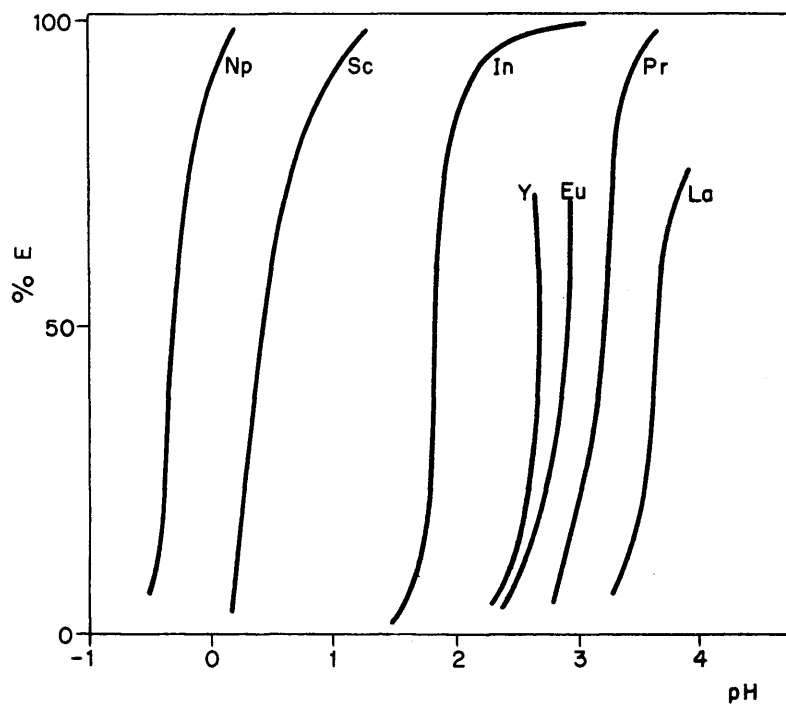


FIG. 1.— PORCENTAJE DE EXTRACCION PARA DISTINTOS ELEMENTOS EN FUNCION DEL pH Y PARA UNA CONCENTRACION DE TTA 0,5 M EN BENCENO.

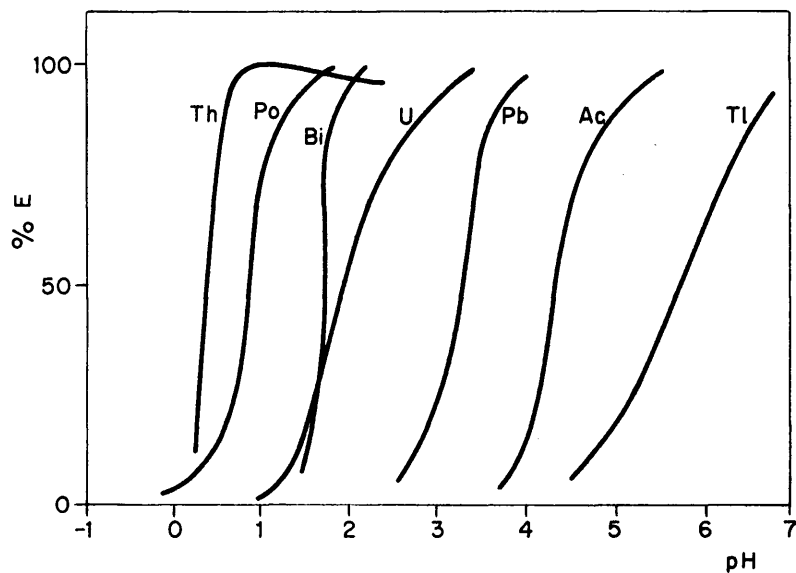


FIG. 2.— PORCENTAJE DE EXTRACCION PARA DISTINTOS ELEMENTOS EN FUNCION DEL pH Y PARA UNA CONCENTRACION DE TTA DE 0,20-0,25 M EN BENCENO.

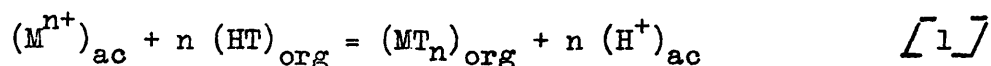
acuosa. En la región donde la pendiente de la curva es igual a cero predomina el complejo quelato sin carga MT_n , en ambas fases.

6.4. Extracción con disolventes de quelatos metálicos

La extracción con disolventes de quelatos metálicos ha sido, durante mucho tiempo muy usada como método de separación de gran cantidad de metales. Sin embargo, la primera descripción cuantitativa del proceso de extracción fué dada por Kolthoff y Sandell en 1.941 (63); más tarde, el primer tratamiento teórico de la extracción de quelatos metálicos fué dada por Irving (61,64) y posteriormente por Dyrssen (65), Stary (66) Morrison y Freiser (67) y otros. Varios factores afectan a la extracción como son la acidez, concentración del reactivo orgánico, la solubilidad del quelato metálico, y la naturaleza del disolvente orgánico, entre otros.

6.4.1. Influencia de la acidez en la extracción de quelatos metálicos

La extracción con disolventes de quelatos metálicos puede describirse en términos generales de la manera siguiente: el ión metálico M^{n+} reacciona con el reactivo orgánico HT, para dar un quelato sin carga MT_n , que se distribuye entre las dos fases según la ecuación,



en la que ac y org representan las fases acuosa y orgánica, respectivamente. La constante de equilibrio de esta reacción, llamada constante de extracción viene dada por

$$K = \frac{(MT)_n \text{ org } (H^+)^n \text{ ac}}{(M^{n+})_{ac} (HT)^n \text{ org}} \quad [2]$$

bajo ciertas condiciones ésta ecuación expresa directamente la relación de distribución del metal, lo cual es de gran importancia en procesos de separación (53). Suponiendo que el ión metálico no experimenta una hidrólisis apreciable, no forma especies quelatos intermedios y que la concentración en la fase acuosa es despreciable se tiene que,

$$K = D \frac{(H^+)^n \text{ ac}}{(HT)^n \text{ org}} \quad [3]$$

siendo D la relación de distribución del metal entre las dos fases inmiscibles, $D = (MT)_n \text{ org} / (M^{n+})_{ac}$.

De la ecuación anterior se deduce que, suponiendo que la concentración de reactivo se mantiene constante, la distribución del metal entre las dos fases es función del pH, término exponencial en la ecuación anterior que indica que pueden producirse cambios bruscos en el comportamiento en la extracción del metal M^{n+} por variación del pH de la solución. La ecuación [3] fué publicada originalmente por Kolthoff y Sandell (63).

Desde el punto de vista analítico más importante que el valor de D es el porcentaje de metal extraído E, el cual está relacionado con la relación de distribución por la ecuación:

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

pero de la ecuación [3] se tiene que $D = K' (H^+)^{-n}$ para una concentración de reactivo orgánico constante. Igualando las dos ecuaciones y tomando logaritmos se tiene

$$-\lg K' = npH - \lg E + \lg (100-E) \quad [4]$$

ecuación que representa una familia de curvas sigmoides simétricas para los diferentes metales que reaccionan con el reactivo. La posición de estas curvas a lo largo del eje de pH depende sólo de la magnitud de K' y la pendiente únicamente de n, la carga de ión metálico, como se muestra en las figuras 1 y 2, para distintos elementos.

La dependencia de la constante de equilibrio de la acidez y concentración de reactivo orgánico proporciona una flexibilidad para los cambios bruscos en el comportamiento de la extracción. Un elemento determinado puede separarse ajustando el pH y concentración del reactivo orgánico a un valor al cual el elemento, y todos aquellos cuyo valor del pH de extracción es más pequeño que el de éste elemento, es completamente extraído dentro de la fase orgánica. La fase orgánica se trata, entonces, con una solución acuosa de acidez más alta, con lo cual se reextrae a di

cha fase acuosa el elemento deseado, mientras que los otros elementos, que tienen un pH de extracción más bajo, permanecen en la fase orgánica. De ésta manera, usando dicha técnica son posibles separaciones selectivas entre varios elementos dados.

6.4.2. Influencia de la concentración del reactivo orgánico

De la ecuación [3] puede deducirse que la extractabilidad de un metal con un reactivo y un disolvente orgánico depende de la concentración del reactivo orgánico. A mayor concentración de reactivo orgánico, (HT) org, mayor es la relación de distribución, trasladándose la curva de extracción a la región ácida, siendo posible, por tanto la extracción de soluciones más ácidas. Es conveniente el uso de concentraciones altas de reactivo para la extracción de metales que se hidrolizan fácilmente. No obstante, consideraciones prácticas limitan las variaciones en la magnitud de éste parámetro. El límite superior viene dado por la solubilidad del reactivo en el disolvente orgánico utilizado (en el caso del TTA, la solubilidad es del orden de 4.1 M a 25°C en benceno ó xileno), y el límite inferior viene dado por la formación de hidroxicomplejos no extraíbles. Por otra parte, si el metal se determina espectrofotométricamente, no es conveniente usar un gran exceso de reactivo. En todos los procesos de separación se suele utilizar un exceso de reactivo orgánico con objeto de asegurar una separación cuantitativa.

6.4.3. Influencia de la solubilidad del quelato metálico

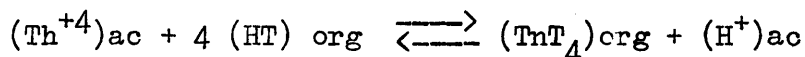
Como se sabe el coeficiente de partición de un quelato metálico es aproximadamente igual a la relación de sus solubilidades en las fases orgánica y acuosa. Por esta razón, cabe esperar que los quelatos metálicos fácilmente solubles en la fase acuosa (como los quelatos que contienen grupos hidrofílicos (oxalatos, tertratos, citratos, etc) y prácticamente insolubles en disolventes orgánicos, no serán extraídos dentro de la fase orgánica. Los quelatos metálicos solubles en ambas fases serán extraídos parcialmente (como los acetilacetatos de las tierras raras, níquel, etc). Sólo los quelatos que son prácticamente insolubles en medio acuoso y muy solubles en disolventes orgánicos (acetilacetato de Al, tenciltri-fluoroacetatos de los actinidos, etc) son extraídos cuantitativamente. De éste modo, a partir de los datos de solubilidad se puede encontrar el quelato más adecuado para un elemento dado, para la separación por extracción.

6.4.4. Influencia del disolvente orgánico

La naturaleza del disolvente orgánico también tiene influencia en la distribución tanto del reactivo como del quelato metálico. Como se ha dicho anteriormente, a mayor solubilidad del reactivo en el disolvente orgánico, corresponde un mayor coeficiente de partición. Así por ejemplo, la solubilidad de algunas β -dicetonas incrementa en el orden: tetracloruro de carbono, benceno, cloroformo. Los correspondientes valores del coeficiente de partición incrementan en el mismo orden.

6.5. Estudio de la extracción de ionio con TTA. Empleo de ^{230}Th como trazador y benceno como disolvente

En un sistema de dos fases consistente en una fase acuosa y una fase orgánica no polar, el TTA es distribuido preferentemente dentro de la fase orgánica. La reacción que ocurre cuando se ponen en contacto las dos fases es la siguiente:



donde HT representa el TTA y los subíndices ac y org las fases acuosa y orgánica, respectivamente.

Siendo, como se ha dicho anteriormente, la extracción del ionio una etapa previa, pero fundamental, de purificación de éste para realizar su ulterior determinación por medida de su actividad alfa, se han estudiado las condiciones óptimas de extracción utilizando para éste estudio como trazador radiactivo ^{230}Th . Con objeto de realizar un estudio lo más completo posible se ha realizado un ensayo factorial, utilizando como variables el pH de la solución acuosa, concentración de TTA y relación de fase orgánica a fase acuosa en los niveles que se indican en la tabla 11.

Como fase orgánica se ha utilizado TTA disuelto en benceno. Varios son los disolventes que pueden elegirse, pero la elección de uno u otro no es fundamental ya que el comportamiento es muy semejante y solo puede ofrecer ventajas particulares. La fase acuosa consiste en agua destilada a la que se le añade el trazador en la cantidad conveniente (del

orden de 30.000 cpm), ajustándose en pH-metro el pH al valor requerido utilizando ácido nítrico e hidróxido amónico de tal forma que se tenga un tampón ácido nítrico-nitrato amónico para cada valor de pH estudiado. El valor del pH ajustado en cada experiencia se mantiene constante, hecho que se comprueba midiendo el pH en la fase acuosa después de la extracción.

TABLA 11

Ensayo factorial para estudiar la extracción de ionio

Variables	Número de Niveles	Valores de los mismos
pH sol. acuosa	5	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5
Conc. (TTA), M	6	0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1,0
Relación Fo/Fa	3	1:1, 1:2, 1:3

La relación de fase orgánica a fase acuosa es de 20:20 ml en el primer caso, 20:40 ml en el segundo y 20:60 en el tercer caso. La extracción se realiza en embudos de separación de 100 ml, utilizando embudos de 125 ml para la relación de fases de 20:60, con objeto de disponer de un mayor volumen muerto, y que la mezcla de las dos fases sea lo más completa posible. Para la agitación y puesta en contacto de las fases se ha utilizado un agitador mecánico para embudos de separación diseñado en este laboratorio, y descrito en el capítulo de aparatos. Con éste agitador se

consigue una agitación uniforme a lo largo de todas las experiencias; el tiempo de agitación se ha establecido, como se verá más adelante, en 20 minutos.

Una vez hecha la extracción y dejado reposar las dos fases, se separa la fase acuosa y se desprecia. La fase orgánica se lava dos veces con una solución de ácido nítrico 0,2N, despreciándose las aguas de lavado. El ionio se reextrae a la fase acuosa agitando la fase orgánica con ácido nítrico 2N durante 1 minuto. Se concentra la fase acuosa en placa de calefacción a pequeño volumen pasando a un matraz de 10 ml y llevando a volumen con ácido nítrico. Al mismo tiempo de la solución patrón de ionio que se utiliza como trazador se toma 1 ml y se lleva a un matraz de 10 ml diluyendo hasta el enrase con ácido nítrico igual que los líquidos procedentes de la extracción. De estos matraces se toman por triplicado sobre vidrios de reloj de 3 cm de diámetro muestras de 1 ml, que después de evaporarlas bajo lámparas de infrarrojo y calcinadas sobre mechero de gas provisto de una rejilla de amianto para evitar que el vidrio pueda sufrir algún deterioro, se llevan al contador para medir su actividad alfa. El recuento alfa de cada muestra se realiza por duplicado acumulando la actividad durante un período de 5 minutos, obteniendo en total para cada punto estudiado 6 valores. El porcentaje de extracción se obtiene comparando la actividad alfa de cada muestra frente al patrón. Cada serie de ensayos lleva su patrón correspondiente es decir, en cada serie que se prepara para la extracción se le añade un patrón, diluido al mismo volumen final que las muestras, con objeto de disponer siempre de un patrón

recien preparado y que no puede tener errores en la determinación del porcentaje de extracción debido a posibles perdidas por absorción del ionio por el vidrio del matraz.

En las tablas 12, 13 y 14 se dan los valores de la actividad α total en cuentas por minuto para cada punto, que son medias de 6 valores. En las tablas 15, 16 y 17 se dan los correspondientes valores del porcentaje de extracción en función de las variables estudiadas. Puede comprobarse que tanto el pH como la concentración de TTA ejercen una gran influencia en la extracción en tanto que la relación de fases apenas tiene importancia. No obstante, desde el punto de vista práctico, es interesante la relación de fases 1:2 ya que el volumen de fase acuosa que se utiliza, 20 ml, es más apropiado para el ajuste de pH. Las figuras 3,4 y 5 muestran la representación gráfica de estos valores experimentales. Puede observarse, sobre todo a concentraciones bajas de TTA, que las curvas pueden considerarse sigmoides siendo interesante determinar la ecuación que rige estas curvas, como se verá más adelante.

Para valores de pH superiores a 1,5 el porcentaje de extracción decrece, de acuerdo con la bibliografía, pudiendose considerar representado por una recta a partir de dicho valor.

Consideración especial merecen las curvas obtenidas para valores de la concentración de TTA de 1,0 M. Para este valor, la curva obtenida variando el pH es anormal y se entrecruza con la contigua correspondiente a una concentración de 0,8 M de TTA. No obstante este valor de la concentración, no es práctico, como puede deducirse estudiando la bibliografía, y siempre se trabaja en ordenes de concentración de 0,5M ó inferiores.

TABLA 12

Valor de la actividad α total en la extracción de ionio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH y concentración de TTA; Relación de fases 1:1

TTA M	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	72	915	2017	1916	1765
0,2	689	2671	2566	2490	2218
0,3	1380	2712	2593	2579	2294
0,5	2322	2734	2648	2680	2509
0,8	2601	2914	2704	2752	2547
1,0	2570	2892	2698	2665	2445

TABLA 13

Valor de la actividad α total en la extracción de ionio, en función del pH y concentración de TTA, utilizando trazador de ^{230}Th . Relación de fases 1:2

TTA M	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	136	1083	1894	1801	1772
0,2	1428	2436	2703	2562	2464

.../

TABLA 13 (Continuación)

TTA M	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,3	2000	2556	2768	2615	2531
0,5	2575	2611	2793	2669	2590
0,8	2576	2649	2816	2682	2641
1,0	2655	2663	2822	2694	2621

TABLA 14

Valor de la actividad α total en la extracción de ionio en función del pH y concentración de TTA, utilizando trazador de ^{230}Th . Relación de fases 1:3

[TTA] M	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	63	1250	2079	1945	1687
0,2	628	2527	2514	2417	2177
0,3	1399	2807	2629	2507	2223
0,5	2359	2840	2676	2530	2249
0,8	2663	2862	2732	2579	2289
1,0	2696	2811	2675	2507	2203

TABLA 15

% Extracción de Ionio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH y de la concentración de TTA en benceno, $F_o/F_a = 1/1$

$\left[\frac{\text{TTA}}{\text{M}} \right]$	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	2,68	30,85	73,36	67,52	61,66
0,2	25,98	90,09	93,33	87,33	77,48
0,3	51,53	91,48	94,32	90,43	80,14
0,5	86,66	92,22	96,34	93,98	87,65
0,8	97,07	98,30	98,36	96,50	88,96
1,0	95,94	97,52	97,97	93,45	85,40

TABLA 16

% Extracción de Ionio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH y de la concentración de TTA en benceno, $F_o/F_a = 1/2$

$\left[\frac{\text{TTA}}{\text{M}} \right]$	pH				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	4,90	40,21	66,78	66,39	65,12
0,2	51,54	90,47	95,32	94,42	90,56
0,3	72,20	94,92	97,60	96,38	93,02
0,5	92,95	96,97	98,50	98,38	95,20
0,8	93,51	98,37	99,30	98,87	97,05
1,0	95,85	98,87	99,51	99,30	96,34

TABLA 17

% Extracción de Iónio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH y de la concentración de TTA en benceno. $F_o/F_a = 1/3$

[TTA] M	pH					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	
0,1	2,33	43,67	72,66	67,90	61,55	
0,2	23,10	88,28	87,89	84,39	79,43	
0,3	51,48	98,08	91,90	87,52	80,10	
0,5	86,83	99,23	93,53	88,32	82,07	
0,8	98,02	100,00	95,50	90,03	83,50	
1,0	99,23	98,23	93,50	87,50	80,39	

6.6. Empleo de otros disolventes en la extracción de ionio

La selección del disolvente orgánico es un factor importante en las separaciones analíticas, y depende de la aplicación específica en cada caso. En la separación del ionio por extracción, no obstante ser el benceno el disolvente más ampliamente usado y haber dado excelentes resultados en los ensayos realizados en la presente memoria, se han utilizado otros disolventes con objeto de comprobar las ventajas que pueden ofrecer al benceno en la determinación de ionio.

En la utilización de xileno como disolvente se han realizado ensayos similares al caso del benceno. Soluciones de trazador de ^{230}Th con una actividad determinada y llevadas al pH conveniente tal como se indicó

en el caso del benceno, se extraen con soluciones de TTA en xileno de distintas concentraciones. Después de lavar el extracto orgánico y reextraer el ionio a la fase acuosa, se llevan a un volumen de 10 ml y se toman por triplicado muestras de 1 ml sobre vidrios de reloj. De los valores de la actividad en cada caso y comparando frente a un patrón de ^{230}Th se deducen los porcentajes de extracción. En las tablas 18, 19 y 20 se dan estos valores, así como en las figuras 6, 7 y 8 vienen representados como función del pH para distintas concentraciones de TTA.

Puede observarse que estas curvas no difieren fundamentalmente de las correspondientes al benceno. El ionio extraído en cada caso aumenta con el pH hasta un valor de éste de 1,5 para decrecer a más altos valores de aquél. Al aumentar la concentración de TTA aumenta el ionio extraído, existiendo también, como en el caso del benceno, la anomalía de la curva para un valor de la concentración de TTA de 1,0 M que se entrecruza con la contigua. Las curvas son de forma sigmoide. No parece que existan ventajas en la utilización de xileno como disolvente, salvo su elevado punto de ebullición, que lo hace más manejable y evita el peligro de inflamación.

Otro disolvente como el tetracloruro de carbono, las ventajas que ofrece es no ser inflamable y ser más denso que el agua. La extracción utilizando éste disolvente es similar a cuando se usa benceno.

TABLA 18

% Extracción de ionio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH y de la concentración de TTA en xileno, $F_0/F_a = 1/1$

(TTA) M	0,5	1,0	pH	1,5	2,0	2,5
0,1	1,03	1,44		54,30	61,29	54,71
0,2	1,91	4,57		73,66	90,30	87,34
0,3	2,21	13,00		92,35	92,10	89,10
0,5	2,72	53,01		94,88	93,60	92,12
0,8	8,05	56,90		97,20	96,70	93,60
1,0	10,42	80,43		96,09	95,98	92,90

TABLA 19

% Extracción de ionio utilizando trazador de ^{230}Th en función del pH para distintas concentraciones de TTA en xileno. $F_0/F_a = 1/2$

(TTA) M	0,5	1,0	pH	1,5	2,0	2,5
0,1	1,41	28,83		59,97	59,81	54,50
0,2	11,77	84,84		90,91	90,50	89,89
0,3	39,26	88,20		91,89	92,02	91,10
0,5	75,06	90,07		92,81	92,98	92,30
0,8	97,58	98,36		99,74	98,00	94,62
1,0	90,71	93,80		96,30	94,70	93,33

TABLA 20

% Extracción de ionio utilizando trazador de ^{230}Th y de la concentración de TTA en xileno. $F_0/F_a = 1/3$

$(\text{TTA})_M$	pH					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	
0,1	1,18	2,20	25,97	24,20	20,40	
0,2	5,64	72,10	82,96	80,52	80,13	
0,3	26,63	98,02	94,87	90,30	89,25	
0,5	71,40	92,38	95,50	94,13	92,05	
0,8	91,22	95,67	96,70	95,46	94,18	
1,0	94,14	97,60	97,49	93,30	92,01	

La utilización de metilisobutil cetona (hexona) como disolvente no ofrece ventaja alguna. Así como en el caso de la extracción de elementos, como el aluminio, para su determinación por fotometría de llama es muy útil debido a que enaltece la emisión y aumenta la sensibilidad, para la extracción de ionio no ofrece tal ventaja; al contrario, debido a ser un disolvente de los denominados activos, si existe algo de uranio como impureza en la fase acuosa se extrae uranio junto con torio, ya que el propio disolvente actúa como agente de extracción para el uranio, al mismo tiempo que la solubilidad del quelato de uranio se hace cinco veces superior que, por ejemplo, en benceno.

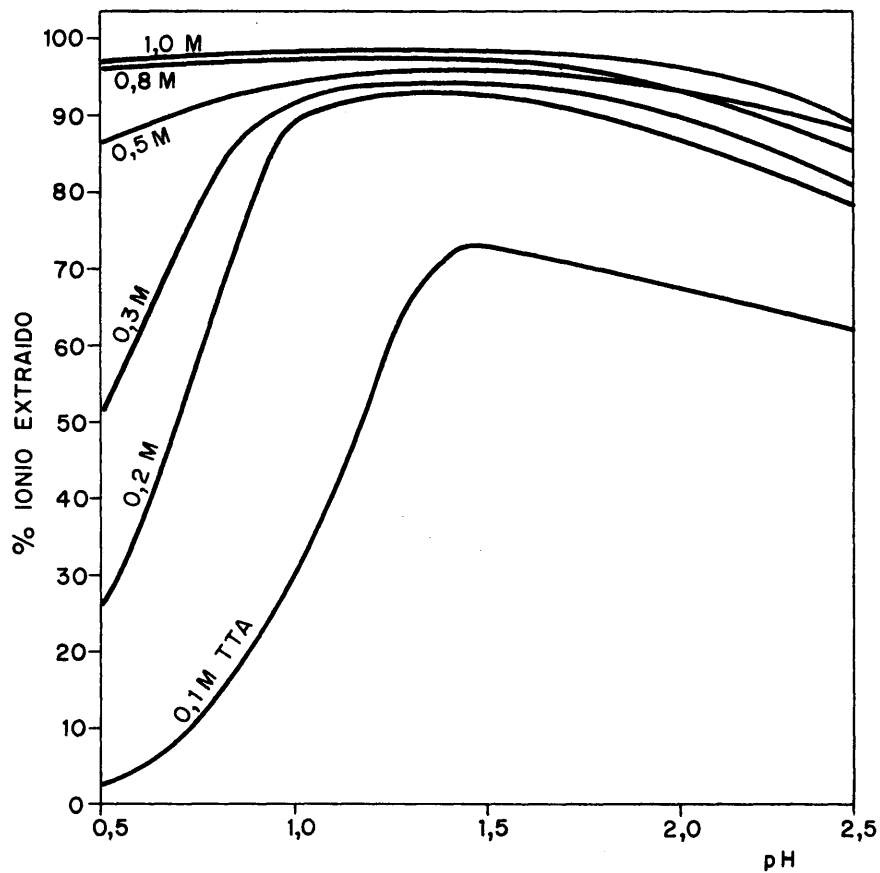


FIG. 3. — PORCENTAJE DE IONIO EXTRAIDO EN FUNCION DEL pH PARA DISTINTOS VALORES DE LA CONCENTRACION DE TTA EN BENCENO. RELACION DE FASES 1:1.

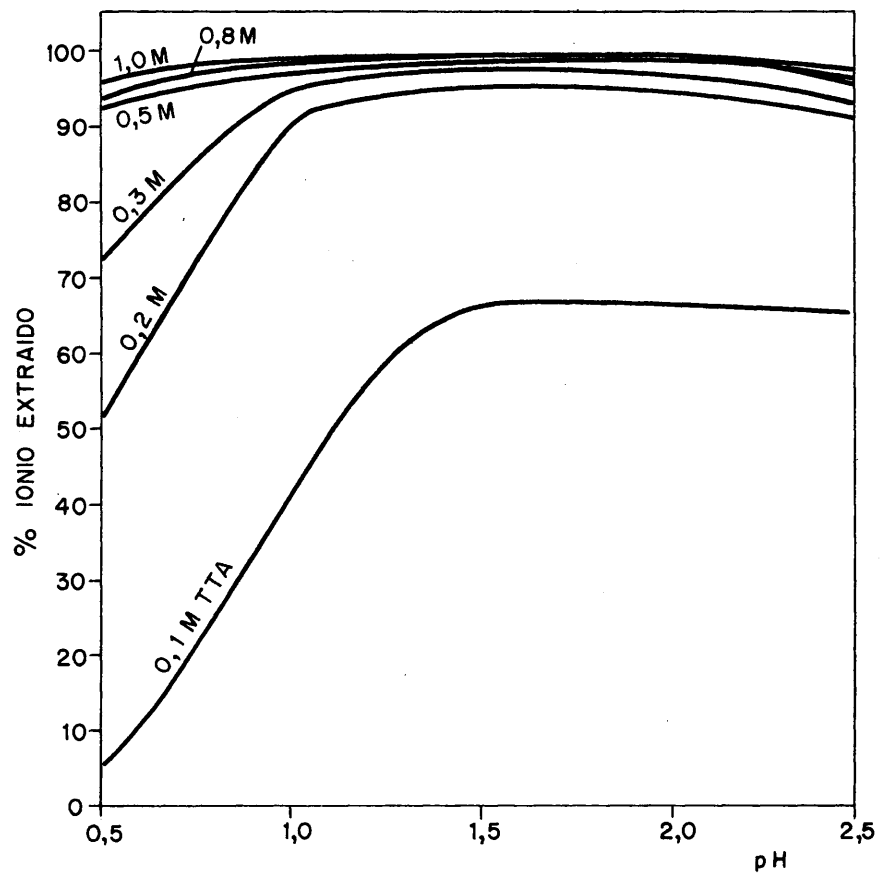


FIG. 4. — PORCENTAJE DE IONIO EXTRAIDO EN FUNCION DEL pH PARA DISTINTOS VALORES DE LA CONCENTRACION DE TTA EN BENCENO. RELACION DE FASES 1:2.

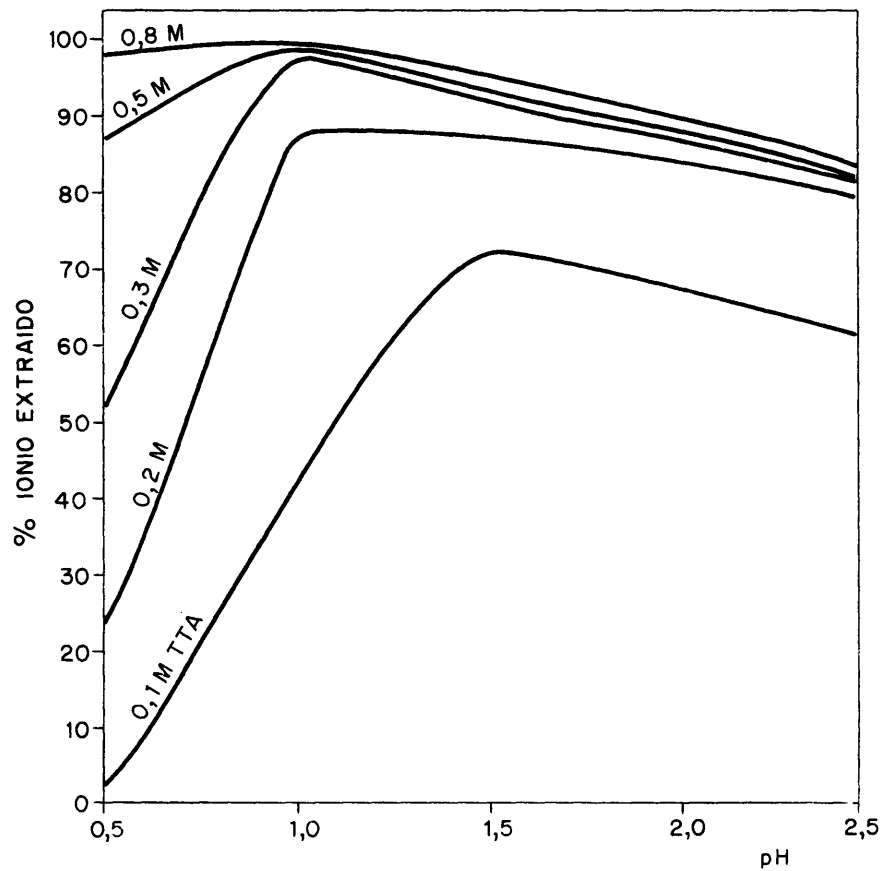


FIG. 5. — PORCENTAJE DE IONIO EXTRAIDO EN FUNCION DEL pH PARA DISTINTOS VALORES DE LA CONCENTRACION DE TTA EN BENCENO. RELACION DE FASES 1:3.

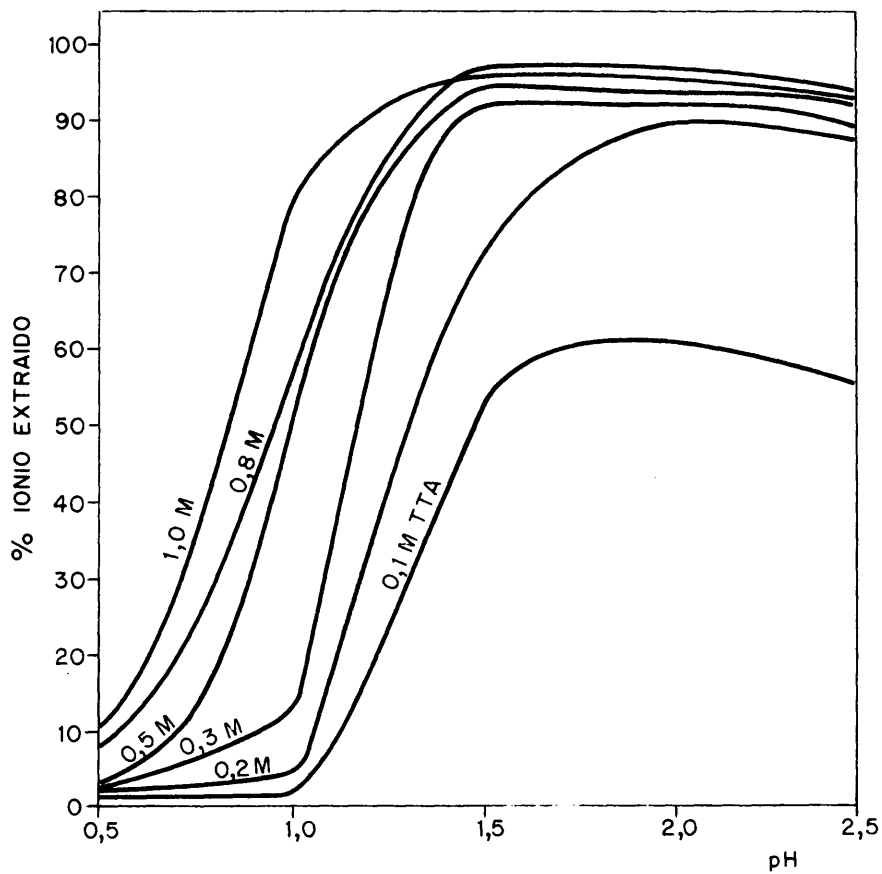


FIG. 6. — PORCENTAJE DE IONIO EXTRAIDO EN FUNCION DEL pH PARA DISTINTOS VALORES DE LA CONCENTRACION DE TTA EN XILENO. RELACION DE FASES 1:1.

6.7. Extracción del ionio en función del tiempo

Puesto que el equilibrio con respecto a la distribución del TTA es lento, es conveniente establecer el tiempo mínimo de contacto para alcanzar este equilibrio y obtener el máximo valor para la extracción de ionio. Para comprobar éste punto se han realizado unos ensayos utilizando una cantidad conocida de trazador de ^{230}Th en las condiciones óptimas de extracción deducidas de las curvas anteriores es decir, pH de 1,5 y concentración de TTA 0,5 M en benceno, variando el tiempo de extracción entre 5 y 30 minutos. Se mide la actividad de las soluciones finales, una vez evaporadas en vidrios de reloj, y por comparación con la actividad del patrón de ^{230}Th , preparado al mismo tiempo, se deduce el porcentaje de extracción para cada tiempo ensayado. En la tabla 21 se dan estos valores para las tres relaciones de fases.

TABLA 21

Porcentaje de extracción de ionio en función del tiempo para las distintas relaciones de fases

F _o /F _a	Tiempo (minutos)					
	5	10	15	20	25	30
1/1	93,38	99,55	98,99	98,19	98,50	97,13
1/2	98,08	98,32	98,22	98,35	98,43	94,91
1/3	100,6	98,88	98,81	98,87	103,32	100,68
1/3*	89,83	95,79	95,05	95,61	95,68	97,20

* Se utilizaron embudos de 250 ml para estas determinaciones.

En la figura 9 se han representado estos valores, en la que se observa que el equilibrio se alcanza a partir de los 15 minutos. Para los ensayos se ha elegido un tiempo standard de 20 minutos para tener la seguridad completa de haber alcanzado el equilibrio.

6.8. Extracción del ionio en dos contactos

Aún cuando es aceptable el valor del porcentaje de extracción de ionio en un solo contacto de las dos fases, semejante ó superior al que aparece en la bibliografía, se ha ensayado la extracción en dos contactos pero disminuyendo el volumen de la fase orgánica a la mitad, es decir, del volumen de 20 ml en fase orgánica utilizado en la extracción se toma la mitad, 10 ml y se realiza la extracción, durante 20 minutos. Una vez extraído, y dejado separar las dos fases, se separa la fase acuosa, se pasa a otro embudo, añadiéndole los 10 ml restantes de fase orgánica y se realiza una segunda extracción de 20 minutos. Se reúnen las dos fases orgánicas y se realizan los lavados y la reextracción como se ha indicado anteriormente. En la tabla 22 se dan los resultados obtenidos para volúmenes de fases acuosas de 20 y 40 ml.

Puede observarse que en la segunda extracción se recupera alrededor del 1% cuando se utiliza un volumen de fase acuosa de 20 ml, alcanzándose un valor total para la extracción del 100% al cabo de los 20 minutos ensayados. En el caso de utilizar un volumen de 40 ml para la fase acuosa se recupera un 2% aproximadamente obteniéndose un valor total de

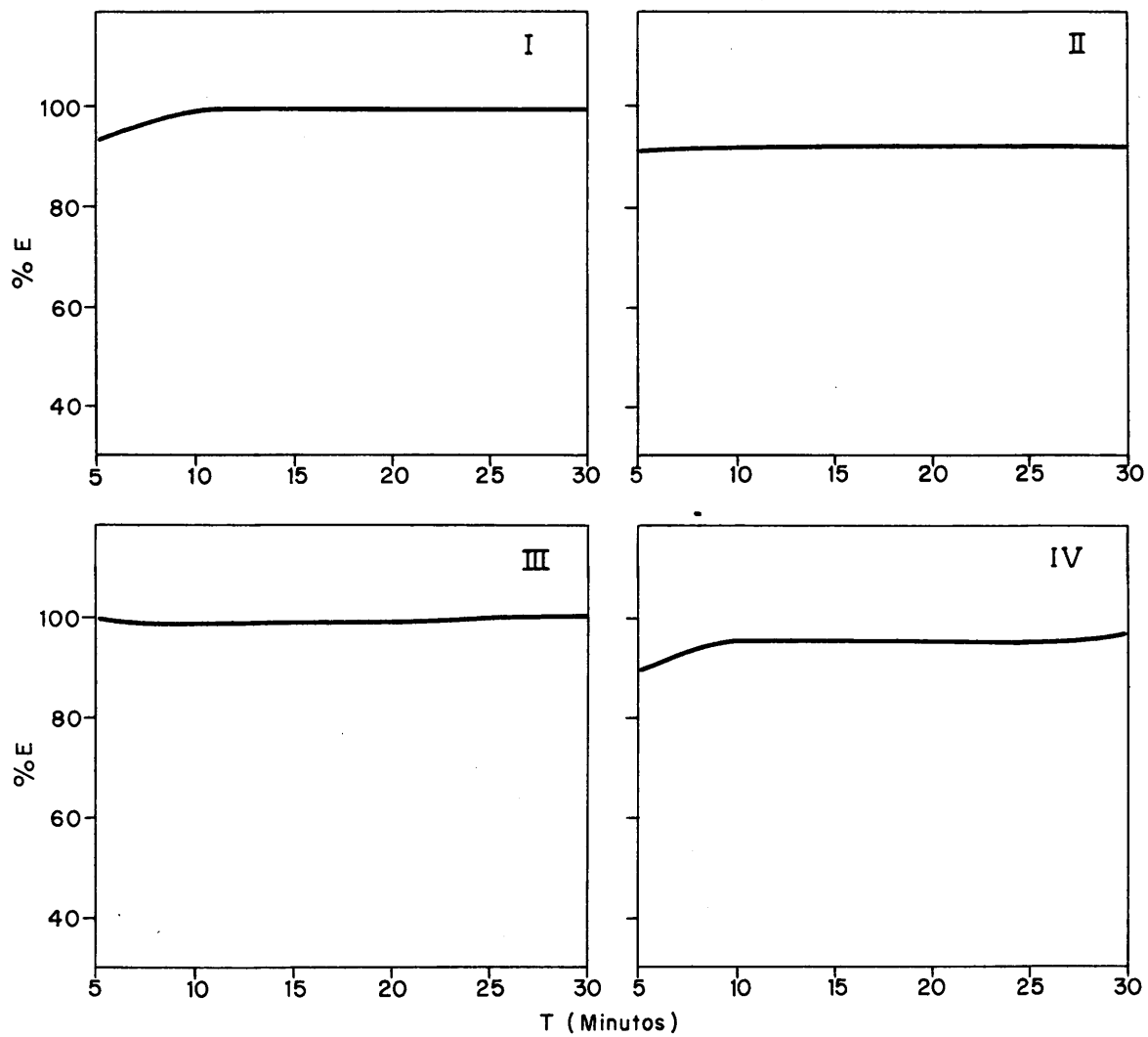


FIG. 9. — EXTRACCION DE IONIO $pH=1,5$ Y $[TTA]=0,5$ M, EN FUNCION DEL TIEMPO. I— $F_o/F_a = 1:1$; II— $F_o/F_a = 1:2$; III— $F_o/F_a = 1:3$; IV— $F_o/F_a = 1:3$ (EMBUDOS DE SEPARACION DE 250 ml).

la extracción también próximo al 100%. Es indudable que el fraccionamiento de la fase orgánica en dos porciones iguales y realizando en cada una de ellas la extracción del ionio de la fase acuosa se obtienen unos resultados muy satisfactorios para la extracción, agotando la fase acuosa de ionio y obteniéndose extracciones cuantitativas. En los análisis de minerales de uranio ensayados se ha seguido en todo momento esta extracción dando resultados muy satisfactorios.

TABLA 22

Porcentaje de extracción de ionio en cada una de las dos extracciones para pH 1,5 $[TTA] = 0,5 M$, en función del tiempo

Volumen de la Fase acuosa	Tiempo (minutos)			
	5	10	15	20
Fa = 20 ml				
1ª Extracción	94,44	97,75	99,06	99,30
2ª Extracción	1,13	1,21	1,07	0,75
Total	95,57	98,96	100,13	100,05
Fa = 40 ml				
1ª Extracción	98,42	98,19	97,23	98,10
2ª Extracción	1,83	2,13	2,28	1,58
Total	100,25	100,32	99,51	99,68

6.9. Eliminación de interferencias en la precipitación y extracción del ionio

Las interferencias que se pueden presentar en la determinación de ionio por recuento de la actividad alfa de la solución final pueden ser debidas bien a elementos que por ser ellos mismos emisores alfa, su actividad es contada al mismo tiempo que la del ionio, cometiendo errores por exceso, bien a elementos que, debido a la gran cantidad existente en los minerales pueden, si son extraídos juntamente con el ionio, formar un depósito en la plancheta preparada para el recuento de la actividad, produciendo errores por defecto a causa de la autoabsorción. Unos y otros es preciso eliminarlos en las etapas de precipitación y extracción. Consideración especial merecen los propios isótopos de torio que acompañarán siempre al ionio en todas las etapas de separación; la eliminación de los errores causados por éstos, se da en el capítulo dedicado a medidas de la actividad.

En los espectros α de soluciones de ionio obtenidas por ataque de mineral se observa que éste radioisótopo aparece limpio de elementos contaminantes, separados y eliminados por tanto en las etapas de precipitación y extracción; sólo aparecen como interferencias el ^{227}Th y sus descendientes. En efecto, elementos como uranio, plutonio y polonio se eliminan en la precipitación manteniéndolos al estado hexavalente como fluoruros solubles. El portador de lantano, así como radio, americio y curio se eliminan en la extracción permaneciendo en la fase acuosa.

Por otra parte se han realizado ensayos para comprobar en que grado puede influir el protactinio como interferencia. Para estos ensayos se ha utilizado el isótopo ^{233}Pa , emisor β , γ de 27 días de periodo de semidesintegración proporcionado por la Sección de Radioquímica de la JEN. Las medidas de actividad se han realizado utilizando la radiación γ , en un contador de centelleo Philips con cristal de I Na (Tl) tipo pozo.

Para la precipitación, a tres tubos de centrifuga conteniendo 30 ml de ácido nítrico 2N se añade una cantidad de ^{233}Pa equivalente a 3.3×10^6 cpm; después de agitar la solución se añade portador de lantano y se precipita con ácido fluorhídrico concentrado. Una vez lavado el precipitado, se disuelve y vuelve a precipitar. Del líquido sobrenadante procedente de las dos precipitaciones así como de los líquidos de lavado y del último precipitado disuelto se toman alícuotas, midiendo la actividad γ en el contador. El 94,12 % de la actividad se encuentra en el precipitado disuelto, y sólo un 3,43 % en el primer líquido sobrenadante.

Cuando se utiliza lantano como portador y ácido fluorhídrico como agente precipitante, según el orden en que se añadan los reactivos la coprecipitación será mayor ó menor (68); así cuando sobre el lantano se añade el ácido fluorhídrico la coprecipitación de Pa debe ser del orden de 70-98, mientras que añadiendo el portador en último lugar la coprecipitación es del 1 %. Teniendo en cuenta esto, se realizaron en-

sayos en este sentido obteniendo un valor para la coprecipitación de Pa equivalente al 85,6% de la actividad añadida, cuando sobre la solución con ácido fluorhídrico se añade el portador de lantano. Como puede apreciarse, comparando con el orden inverso indicado en los ensayos anteriores, es parecido el valor de la coprecipitación de Pa, y no parece influir mucho el orden de los reactivos.

En el estudio de la extracción de Pa se han realizado dos ensayos sobre tres muestras cada uno, consistente en agua destilada a las que se añade una cantidad de trazador ^{233}Pa equivalente a $2,09 \times 10^5$ cpm (A) y $3,8 \times 10^5$ cpm (B) respectivamente. Estas soluciones después de ajustados a pH 1,5 se extraen con una solución de TTA 0,5 en benceno. Después de lavar los extractos orgánicos con ácido nítrico 0,2 N, se reextrae con 20 y 10 ml de ácido nítrico 2N. De las distintas etapas de la extracción se toman alícuotas sobre viales de plástico y se mide su actividad γ , haciendo las medidas por triplicado. En la tabla 23 se dan los valores en % de actividad para cada etapa de la extracción, que son medias de tres muestras contadas tres veces cada una.

Puede observarse que la masa de actividad se encuentra en la fase orgánica agotada, y que en el líquido procedente de la reextracción que es el más interesante, la actividad es relativamente baja.

Cuando se realiza la precipitación seguida de la extracción en las mismas condiciones antes dichas los resultados obtenidos no varían mucho de los anteriores. Así, se han preparado 6 muestras consistentes

en agua destilada a las que se añade trazador de ^{233}Pa en cantidades equivalentes a $1,3 \times 10^6$ cpm (C) a las 3 primeras y $2,39 \times 10^6$ cpm (D) a las tres restantes. Puesta la solución en un medio ácido nítrico 2N, se añade portador de La y precipita con ácido fluorhídrico. Después de lavar el precipitado se redisuelve y vuelve a precipitar con FH. Una vez disuelto el precipitado con la mezcla de ácidos $\text{NO}_3\text{H} - \text{ClO}_4\text{H}$ se lleva a volumen conveniente, ajusta el pH a 1,5 y extrae con TTA 0,5 M en benceno. Muestras tomadas de los distintos pasos de la precipitación y extracción se introducen en viales de plástico y se mide su actividad γ en un contador de centelleo. Los resultados obtenidos expresados en % de la actividad original puesta se dan en la tabla 24.

TABLA 23

^{233}Pa presente en cada una de las etapas de la extracción

E T A P A	^{233}Pa encontrado, %	
	A	B
Fase acuosa agotada	8,88	10,00
1º Lavado	0,76	0,92
2º Lavado	0,51	0,95
3º Lavado	0,25	0,52
Reextracción	6,54	3,95
Fase orgánica agotada	83,06	83,64

TABLA 24

^{233}Pa presente en cada una de las etapas de la precipitación y extracción

E T A P A S	^{233}Pa encontrado, %	
	C	D
Sobrenadante 1ª precipitación	1,28	11,0
1º Lavado	0,12	0,22
2º Lavado	0,13	0,17
Sobrenadante 2ª precipitación	1,04	2,92
Fase acuosa agotada	0,5	0,77
1º Lavado	1,12	1,10
2º Lavado	0,47	0,90
3º Lavado	—	0,90
1º Reextracción	6,45	17,49
2º Reextracción	1,65	2,77
Fase orgánica agotada	86,05	61,74

Sin embargo, los resultados son distintos a los anteriores y se acercan más a los referidos en la bibliografía, cuando se determina Pa en presencia de mineral, es decir, en las condiciones normales de trabajo. En efecto, se han preparado 6 muestras de mineral patrón de uranio OIEA-1 a tres de las cuales se ha añadido trazador de ^{233}Pa en una cantidad equivalente a $2,7 \times 10^6$ cpm. Después de realizar las separaciones usuales, se ha medido, en alícuotas de las soluciones finales, por triplicado, su actividad γ , y después de restar de las muestras que contienen trazador, la

actividad natural de las muestras sin trazador, se obtienen los resultados dados en la tabla 25, expresados como % de actividad en cada caso.

TABLA 25

^{233}Pa presente en cada una de las etapas de la precipitación y extracción de ionio en el mineral OIEA-1

E T A P A	^{233}Pa encontrado %
Precipitación	86,7
Fase acuosa agotada	0,13
1º Lavado	0,06
2º Lavado	0,02
3º Lavado	0,03
1ª Reextracción	0,57
2ª Reextracción	0,26
Fase orgánica agotada	12,28

A menos que esté complejado, por ejemplo por fluoruro (69), sulfato u oxalato, el protactinio tienen una gran tendencia a hidrolizarse formando compuestos insolubles ó polimerizarse como coloide (70). En la etapa de precipitación, el protactinio no debe ser coprecipitado por el F_3La y debe permanecer en solución como fluoruro complejo. Sin embargo, en el medio en que se trabaja, ácido nítrico, el protactinio es poco es-

table y tiene una gran tendencia a hidrolizarse, siendo arrastrado, por adsorción, junto con el precipitado de F_3 . La lo que puede explicar que en los líquidos analizados procedentes de esta etapa se encuentre poco proctactinio. Cuando se disuelve el precipitado para proceder a la extracción el proctactinio permanece como compuesto hidrolizado, pues el proceso es irreversible y no se logra ponerlo en solución ni por calentamiento ni por aumento de la acidez. Las condiciones de extracción no son las más adecuadas, ya que el Pa se extrae de soluciones de $pH < 0$; no obstante, quizás debido a no encontrarse en forma iónica, es decir, en verdadera solución, el comportamiento es diferente y puede justificarse que se extraiga en estas condiciones la mayor parte. Por otra parte, en la etapa de reextracción el Pa queda en la fase orgánica agotada, pasando muy poca actividad al líquido final cuya actividad habrá que medir.

En todos estos ensayos se ha utilizado una cantidad en Pa muy superior a la que pudiera presentarse en la práctica en el caso de determinación de ionio en minerales. De existir en un mineral, la cantidad de Pa es prácticamente no detectable y por tanto no debe influir en la determinación final de ionio. Así se comprueba, como se ha dicho anteriormente, en los espectros realizados sobre muestras obtenidas a partir de minerales en los que aparecen los picos correspondientes al ionio y ^{227}Th y descendientes. De los isótopos de Pa el único emisor que puede interferir es el ^{231}Pa , que es producto de la desintegración del ^{235}U , pero éste se encuentra en una proporción de 0,72 % con respecto al ^{238}U , de forma que la cantidad de ^{231}Pa que puede existir en un mineral, sobre todo de los que se han analizado, es muy baja no existiendo prácticamente como interferencia.

El comportamiento del ^{233}Pa en los ensayos realizados empleando mineral es el normal, Así se observa que la masa principal de la actividad se elimina en la etapa de precipitación como fluoruro soluble; la actividad que pasa a la fase orgánica en la extracción permanece en ella, al reextraer con ácido nítrico 2N para efectuar las medidas finales en las planchetas.

En cuanto al Fe, ensayos encaminados a estudiar el comportamiento de éste elemento en las dos etapas de separación y purificación del ionio, demuestran que es eliminado en la precipitación, quedando como fluoruro complejo soluble en el líquido sobrenadante. En efecto, muestras preparadas conteniendo 10, 20, 50 y 100 mgr de hierro, se precipitan con ácido fluorhídrico, y en el precipitado, una vez disuelto, se realiza la extracción tal como se ha dicho anteriormente. Los líquidos sobrenadantes de la precipitación, así como las aguas de lavado y los líquidos procedentes de la reextracción final se han analizado para determinar hierro colorimétricamente.

Los resultados obtenidos indican que más del 95 % del Fe permanece en los líquidos sobrenadantes de la primera precipitación con ácido fluorhídrico. Algo de éste elemento que puede quedar retenido por adsorción en el precipitado, es eliminado en los lavados y segunda precipitación que se realiza, habiéndose detectado Fe en cantidad de microgramos en los líquidos procedentes de la reextracción con ácido nítrico 2N; en ningún caso el valor detectado supera los 50 μg de Fe; cabe esperar, pues, que en el caso de determinación de ionio en minerales, el hierro no

constituye un elemento perturbador, ya que es eliminado totalmente en las etapas de purificación.

7. ANALISIS ESTADISTICO E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EN LA EXTRACCION DE IONIO CON TTA.

7.1. Análisis de la varianza en los ensayos factoriales. Interpretacion de los resultados

La interpretación de los resultados tomando como base los datos obtenidos utilizando el diseño factorial para el estudio de la extracción de ionio con TTA, requiere el estudio del análisis de la varianza de dichos datos, con objeto de, a partir de éste análisis, deducir en qué grado influye cada variable de las estudiadas en la extracción, así como las interacciones entre dichas variables tomadas de dos en dos, y la interacción de 2º orden (71). Para ello a partir de la tabla 26, tabla general que incluye los valores experimentales obtenidos para los distintos niveles de las variables (tablas 15-17), se han confeccionado las tablas parciales correspondientes a los distintos pares posibles de variables:

Relación de fases-concentración de TTA (tabla 27)

Relación de fases-pH (tabla 28)

pH-concentración de TTA (tabla 29)

También se incluyen en esta tabla los valores de los cuadrados correspondientes a los datos experimentales y que van situados debajo del propio valor

A partir de las tablas parciales, el cálculo de las sumas de cuadros debidas a cada variable se han calculado del modo siguiente (72)

TABLA 26

Valores experimentales obtenidos para los distintos niveles de las variables. Tabla General

RELACION Fo/Fa(A)	CONCENTRACION TTA (B)	pH SOLUCION ACUOSA (C)				
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
1/1	0,1	2,68	30,85	73,36	67,52	61,66
		7,18	951,72	5381,69	4558,95	3801,96
	0,2	25,98	90,09	93,33	87,33	77,48
		674,96	8116,21	8710,49	7626,53	6003,15
	0,3	51,53	91,48	94,32	90,43	80,14
		2655,34	8368,59	8696,26	8177,26	6422,42
	0,5	86,66	92,22	96,34	93,98	87,65
7509,96		8504,53	9281,40	8832,24	7682,52	
0,8	97,07	98,30	98,36	96,50	88,96	
	9422,58	9662,89	9674,69	9312,25	7913,88	
1,0	95,94	97,52	97,97	93,45	85,40	
	9204,48	9510,15	9598,12	8732,90	7293,16	
=====						
1/2	0,1	4,90	40,21	66,78	66,39	65,12
		24,01	1616,84	4459,57	4407,63	4240,61
	0,2	51,54	90,47	95,32	94,42	90,56
		2656,87	8184,82	9085,90	8915,14	8201,11
	0,3	72,20	94,92	97,60	96,38	93,02
		5212,84	9009,81	9525,76	9289,10	8652,72

.../

TABLA 26 (Continuación)

RELACION Fo/Fa(A)	CONCENTRACION TTA (B)	pH SOLUCION ACUOSA (C)				
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
	0,5	92,95	96,97	98,50	98,38	95,20
		8639,70	9403,18	9702,25	9678,62	9063,04
	0,8	93,51	98,37	99,30	98,87	97,05
		8744,12	9676,66	9860,49	9775,28	9418,70
	1,0	95,85	98,87	99,51	99,30	96,34
		9187,22	9775,28	9902,24	9860,49	9281,40
1/3	0,1	2,33	43,67	72,66	67,90	61,55
		5,43	1907,07	5279,48	4610,41	3788,40
	0,2	23,10	88,28	87,89	84,39	79,43
		533,61	7793,36	7724,65	7121,67	6309,12
	0,3	51,48	98,08	91,90	87,52	81,10
		2650,19	9619,69	8445,61	7659,75	6577,21
	0,5	86,83	99,23	93,53	88,32	82,07
		7539,45	9846,59	8747,86	7800,42	6735,48
	0,8	98,02	100,00	85,50	90,03	83,50
		9607,92	10000,00	9120,25	8105,40	6972,25
1,0	99,23	98,23	93,50	87,50	80,39	
	9846,59	9649,13	8742,25	7656,25	6462,55	

TABLA 27

Datos reducidos correspondientes a relación de fases-concentración de TTA

Fo/Fa (A)	C O N C E N T R A C I O N TTA (B)							TOTALES
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0	TOTALES	
1/1	236.07	374.21	407.90	456.85	479.19	470.28	2424.50	
	55.729.04	140.033.12	166.382.41	208.711.92	229.623.06	221.163.28	1.021.642.83	
1/2	243.40	422.31	454.12	482.00	487.10	489.87	2578.80	
	59.243.56	178.345.74	206.244.97	232.324.00	237.266.41	239.972.62	1.153.377.30	
1/3	248.11	326.09	410.08	449.98	467.05	458.85	2397.16	
	61.558.57	131.834.35	168.165.61	202.482.00	218.135.70	210.543.32	992.719.55	
TOTALES	727.58	1159.61	1272.10	1388.83	1433.34	1419.00	7400.46	
	176.531.17	450.231.21	540.772.99	643.517.92	685.025.17	671.679.22	54.766.808.21	

TABLA 28

Datos reducidos correspondientes a relaciones Fases-pH

F ₀ /F _a (A)	pH SOLUCION ACUOSA (C)						TOTALES
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	TOTALES	
1/1	359.86 129.499.22	500.46 250.460.21	553.68 306.561.54	529.21 280.063.22	481.29 231.640.06	2424.50 1.198.224.25	
1/2	410.95 168.879.90	519.81 270.202.44	557.01 310.260.14	553.74 306.627.99	537.74 288.680.54	2578.80 1.344.651.01	
1/3	360.99 130.313.78	527.49 278.245.70	534.98 286.203.60	505.66 255.692.03	468.04 219.061.44	2397.16 1.169.516.55	
TOTALES	1131.80 428.692.90	1547.76 798.908.35	1645.67 903.025.28	1588.61 842.383.24	1486.62 739.382.04	7400.46 54.766.808.21	

TABLA 29

Datos reducidos correspondientes a concentración de TTA-pH

CONCENTRACION TTA (B)	pH S O L U C I O N A C U O S A (C)						TOTALES
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	TOTALES	
0,1	9,91	114,73	212,80	201,81	188,33	727,58	
	98,21	13162,97	45283,84	40727,28	35468,19	134740,49	
0,2	100,62	268,84	276,84	266,14	247,47	1159,61	
	10124,38	72274,95	76474,37	70830,50	61241,40	290945,60	
0,3	175,21	284,48	283,82	274,33	254,26	1272,10	
	30698,54	80928,87	80553,79	75256,95	64648,15	332086,30	
0,5	266,44	288,42	288,37	280,68	264,92	1388,83	
	70990,27	83186,10	83157,26	78781,26	70182,61	386297,50	
0,8	288,60	296,67	293,16	285,40	269,51	1433,34	
	83289,96	88013,09	85942,79	81453,16	72635,64	411334,64	
1,0	291,02	294,62	290,98	280,25	262,13	1419,00	
	84692,64	86800,94	84669,36	78540,06	68712,14	403415,14	
TOTALES	1131,80	1547,76	1645,67	1588,61	1486,62	7400,46	
	279894,00	424366,92	456081,41	425589,21	372888,13	54766808,21	

$$S = \frac{\sum_{1}^N \left(\sum_{1}^K X \right)^2}{Kn} - \frac{\left[\sum_{1}^N \sum_{1}^K X \right]^2}{NKn}$$

donde,

N, representa el número de términos de cada columna

K, el número de términos de cada fila

n, el número de sumandos que incluye cada término de la tabla parcial

X, cada uno de los términos de dicha tabla

La suma de cuadrados I, debida a la interacción entre las dos variables de cada tabla parcial, se calcula restando a la suma total de cuadrados de la tabla

$$S_T = \frac{\sum_{1}^N \sum_{1}^K X^2}{n} - \frac{\left[\sum_{1}^N \sum_{1}^K X \right]^2}{NKn}$$

las sumas debidas a cada una de las variables, es decir,

$$I = S_T - (S_1 + S_2)$$

donde S_1 y S_2 representan las sumas de cuadrados debidas a cada una de las dos variables de cada tabla parcial.

En las tablas parciales 27, 28 y 29, cada término corresponde a la suma $\sum_{1}^n x$, donde x representa los valores de la tabla general. Además de éstos valores de $\sum_{1}^n x$, se incluyen en estas tablas los de $\left(\sum_{1}^n x \right)^2$ que

figuran debajo de los anteriores, así como los $\sum_I^N x$ y $\sum_I^K X$ respectivamente en la columna y en la fila de totales, figurando debajo de éstos últimos los valores $\sum_1^N (\sum_1^n x)^2$ y $\sum_1^K (\sum_1^n x)^2$ necesarios para el cálculo de las sumas totales de cuadrados y para el cálculo de las sumas de cuadrados debidas a las interacciones.

A partir de la tabla 27, la suma de cuadrados debida a la relación de fases A, se ha calculado como sigue, teniendo en cuenta que en este caso es $K = 6$, $N = 3$ y $n = 5$:

$$A = \frac{\sum_1^3 (\sum_1^6 x)^2}{5 \times 6} - \frac{\left[\sum_1^3 \sum_1^6 x \right]^2}{3 \times 6 \times 5} = 639,43$$

De la misma tabla se deduce el valor de la suma de cuadrados B, debida a la concentración de TTA

$$B = \frac{\sum_1^6 (\sum_1^3 x)^2}{3 \times 5} - \frac{\left[\sum_1^6 \sum_1^3 x \right]^2}{3 \times 5 \times 6} = 24.091, 89$$

La interacción I_{A-B} entre la relación de fases y la concentración de TTA,

$$I_{A-B} = S_T - (A+B) = 296,52$$

De la tabla parcial 28, se obtienen los valores de la suma de cuadrados debida a la relación de fases A, y la suma de cuadrados debida al pH, C

$$A = \frac{\sum_1^3 \left(\sum_1^5 X \right)^2}{5 \times 6} - \frac{\left[\sum_1^3 \sum_1^5 X \right]^2}{5 \times 6 \times 3} = 639,43$$

$$C = \frac{\sum_1^5 \left(\sum_1^3 X \right)^2}{3 \times 6} - \frac{\left[\sum_1^5 \sum_1^3 X \right]^2}{5 \times 3 \times 6} = 9.173,31$$

La suma de cuadrados debida a la interacción entre la relación de fases y el pH da

$$I_{A-C} = S_T - (A+C) = 399,13$$

Del mismo modo, de la tabla 29 se deducen las sumas de cuadrados B y C, debida a la concentración de TTA y pH

$$B = \frac{\sum_1^6 \left(\sum_1^5 X \right)^2}{5 \times 3} - \frac{\left[\sum_1^6 \sum_1^5 X \right]^2}{5 \times 3 \times 6} = 24.091,89$$

$$C = \frac{\sum_1^5 \left(\sum_1^6 X \right)^2}{6 \times 3} - \frac{\left[\sum_1^5 \sum_1^6 X \right]^2}{5 \times 6 \times 3} = 9.173,31$$

La suma de cuadrados debida a la interacción B-C entre concentración de TTA y pH da

$$I_{B-C} = S_T - (B+C) = 11.154,60$$

La interacción I_{A-B-C} de 2º orden entre relación de fases, concentración de TTA y pH se calcula restando de la suma total de cuadrados de la tabla general (Tabla 26), las sumas de cuadrados debidas a cada una de las variables y las sumas de cuadrados debidas a las interacciones de 1º orden:

$$I_{A-B-C} = \frac{\sum_1^{18} \sum_1^5 X^2}{1} - \frac{\left[\sum_1^{18} \sum_1^5 X \right]^2}{18 \times 5} - (A+B+C) - (AB+AC+BC) = 522,75$$

Los resultados del análisis de la varianza se incluyen en la tabla 30 en la que figura además los grados de libertad correspondiente a cada variable, los cuadrados medios, el valor de F y la significación del mismo. Se han incluido en el error las sumas de cuadrados A, I_{A-B} , I_{A-C} , I_{A-B-C} . La interacción I_{B-C} tiene un valor elevado y de la representación gráfica de la figura 3 se deduce que en efecto existe una interacción real entre las variables concentración de TTA y pH, por cuya razón no ha sido incluida en el error. Lo mismo cabe decir de las variables, concentración de TTA y pH separadamente.

La razón de cada cuadrado medio al cuadrado medio del error es el valor del factor F, cuya significación se deduce de las tablas que dan los valores de la distribución F para probabilidades de 0,05 y 0,01 (73).

La tabla 30 nos muestra que dentro de los niveles ensayados, la mayor influencia en la variación de los resultados se debe a la concentración de TTA y al pH. Para la relación de fases, el valor máximo teó

TABLA 30

Análisis de la varianza en la extracción de ionió por TTA

ORIGEN DE LA VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	F	SIGNIFICACION
Relación de Fases (A)	639,43	2	319,71	10,33	Probabilidad < 0,01
Concentración de TTA (B)	24091,89	5	4818,38	155,63	Probabilidad < 0,01
pH (C)	9173,31	4	2293,33	74,06	Probabilidad < 0,01
Interacción A - B	296,52	10	29,65	1	Nula
Interacción A - C	399,13	8	49,89	1,32	Nula
Interacción B - C	11154,60	20	557,73	18,01	Probabilidad < 0,01
Interacción A - B - C	522,75	40	13,07	< 1	Nula
TOTAL	46277,63	89			
Interacción combinada	1857,83	60	30,96		
(Error)					

rico de F, con probabilidad del 0,01 hallado en las tablas es de 5,06; como el valor experimental calculado es de 10,33, parece esto indicar la existencia de una significación muy pequeña para esta variable.

En cuanto a las interacciones, la única con significación real es la debida a las variables, concentración de TTA-pH. Esto se confirma por la representación de la figura 3, en la que el tanto por ciento de extracción E, viene dado en función del pH para distintas concentraciones, n, de TTA en benceno en la fase orgánica, en la que se aprecia que un mismo incremento en la concentración de TTA influye de modo distinto sobre la extracción, según sea el valor del pH. En general, se observa que esta influencia, que es pequeña para valores bajos de pH, se hace mayor para valores medios y vuelve a decrecer para valores altos. El efecto del incremento de pH es, en cierto modo, análogo al señalado para el TTA.

Le sigue en importancia la interacción entre la relación de fases y el pH, aunque con significación nula. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que en éste caso solamente se analizaron los datos para $\text{pH} \leq 1,5$. Para valores mayores de pH la interacción toma mayor significación real, aunque débil, según puede apreciarse en las figuras 10, 11 y 12.

7.2. Determinación de la ecuación general que liga las variables E, pH y concentración de TTA para valores del pH comprendidos entre 0,5 y 1,5

Es obvio que interesa elegir unas condiciones de extracción para las cuales las interacciones entre las variables sean lo más pequeñas posibles, con objeto de evitar diferencias en la extracción debidas a li

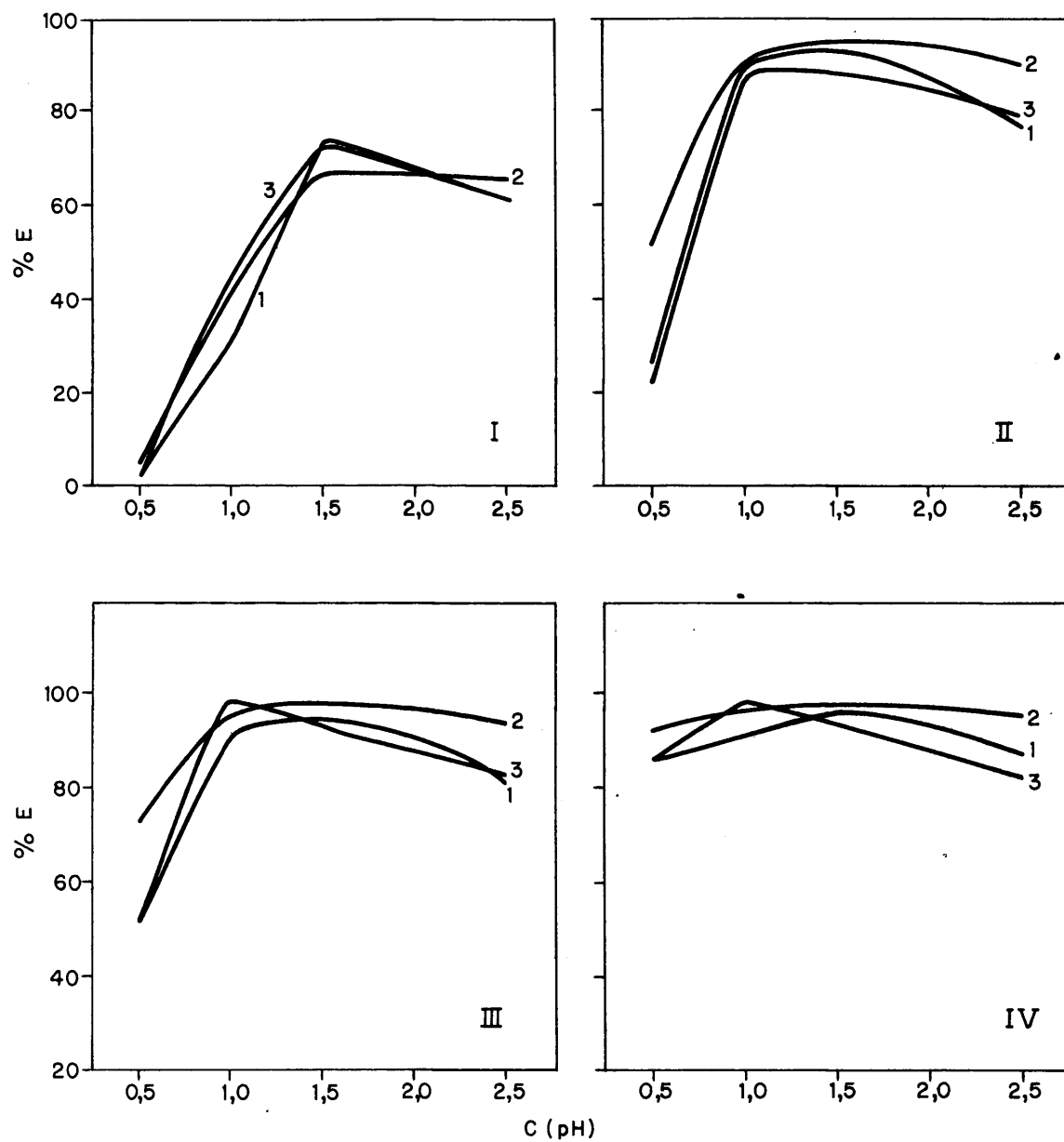


FIG. 10.- INFLUENCIA DE LA INTERACCION DE PRIMER ORDEN, RELACION DE FASES -pH (A-C) EN LA EXTRACCION DE IONICO CON TTA. I-[TTA]=0,1M; II-[TTA]=0,2 M; III-[TTA]=0,3 M; IV-[TTA]=0,5M; 1, Fo/Fa = 1:1; 2, Fo/Fa = 1:2; 3, Fo/Fa = 1:3.

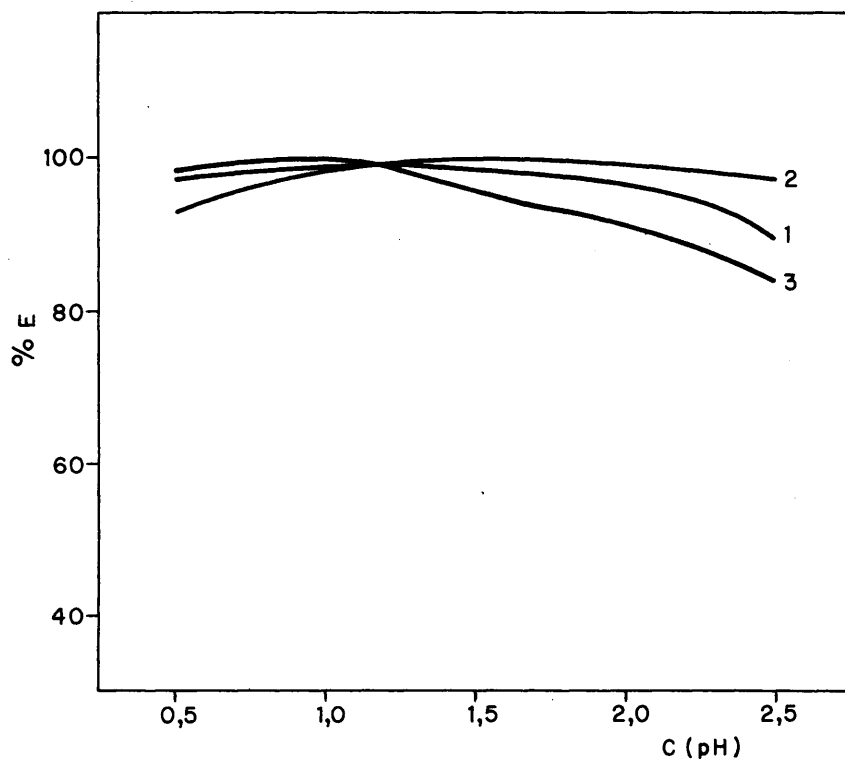


FIG. 11.— INFLUENCIA DE LA INTERACCION DE PRIMER ORDEN, RELACION DE FASES-
pH (A-C) EN LA EXTRACCION DE IONIO CON TTA. [TTA]=0,8 M. 1, $F_o/F_a = 1:1$;
2, $F_o/F_a = 1:2$; 3, $F_o/F_a = 1:3$.

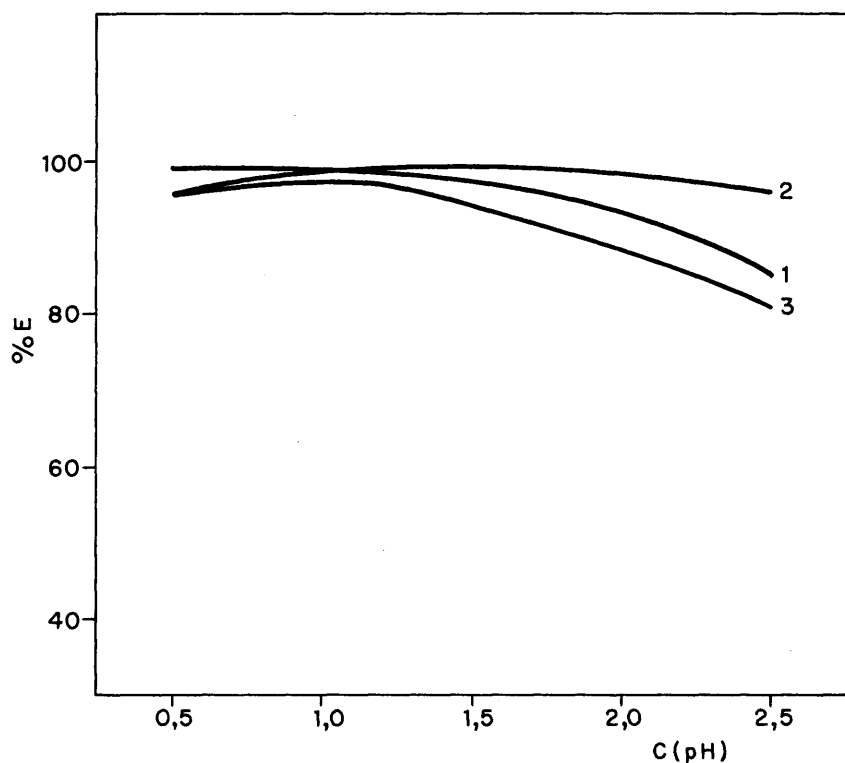


FIG. 12.— INFLUENCIA DE LA INTERACCION DE PRIMER ORDEN, RELACION DE FASES-
pH (A-C) EN LA EXTRACCION DE IONIO CON TTA. [TTA]=1,0 M. 1, $F_o/F_a = 1:1$;
2, $F_o/F_a = 1:2$; 3, $F_o/F_a = 1:3$.

geras variaciones en los niveles elegidos. Con este objeto se trata de determinar la ecuación general de la familia de curvas de la figura 3. La elección de éstas curvas no obedece a otro motivo que el ser las primeras efectuadas. A resultados parecidos nos conducirán las restantes curvas. De la tabla 30 se deduce que la ecuación final que ligue las variables E, pH y $\lceil \text{TTA} \rceil$ deberá obtenerse a partir de los datos que representan E en función del pH y tomando como parámetro la variable $\lceil \text{TTA} \rceil$ como muestra dicha figura. En este tratamiento no se tienen en cuenta las curvas correspondientes a concentraciones de TTA, 0,8 y 1,0 por existir entrecruzamiento entre ellas. Por otro lado se toma la parte de las curvas comprendidas entre los pH 0,5 - 1,5 que es el intervalo más interesante de extracción. La forma de la curva correspondiente a $n = 0,1$ permite considerar a las restantes curvas como pertenecientes a una familia de curvas sigmoideas. Realizando el análisis de estas curvas, responde a la ecuación de Gompertz (74).

$$E = A \cdot B^{a^x}$$

en la que E representa el tanto por ciento de ionio extraído, x una variable relacionada con el valor del pH y A, B y a son constantes que es preciso determinar.

Tomando logaritmos en la ecuación anterior se tiene,

$$\log E = \log A + a^x \log B \quad \lceil 5 \rceil$$

que en el plano $\log E, a^x$, representa una recta con una pendiente igual a $\log B$ y una ordenada en el origen igual a $\log A$.

El método para determinar las constantes en esta ecuación requiere que la variable independiente esté tomada a intervalos iguales. Por esto, de cada una de las curvas a estudiar de la figura 3 pueden deducirse nueve pares de valores de x y los correspondientes de E y dividí- los en tres grupos, tal como se indica en la tabla 31. Dado que el va- lor del pH varía en décimas, para mayor facilidad de cálculo, puede ha- cerse en la ecuación [5] un cambio de variables, introduciendo una va- riable auxiliar b, relacionada con x según la ecuación

$$x = 10b - 5$$

siendo b, el valor del pH. De ésta forma, la variación en décimas se convierten en variaciones de unidades para los valores de x (75). En la tabla 31, por otra parte, no todos los valores de E necesarios para los cálculos de ésta se han obtenido experimentalmente; algunos se han deducido a partir de las curvas de la figura 3.

7.2.1. Deducción de las ecuaciones para determinar las constantes de Gompertz

Se eligen los valores de x, valores de la abscisa en la figura 3 que representa pH, a intervalos iguales y se sustituyen los datos en la forma logaritmica de la ecuación [5]. Las ecuaciones se dividen en tres grupos de 3 miembros cada una obteniéndose,

$$S_{11} = \sum_{E_0}^{E_2} \log E = 3 \log A + \left(\sum_0^2 a^x \right) \log B \quad [6]$$

TABLA 31

Datos para el calculo de las constantes en la ecuación $\log E = \log A + a^x \log B$

b = pH	x = 10b-5	Valores de log E y de a^x							
		n = 0,1		n = 0,2		n = 0,3		n = 0,5	
		log E	a^x	log E	a^x	log E	a^x	log E	a^x
0,5	0	0,4281	1,00	1,4146	1,00	1,7121	1,00	1,9378	1,00
0,6	1	0,6972	0,82	1,5694	0,60	1,7931	0,57	1,9475	0,75
0,7	2	0,9031	0,67	1,7076	0,36	1,8657	0,32	1,9576	0,56
		<u>S₁₁=2,0284</u>		<u>S₁₂=4,6916</u>		<u>S₁₃=5,3709</u>		<u>S₁₄=5,8429</u>	
0,8	3	1,1673	0,55	1,1829	0,22	1,9253	0,18	1,9657	0,42
0,9	4	1,3434	0,45	1,9106	0,13	1,9504	0,10	1,9708	0,31
1,0	5	1,5635	0,37	1,9547	0,08	1,9613	0,057	1,9754	0,23
		<u>S₂₁=4,0742</u>		<u>S₂₂=5,6782</u>		<u>S₂₃=5,8370</u>		<u>S₂₄=5,9119</u>	
1,1	6	1,6180	0,30	1,9612	0,05	1,9708	0,032	1,9777	0,17
1,2	7	1,7435	0,25	1,9657	0,030	1,9745	0,018	1,9809	0,13
1,3	8	1,8261	0,20	1,9675	0,018	1,9759	0,010	1,9823	0,10
		<u>S₃₁=5,1876</u>		<u>S₃₂=5,8944</u>		<u>S₃₃=5,9212</u>		<u>S₃₄=5,9409</u>	

$$S_{21} = \sum_{E_3}^{E_5} \log E = 3 \log A + \left(\sum_3^5 a^x \right) \log B \quad [7]$$

$$S_{31} = \sum_{E_6}^{E_8} \log E = 3 \log A + \left(\sum_6^8 a^x \right) \log B \quad [8]$$

las cuales por sustracción dan,

$$S_{11} - S_{21} = \left(\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x \right) \log B \quad [9]$$

$$S_{21} - S_{31} = \left(\sum_3^5 a^x - \sum_6^8 a^x \right) \log B \quad [10]$$

Dividiendo la primera por la segunda da,

$$\frac{S_{11} - S_{21}}{S_{21} - S_{31}} = \frac{\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x}{\sum_3^5 a^x - \sum_6^8 a^x} = \frac{\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x}{a^3 \left(\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x \right)} = \frac{1}{a^3}$$

A partir de este cociente se obtiene el valor para la constante a,

$$a = \left(\frac{S_{21} - S_{31}}{S_{11} - S_{21}} \right)^{1/3} \quad [11]$$

Para el cálculo de la constante B, partiendo de la ecuación [9]

$$S_{11} - S_{21} = \left(\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x \right) \log B$$

y despejando $\log B$ se tiene,

$$\log B = \frac{S_{11} - S_{21}}{\sum_0^2 a^x - \sum_3^5 a^x} = \frac{S_{11} - S_{21}}{(1 - a^3) \sum_0^2 a^x} \quad [12]$$

Pero de los valores de x en la tabla 31 se deduce que,

$$\sum_0^2 a^x = 1 + a + a^2 \quad y$$

$$\left(\sum_0^2 a^x\right) a = a + a^2 + a^3$$

Restando éstas dos igualdades,

$$\sum_0^2 a^x - \left(\sum_0^2 a^x\right) a = 1 - a^3$$

Pero $\sum_0^2 a^x - \left(\sum_0^2 a^x\right) a = (1-a) \sum_0^2 a^x$, por tanto

$$(1 - a) \sum_0^2 a^x = 1 - a^3 \quad y$$

$$\sum_0^2 a^x = \frac{1 - a^3}{1 - a}$$

sustituyendo este valor en la ecuación [12] da

$$\log B = \frac{S_{11} - S_{21}}{(1-a^3) \left(\frac{1 - a^3}{1 - a} \right)}$$

que nos da finalmente para la constante B el valor

$$\log B = \frac{(S_{11} - S_{21})(1 - a)}{(1 - a^3)^2} \quad [13]$$

En cuanto a la constante A, se puede obtener su valor a partir de la ecuación [6], poniéndola en la forma

$$\log A = \frac{1}{3} \left[S_{11} - \left(\sum_0^2 a^x \right) \log B \right]$$

y sustituyendo $\left(\sum_0^2 a^x \right)$ y $\log B$ por sus valores encontrados más arriba da

$$\log A = \frac{1}{3} \left[S_{11} - \left(\frac{1 - a^3}{1 - a} \right) - \frac{(S_{11} - S_{21})(1 - a)}{(1 - a^3)^2} \right]$$

que simplificando nos da finalmente para la constante A el valor

$$\log A = \frac{1}{3} \left[S_{11} - \frac{S_{11} - S_{21}}{1 - a^3} \right] \quad [14]$$

Por sustitución de los valores de S_{11} , S_{21} y S_{31} dados en la tabla 31, en las ecuaciones [11], [13] y [14] se obtienen los valores de las constantes para la curva $n = 0,1$ y siguiendo un camino análogo se obtienen los valores de las constantes para las curvas $n = 0,2$, $n = 0,3$ y $n = 0,5$ que figuran en la misma tabla.

En la tabla 32 se dan los valores de estas constantes para los distintos niveles de concentración de TTA.

TABLA 32

Valores de las constantes en la ecuación $\log E = \log A + a^x \log B$

CONSTANTE	CURVA			
	n = 0,1	n = 0,2	n = 0,3	n = 0,5
log A	2,16	1,98	1,98	1,99
log B	-1,74	-0,65	-0,30	-0,052
a	0,82	0,60	0,57	0,75

Se puede observar en la tabla 32 que el valor de log A es prácticamente el mismo y tiende a 2, excepto en la primera curva que es algo mayor, debido sin duda errores experimentales en la determinación del porcentaje de extracción. Podemos pues, hacer este valor constante e igual a 2,0. Con estos datos, las ecuaciones de las curvas para n= 0,1, n = 0,2, n = 0,3 y n = 0,5 serán respectivamente:

$$\log E = 2 - 1,74 (0,82^x)$$

$$\log E = 2 - 0,65 (0,60^x)$$

$$\log E = 2 - 0,30 (0,57^x)$$

$$\log E = 2 - 0,052 (0,75^x)$$

Si se representa en cada caso el valor de log E en función de la potencia correspondiente se obtienen las rectas de la figura 13.

No obstante se tropieza con un inconveniente grave y es la imposibilidad de representar estas rectas en unos mismos ejes coordenados debido al distinto valor de la base en las potencias que se representan en el eje de abscisas. En estas condiciones es necesario calcular un valor de la base, que cumpla la relación lineal entre $\log E$ y a^x . Este valor se ha encontrado ser $a = 0,79$, obteniendo un ajuste de las curvas mediante ecuaciones de la forma

$$\log E = \alpha + \beta (0,79^x) \quad [15]$$

En la tabla 33 se dan los valores calculados de $\log E$ para las curvas experimentales estudiadas, y las potencias de 0,79 para los distintos valores de x utilizados.

En la figura 14 se representa $\log E$ en función de la potencia $0,79^x$ en cada una de las curvas estudiadas.

Por otra parte, en la ecuación [15] es preciso determinar las constantes realizándose el cálculo por el método de mínimos cuadrados, siendo las ecuaciones para cada recta:

$$\sum_1^9 \log E = 9 \alpha + \beta \sum_1^9 0,79^x$$

$$\sum_1^9 0,79^x \log E = \alpha \sum_1^9 0,79^x + \beta \sum_1^9 (0,79^x)^2$$

pudiéndose obtener los valores de los coeficientes a partir de la tabla 33.

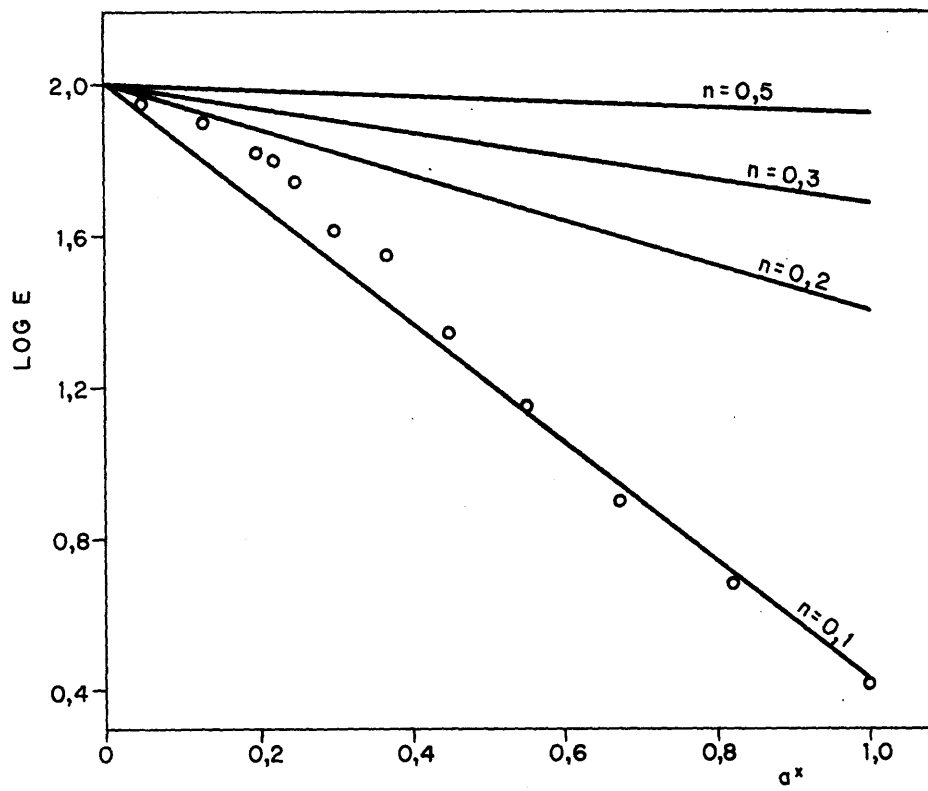


FIG. 13. — REPRESENTACION DE LOG E EN FUNCION DE a^x EN ECUACIONES DEL TIPO $\text{LOG } E = \text{LOG } A + a^x \text{ LOG } B$.

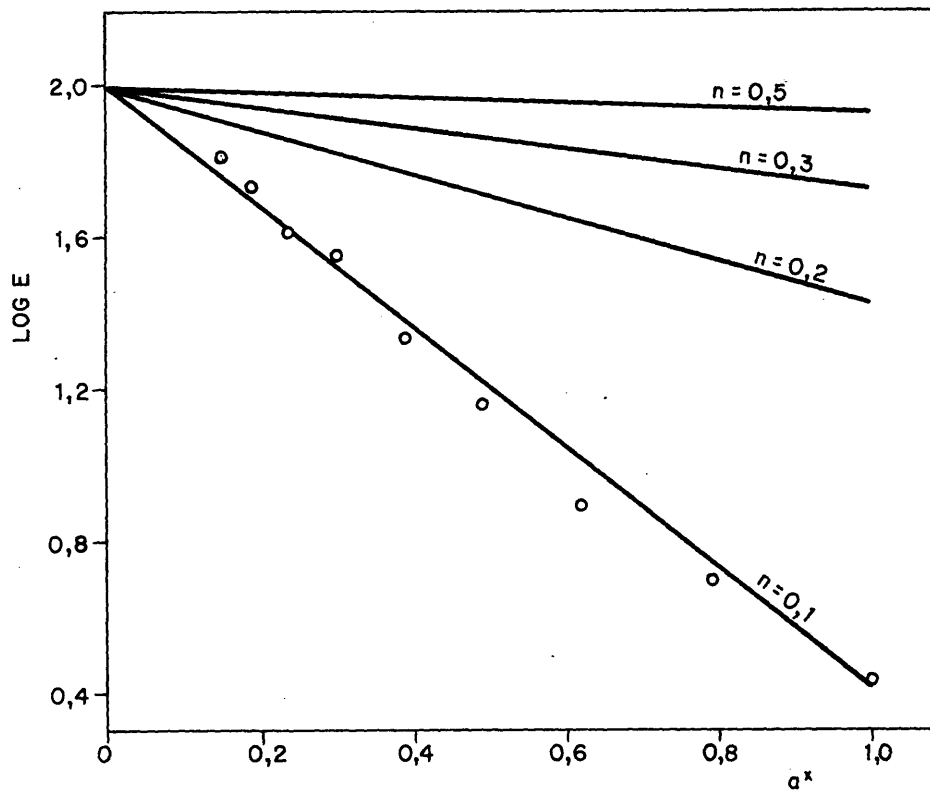


FIG. 14. — REPRESENTACION DE LOG E EN FUNCION DE LA BASE 0.79^x , COMUN A LAS DISTINTAS CURVAS EXPERIMENTALES.

TABLA 33

Datos para el calculo de α y β en la ecuación $\log E = \alpha + \beta (0,79^x)$

b= pH	x = 10 ^{b-5}	log E				
		0,79 ^x	n=0,1	n=0,2	n=0,3	n=0,5
0,5	0	1,00	0,4281	1,4146	1,7121	1,9378
0,6	1	0,79	0,6972	1,5644	1,7931	1,9475
0,7	2	0,62	0,9031	1,7076	1,8657	1,9576
0,8	3	0,49	1,1673	1,8129	1,9253	1,9657
0,9	4	0,38	1,3434	1,9106	1,9504	1,9708
1,0	5	0,30	1,5635	1,9547	1,9613	1,9754
1,1	6	0,24	1,6180	1,9612	1,9708	1,9777
1,2	7	0,19	1,7435	1,9657	1,9745	1,9809
1,3	8	0,15	1,8261	1,9675	1,9759	1,9823

En la tabla 34 se dan los valores de estos coeficientes calculados; sustituyendo éstos en las ecuaciones anteriores, nos dan cuatro sistemas de dos ecuaciones con dos incógnitas, α y β para las distintas curvas estudiadas,

$$11,5959 = 9\alpha + 4,16 \beta$$

$$4,0838 = 4,16\alpha + 2,59 \beta$$

$$16,2641 = 9\alpha + 4,16 \beta$$

$$7,0531 = 4,16 \alpha + 2,59 \beta$$

TABLA 34

Valores de los coeficientes en los sistemas de ecuación estudiados

$\log E$	$0,79^x$	$(0,79^x)^2$	$0,79 \cdot \log E$
0,4281	1,00	1,00	0,4281
0,6972	0,79	0,62	0,5508
0,9031	0,62	0,38	0,5599
1,1673	0,49	0,24	0,5720
1,3434	0,38	0,14	0,5105
1,5635	0,30	0,09	0,4690
1,6180	0,24	0,06	0,3883
1,7435	0,19	0,04	0,3313
1,8261	0,15	0,02	0,2739
<u>11,7959</u>	<u>4,16</u>	<u>2,59</u>	<u>4,0838</u>
1,4146	1,00	1,00	1,4146
1,5694	0,79	0,62	1,2398
1,7076	0,62	0,38	1,0587
1,8129	0,49	0,24	0,8883
1,9106	0,38	0,14	0,7260
1,9547	0,30	0,09	0,5864
1,9612	0,24	0,06	0,4707
1,9657	0,19	0,04	0,3735
1,9675	0,15	0,02	0,2951
<u>16,2642</u>	<u>4,16</u>	<u>2,59</u>	<u>7,0531</u>
1,7121	1,00	1,00	1,7121
1,7931	0,79	0,62	1,4165
1,8657	0,62	0,38	1,1567
1,9253	0,49	0,24	0,9434
1,9504	0,38	0,14	0,7411
1,9613	0,30	0,09	0,5884
1,9708	0,24	0,06	0,4730
1,9745	0,19	0,04	0,3751
1,9759	0,15	0,02	0,2964
<u>17,1291</u>	<u>4,16</u>	<u>2,59</u>	<u>7,7027</u>
1,9378	1,00	1,00	1,9378
1,9475	0,79	0,62	1,5385
1,9576	0,62	0,38	1,2137
1,9657	0,49	0,24	0,9632
1,9708	0,38	0,14	0,7489
1,9754	0,30	0,09	0,5926
1,9777	0,24	0,06	0,4746
1,9809	0,19	0,04	0,3764
1,9823	0,15	0,02	0,2973
<u>17,6957</u>	<u>4,16</u>	<u>2,59</u>	<u>8,1430</u>

$$17,1291 = 9 \alpha + 4,16 \beta$$

$$7,7027 = 4,16\alpha + 2,59 \beta$$

$$17,6957 = 9\alpha + 4,16 \beta$$

$$8,1430 = 4,16\alpha + 2,59 \beta$$

La resolución de éstos sistemas de ecuaciones nos dan los valores de α y β para las curvas estudiadas y que se dan en la tabla 35.

TABLA 35

Valores de α y β en la ecuación $\log E = \alpha + \beta (0,79^x)$

Curva	α	β
n = 0,1	2,25	-2,05
n = 0,2	2,13	-0,70
n = 0,3	2,25	-0,32
n = 0,5	1,99	-0,054

De acuerdo con las curvas experimentales de la figura 3 hay que admitir que los valores de E, porcentaje de extracción, tienden asintóticamente a 100 hasta el valor de pH que estamos estudiando, y por tanto el valor de $\log 100 = 2$ será el de la ordenada en el origen de la ecuación [15]. Por otro lado el valor de la pendiente β en función de la concentración de TTA en benceno, n, y es siempre negativo, pudiendo poner dicha ecuación en la forma

$$\log E = 2 - \beta (0,79^x) \quad [16]$$

Representando en coordenadas cartesianas los valores de β de la tabla 35 en función de la concentración de TTA en benceno, se obtiene la curva de la figura 15 que indica la no existencia de una dependencia lineal entre estas dos variables. Sin embargo, la representación en escala logarítmica de β frente a n si es lineal como puede verse en la figura 16, siendo la ecuación que liga estas dos variables la de una línea recta de la forma

$$\log \beta = an + b \quad [17]$$

cuyas constantes a y b es necesario determinar. La condición para que cualquier punto esté en dicha recta es que sean iguales tanto la ordenada en el origen b , como la pendiente a ; por tanto, si tomamos dos valores cualquiera de $\log \beta$ y n , de la tabla 36, para que éste par de valores satisfagan la misma ecuación deberán ser iguales sus coeficientes angulares y ordenadas en el origen.

Tomando, por ejemplo, los puntos correspondientes a $n=0,1$ y $n=0,5$ y aplicando la ecuación [17] se tendrá

$$0,3118 = 0,1 a + b$$

$$-1,2676 = 0,5 a + b$$

y resolviendo este sistema de ecuaciones nos da para a y b los valores

$$a = -3,95$$

$$b = 0,707$$

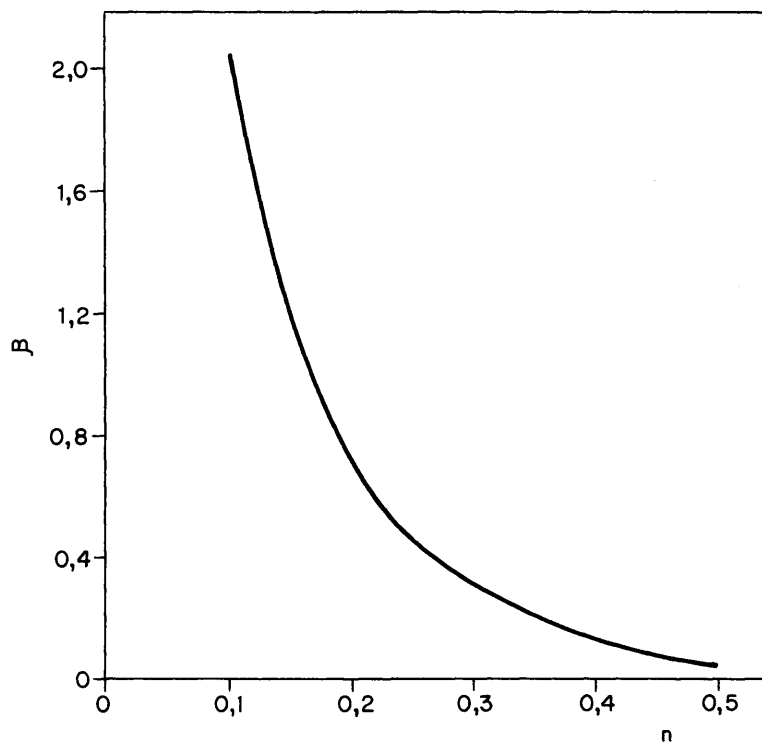


FIG. 15.- DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE β COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION DE TTA, n .

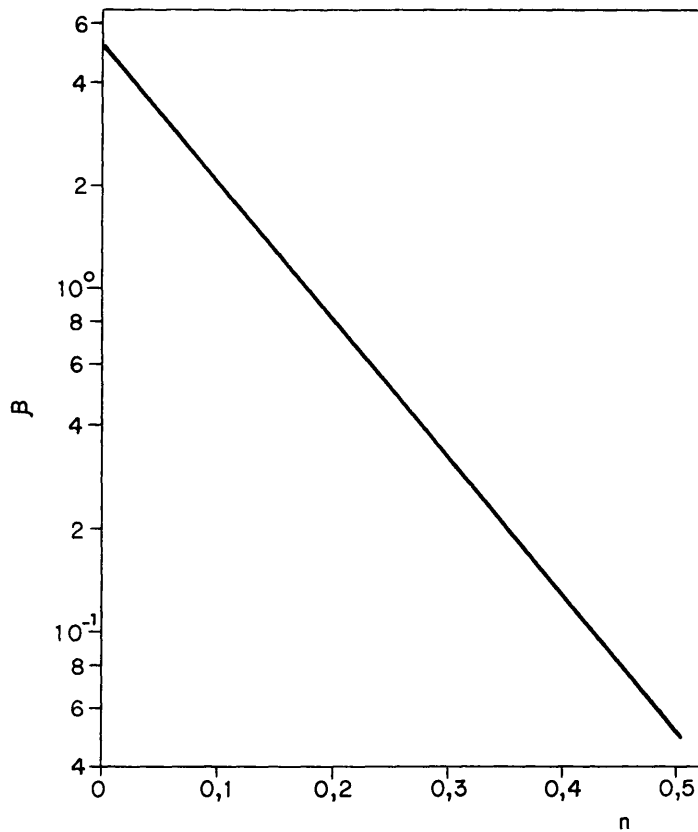


FIG. 16.- REPRESENTACION DE $\log \beta$ COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION DE TTA.

TABLA 36

Valores de $\log \beta$ en función de $\lceil TTA \rceil$, n

n	β	$\log \beta$
0,1	2,05	0,3118
0,2	0,70	-0,1549
0,3	0,32	-0,4949
0,5	0,054	-1,2676

sustituyendo estos valores en la ecuación $\lceil 17 \rceil$ nos da

$$\log \beta = -3,95 n + 0,707$$

que se puede poner en la forma

$$\log \beta = \log 5 - n \log 8910$$

o bien,

$$\log \beta = \log \frac{5}{8910^n}$$

y por tanto,

$$\beta = \frac{5}{8910^n}$$

sustituyendo este valor en la ecuación $\lceil 16 \rceil$ se obtiene finalmente

$$\log E = 2 - \frac{5}{8910^n} (0,79)^x \quad \lceil 18 \rceil$$

expresión que nos da una dependencia lineal entre el porcentaje de ionio extraído E, y el pH de la fase acuosa expresado como la potencia $0,79^x$ para los distintos niveles ó concentraciones de TTA en benceno, n. Para valores bajos de la concentración de TTA esta linealidad no se cumple bien; sin embargo, para valores medios de la concentración si se cumple, concentración, por otra parte, que es la más idónea para la extracción de ionio.

7.2.2. Curvas de igual extracción

A partir de la ecuación [18] se pueden construir las curvas de igual extracción en el plano n, x, de las que se pueden deducir fácilmente los valores de n y x, es decir, concentración de TTA y pH necesarios para obtener un valor dado de E.

Para ello podemos poner la ecuación [18] en la forma

$$2 - \log E = \frac{5}{8910^n} \cdot (0,79)^x \quad [19]$$

y calcular los valores de 8910^n y $2 - \log E$ para los distintos valores de n. Estos se encuentran en la tabla 37.

Con estos valores de $2 - \log E$ y dando a x, en la potencia $0,79^x$ los valores comprendidos entre 0 y 10, correspondiente este último a un valor de pH de 1,5, se pueden calcular los valores de log E para los distintos valores de n, tal como se muestra en la tabla 38. En la figura 17 se representan estos valores, log E en función de $0,79^x$ para distintas

TABLA 37

Valores de 8910^n y $2 - \log E$ en la ecuación [19]

n	8910^n	$2 - \log E$
0,0	1,0	$5,00 \times 0,79^x$ (a)
0,1	2,48	$2,02 \times 0,79^x$ (b)
0,2	6,17	$0,81 \times 0,79^x$ (c)
0,3	15,31	$0,33 \times 0,79^x$ (d)
0,4	38,01	$0,13 \times 0,79^x$ (e)
0,5	94,49	$0,053 \times 0,79^x$ (f)
0,6	234,4	$0,021 \times 0,79^x$ (g)
0,7	582,0	$0,0086 \times 0,79^x$ (h)
0,8	1445	$0,0035 \times 0,79^x$ (i)
0,9	3588	$0,0014 \times 0,79^x$ (j)
1,0	8910	$0,0006 \times 0,79^x$ (k)

TABLA 38

Valores de $\log E$ en la ecuación [19] en función de x y n

x	$0,79^x$	a	$\log E=2-a$	$n = 0$	b	$\log E=2-b$	$n = 0,1$	c	$\log E=2-c$	$n = 0,2$	d	$\log E=2-d$	$n = 0,3$	e	$\log E=2-e$	$n = 0,4$	f	$\log E=2-f$	$n = 0,5$
0	1,00	5	-3,00	2,02	-2,02	0,81	1,19	0,33	1,67	0,13	1,87	0,053	1,947						
1	0,79	3,95	-1,95	1,60	0,40	0,64	1,36	0,26	1,74	0,10	1,90	0,042	1,958						
2	0,62	3,10	-1,10	1,25	0,75	0,50	1,50	0,20	1,80	0,081	1,919	0,033	1,967						
3	0,49	2,45	-0,45	0,99	1,01	0,40	1,60	0,16	1,84	0,064	1,936	0,026	1,974						
4	0,38	1,90	0,10	0,77	1,23	0,31	1,69	0,12	1,88	0,049	1,951	0,020	1,980						
5	0,30	1,50	0,50	0,61	1,39	0,24	1,76	0,10	1,90	0,039	1,965	0,016	1,984						
6	0,24	1,20	0,80	0,48	1,52	0,19	1,81	0,08	1,92	0,031	1,969	0,013	1,989						
7	0,19	0,95	1,05	0,38	1,62	0,15	1,85	0,06	1,94	0,025	1,975	0,010	1,990						
8	0,15	0,75	1,25	0,30	1,70	0,12	1,88	0,05	1,95	0,020	1,980	0,008	1,992						
9	0,12	0,60	1,40	0,24	1,76	0,10	1,90	0,04	1,96	0,016	1,984	0,006	1,994						
10	0,09	0,45	1,55	0,18	1,82	0,07	1,93	0,03	1,97	0,012	1,988	0,005	1,995						
													.../						

TABLA 38 (Continuación)

x	0,79 ^x	n = 0,6		n = 0,7		n = 0,8		n = 0,9		n = 1,0	
		g	log ₁₀ E=2-g	h	log ₁₀ E=2-h	i	log ₁₀ E=2-i	j	log ₁₀ E=2-j	k	log ₁₀ E=2-k
0	1,00	0,021	1,979	0,0086	1,9914	0,0035	1,9965	0,0014	1,9986	0,0066	1,9994
1	0,79	0,017	1,983	0,0068	1,9932	0,0028	1,9972	0,0011	1,9889	0,0005	1,9995
2	0,62	0,013	1,987	0,0053	1,9947	0,0022	1,9978	0,0009	1,9991	0,0004	1,9996
3	0,49	0,010	1,990	0,0042	1,9958	0,0017	1,9983	0,0007	1,9993	0,0003	1,9997
4	0,38	0,008	1,992	0,0033	1,9967	0,0013	1,9987	0,0005	1,9995	0,0002	1,9998
5	0,30	0,006	1,994	0,0026	1,9974	0,0010	1,9990	0,0004	1,9996	0,0002	1,9998
6	0,24	0,005	1,995	0,0021	1,9979	0,0008	1,9992	0,0003	1,9997	0,0001	1,9999
7	0,19	0,004	1,996	0,0016	1,9984	0,0007	1,9993	0,0003	1,9997	0,0001	1,9999
8	0,15	0,003	1,997	0,0013	1,9987	0,0005	1,9995	0,0002	1,9998	0,0001	1,9999
9	0,12	0,002	1,998	0,0010	1,9990	0,0004	1,9996	0,0002	1,9998	0,0001	1,9999
10	0,09	0,0019	1,9981	0,0008	1,9992	0,0003	1,9997	0,0001	1,9999	0,0005	1,99995

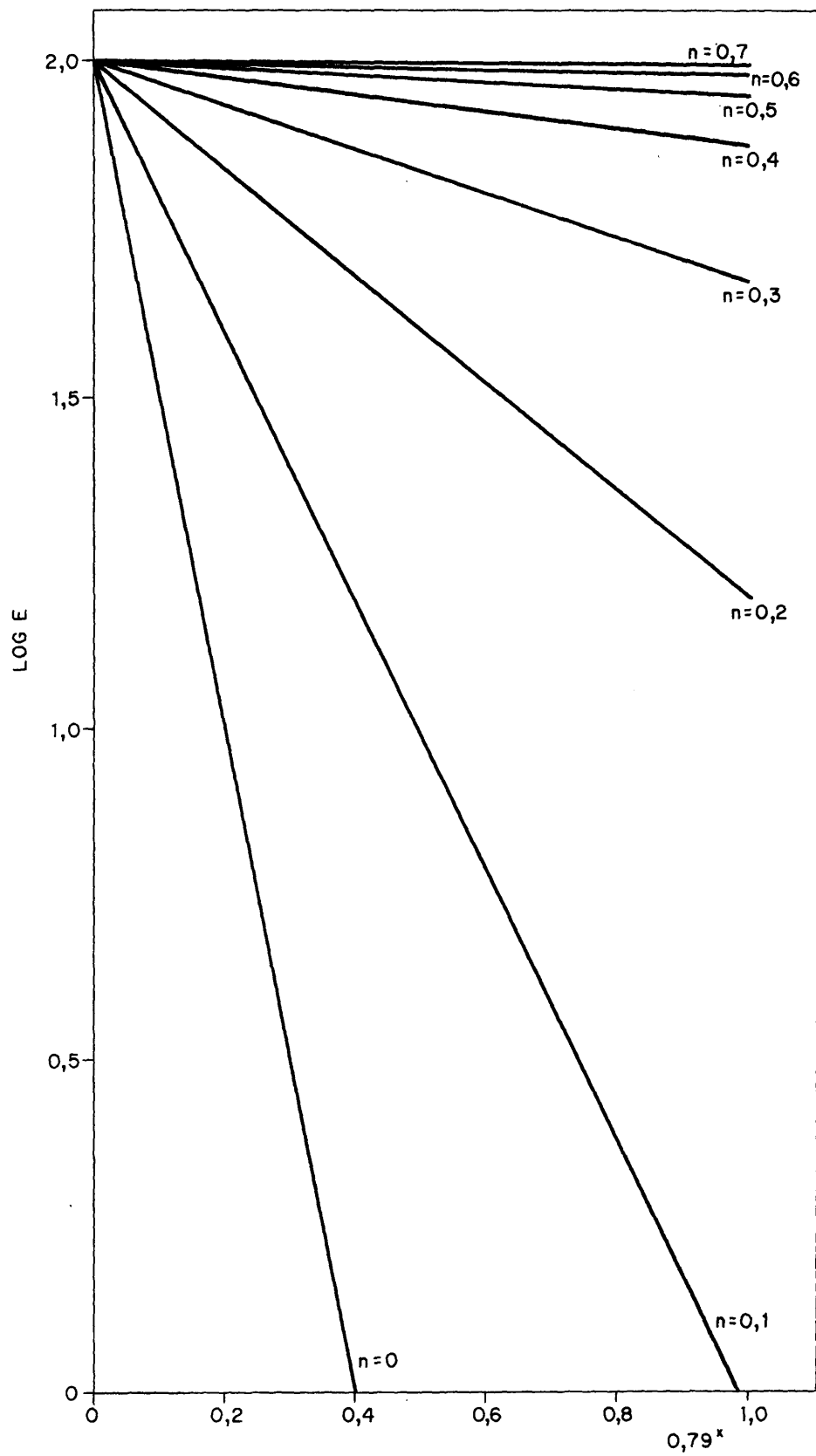


FIG. 17. - VALORES DE LOG E EN FUNCION DE LAS POTENCIAS DE $0,79^x$. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES A ECUACIONES DEL TIPO $\text{LOG E} = \alpha + \beta \cdot 0,79^x$.

TABLA 39

Valores de $\log E$ y $2 - \log E$ en la ecuación [20]

E	$\log E$	$2 - \log E$	E	$\log E$	$2 - \log E$
10	1,0000	1,0000	90	1,9542	0,0458
20	1,3010	0,6990	95	1,9777	0,0223
30	1,4771	0,5229	96	1,9823	0,0177
40	1,6021	0,3979	97	1,9868	0,0132
50	1,6990	0,3010	98	1,9912	0,0088
60	1,7782	0,2218	99	1,9956	0,0044
70	1,8451	0,1549	99,5	1,9978	0,0022
80	1,9031	0,0969	99,9	1,9996	0,0004
85	1,9294	0,0706	100,0	2,0000	0,0000

TABLA 40

Valores de $5 \times 0,79^x$ en la ecuación [20]

x	$0,79^x$	$5 \times 0,79^x$
0	1,00	5,00
1	0,79	3,95
2	0,62	3,10
3	0,49	2,45
4	0,38	1,90
5	0,30	1,50
6	0,24	1,20
7	0,19	0,95
8	0,15	0,75
9	0,12	0,60
10	0,09	0,45

TABLA 41

Valores de $\frac{5 \times 0,79^x}{2 - \log E} = P$ en la ecuación [20]

E	P										
	x=0	x=1	x=2	x=3	x=4	x=5	x=6	x=7	x=8	x=9	x=10
10	5,00	3,95	3,10	2,45	1,90	1,50	1,20	0,95	0,75	0,60	0,45
20	7,15	5,65	4,43	3,50	2,72	2,14	1,72	1,36	1,07	0,86	0,64
30	9,56	7,55	5,93	4,68	3,63	2,87	2,29	1,82	1,43	1,15	0,86
40	12,57	9,92	7,79	6,16	4,77	3,77	3,02	2,39	1,88	1,51	1,13
50	16,61	13,12	10,30	8,14	6,31	4,98	3,99	3,16	2,49	1,99	1,49
60	22,54	17,81	13,98	11,05	8,57	6,76	5,41	4,28	3,38	2,70	2,03
70	32,28	25,50	20,01	15,82	12,27	9,68	7,75	6,13	4,84	3,87	2,90
80	51,60	40,76	31,99	25,28	19,61	15,48	12,38	9,80	7,74	6,19	4,64
85	70,82	55,95	43,91	34,70	26,91	21,25	17,00	13,46	10,62	8,50	6,37
90	109,17	86,24	67,68	53,49	41,48	32,75	26,20	20,74	16,37	13,10	9,82
95	224,21	177,13	139,01	109,86	85,20	67,26	53,81	42,60	33,63	26,91	20,18
96	282,49	223,16	175,14	138,42	107,34	84,75	67,80	53,67	42,37	33,90	25,42
97	378,79	299,24	234,85	185,61	143,94	113,64	90,91	71,97	56,82	45,45	34,09
98	568,18	448,86	352,27	278,41	215,91	170,45	136,36	107,95	85,23	68,18	51,41
99	1136,36	897,73	704,54	556,82	431,82	340,82	272,73	215,91	180,45	136,36	102,27
99,5	2272,73	1795,45	1409,09	1113,64	863,64	681,82	545,45	431,82	340,91	272,73	204,54
99,9	12500,00	9875,00	7750,00	6125,00	4750,00	2750,00	3000,00	2375,00	1875,00	1500,00	1125,00

TABLA 42

$$\text{Valores de } \log \frac{5 \times 0,79^x}{2 - \log E} = \log P \text{ en la ecuación [20]}$$

E	log P										
	x=0	x=1	x=2	x=3	x=4	x=5	x=6	x=7	x=8	x=9	x=10
10	0,6990	0,5966	0,4914	0,3892	0,2787	0,1761	0,0792	-0,0223	-0,1249	-0,2219	-0,3468
20	0,8543	0,7520	0,6464	0,5441	0,4346	0,3304	0,2355	0,1335	0,0294	-0,0655	-0,1938
30	0,9805	0,8779	0,7730	0,6702	0,5599	0,4579	0,3598	0,2601	0,1553	0,0607	-0,0655
40	1,0993	0,9965	0,8915	0,7896	0,6785	0,5763	0,4800	0,3784	0,2742	0,1790	0,0531
50	1,2204	1,1179	1,0128	0,9106	0,8000	0,6972	0,6010	0,4997	0,3962	0,2988	0,1732
60	1,3529	1,2507	1,1455	1,0434	0,9330	0,8299	0,7332	0,6314	0,5289	0,4314	0,3075
70	1,5089	1,4065	1,3012	1,1992	1,0888	0,9859	0,8893	0,7875	0,6848	0,5877	0,4624
80	1,7126	1,6002	1,5050	1,4028	1,2925	1,1898	1,0927	0,9912	0,8887	0,7917	0,6665
85	1,8502	1,7478	1,6426	1,5403	1,4299	1,3274	1,2304	1,1290	1,0261	0,9294	0,8041
90	2,0381	1,9357	1,8205	1,7283	1,6178	1,5152	1,4183	1,3168	1,2140	1,1173	0,9921
95	2,3506	2,2483	2,1430	2,0408	1,9304	1,8278	1,7309	1,6294	1,5267	1,4299	1,3049
96	2,4510	2,3486	2,2434	2,1412	2,0308	1,9281	1,8312	1,7297	1,6271	1,5302	1,4052
97	2,5784	2,4760	2,3708	2,2686	2,1582	2,0555	1,9586	1,8571	1,7546	1,6575	1,5326
98	2,7545	2,6521	2,5469	2,4447	2,3343	2,2316	2,1347	2,0332	1,9306	1,8337	1,7088
99	3,0555	2,9531	2,8479	2,7457	2,6353	2,5326	2,4357	2,3343	2,2316	2,1347	2,0098
99,5	3,3565	3,2542	3,1489	3,0467	2,9363	2,8337	2,7367	2,6353	2,5326	2,4357	2,3108
99,9	4,0969	3,9945	3,8893	3,7871	3,6767	3,5740	3,4771	3,3757	3,2730	3,1761	3,0511

TABLA 43

$\log_5 x 0,79^x$
 $\frac{2-\log E}{\log 8910} = \frac{\log P}{3,9499}$ en la ecuación [20]

E	n										
	x=0	x=1	x=2	x=3	x=4	x=5	x=6	x=7	x=8	x=9	x=10
10	0,1770	0,1510	0,1244	0,0985	0,0706	0,0446	0,0200	-0,0056	-0,0316	-0,0562	-0,0878
20	0,2163	0,1904	0,1636	0,1377	0,1100	0,0836	0,0596	0,0338	0,0074	-0,0166	-0,0491
30	0,2482	0,2223	0,1957	0,1697	0,1417	0,1159	0,0911	0,0658	0,0393	0,0154	0,0166
40	0,2783	0,2523	0,2257	0,1999	0,1718	0,1459	0,1215	0,0958	0,0694	0,0453	0,0134
50	0,3090	0,2830	0,2564	0,2305	0,2025	0,1765	0,1521	0,1265	0,1003	0,0756	0,0438
60	0,3425	0,3166	0,2900	0,2642	0,2362	0,2102	0,1856	0,1598	0,1339	0,1092	0,0778
70	0,3820	0,3561	0,3294	0,3036	0,2756	0,2496	0,2251	0,1994	0,1734	0,1488	0,1171
80	0,4336	0,4051	0,3810	0,3551	0,3272	0,3012	0,2766	0,2509	0,2250	0,2004	0,1687
85	0,4684	0,4425	0,4158	0,3899	0,3620	0,3361	0,3115	0,2858	0,2598	0,2353	0,2036
90	0,5160	0,4901	0,4609	0,4375	0,4096	0,3836	0,3591	0,3334	0,3073	0,2829	0,2512
95	0,5951	0,5692	0,5425	0,5167	0,4887	0,4627	0,4382	0,4125	0,3865	0,3620	0,3304
96	0,6205	0,5946	0,5680	0,5421	0,5141	0,4881	0,4636	0,4379	0,4119	0,3874	0,3557
97	0,6528	0,6268	0,6002	0,5743	0,5464	0,5204	0,4959	0,4702	0,4442	0,4196	0,3880
98	0,6974	0,6714	0,6448	0,6189	0,5910	0,5650	0,5404	0,5147	0,4888	0,4642	0,4326
99	0,7736	0,7476	0,7210	0,6951	0,6672	0,6412	0,6166	0,5910	0,5650	0,5404	0,5088
99,5	0,8498	0,8239	0,7972	0,7713	0,7434	0,7174	0,6928	0,6672	0,6412	0,6166	0,5850
99,9	1,0372	1,0113	0,9847	0,9588	0,9308	0,9048	0,8803	0,8546	0,8286	0,8041	0,7724

concentraciones de Tta. En esta figura no se ha representado las rectas correspondientes a los valores de $n = 0,8$, $n = 0,9$ y $n = 1,0$ debido a que están tan próximas unas a otras, paralelas al eje de abscisas y con un valor de la ordenada próximo a 2, que dificultaría la lectura y perdería en claridad la representación.

Por otra parte en la ecuación [18] encontrada anteriormente, se puede despejar el valor de n dando,

$$n = \frac{\log \frac{5 \times 0,79^x}{2 - \log E}}{\log 8910} \quad [20]$$

en la que dando valores a x , y para valores elegidos previamente de E , se pueden obtener en cada caso el correspondiente de n . En la tabla 39 se dan los valores de $\log E$ y $2 - \log E$ para los valores de E elegidos.

En la tabla 40 se dan los valores de $5 \times 0,79^x$ para cada valor de x , así como en la tabla 41 se da el valor de $\frac{5 \times 0,79^x}{2 - \log E} = P$, y en la tabla 42 sus correspondientes logaritmos. Con estos valores auxiliares se puede calcular el correspondiente de n , deducido en la ecuación [20] y dado en la tabla 43, pudiendo de esta forma construir las curvas de igual extracción para el ionio, en el plano n, x , como se muestra en la figura 18, de la cual se pueden deducir fácilmente los pares de valores de n y x necesarios para obtener uno dado de E . Para la construcción de éstas curvas no se ha tenido en cuenta el valor de $E = 100$, ya que $\log E = 2$ anula la diferencia en la expresión [20] dando lugar a un número indeterminado.

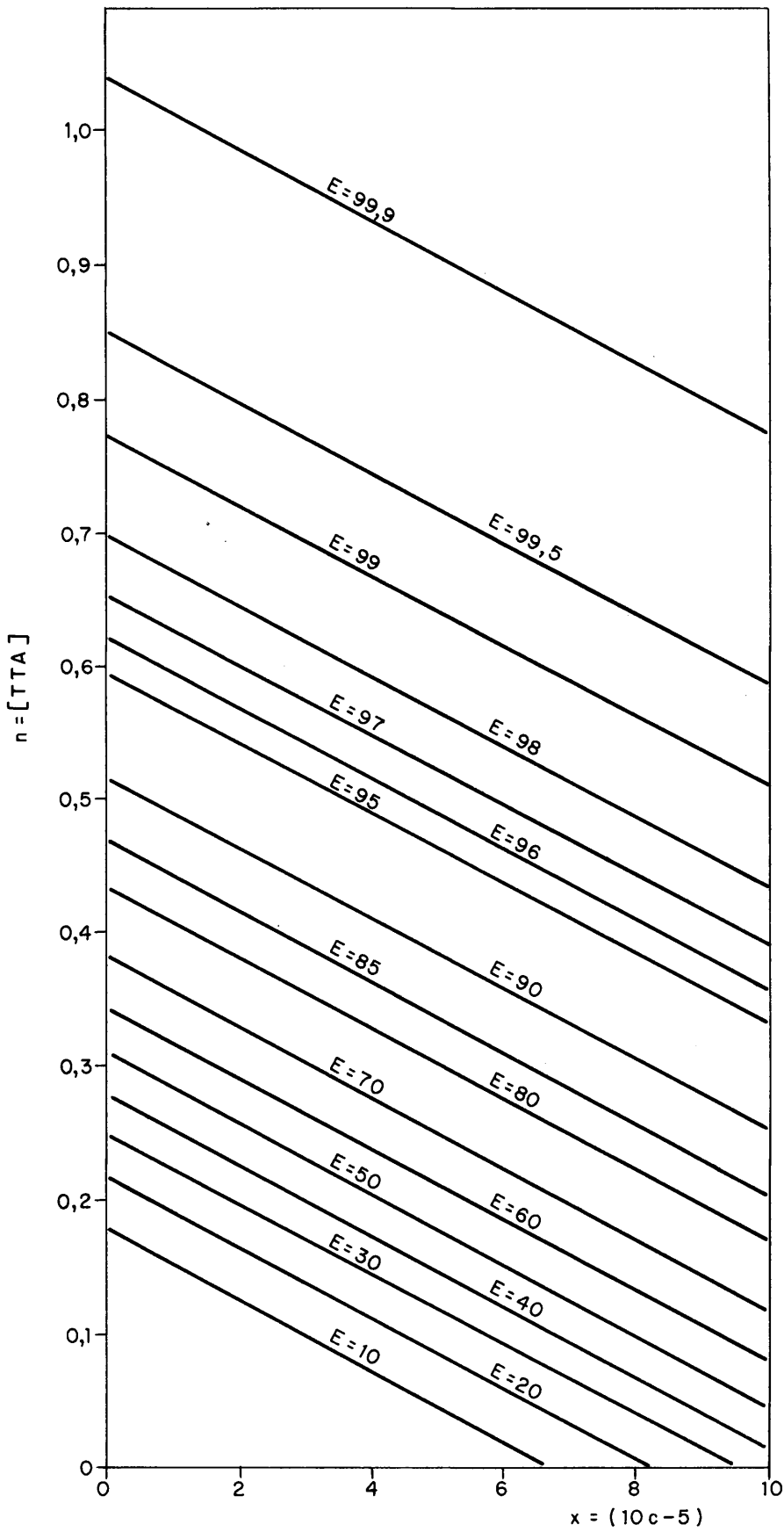


FIG. 18. — CURVAS DE IGUAL EXTRACCION PARA DISTINTOS VALORES DEL pH Y DISTINTAS CONCENTRACIONES DE TTA EN BENCENO.

7.3. Determinación de la ecuación que relaciona las variables E pH y $\sqrt{\text{TTA}}$ para pH superior a 1,5

La ecuación deducida anteriormente solo sirve para valores de pH hasta 1,5, en que la forma de las curvas obtenidas son de forma sigmoide. A partir de éste pH las curvas toman una forma recta y son sensiblemente paralelas, pudiéndose determinar la ecuación que liga las variables E, $\sqrt{\text{TTA}}$ y pH. A partir de este valor de pH las variables estarán ligadas por una función del tipo

$$E = F(\text{pH}) = a \text{ pH} + b \quad [21]$$

en las que a y b son el coeficiente angular y la ordenada en el origen de la línea recta que representa esta función, que a su vez están ligadas a la concentración de TTA por funciones del tipo $a = f(\sqrt{\text{TTA}})$ y $b = g(\sqrt{\text{TTA}})$. Como puede apreciarse en las curvas de la figura 3, el valor de a, coeficiente angular es aproximadamente igual en todas por ser paralelas y será por tanto constante; este valor resulta ser igual a 10,4. La ecuación tomará entonces forma

$$E = 10,4 \text{ pH} + b \quad [22]$$

Para el cálculo de la ordenada en el origen b, a partir de la figura 3 tomando los valores de la intersección de las rectas con el eje de ordenadas E, para las distintas concentraciones de TTA, tabla 44 y representando estos valores de b en función de $\sqrt{\text{TTA}}$ se obtiene la cur-

va de la figura 19, que demuestra la existencia de una relación de tipo hiperbólico entre estas dos variables. Si verdaderamente existe esta relación hiperbólica, se puede poner la ecuación en la forma

$$\frac{[TTA] - [TTA]_1}{b - b_1} = A + B [TTA] \quad [23]$$

siendo $[TTA]_1$ y b_1 valores particulares elegidos de la concentración de TTA y E debiendo dar, la representación gráfica de los valores del primer miembro, una línea recta

TABLA 44

Valores de $[TTA]$ y b en la ecuación $E = 10,4 \text{ pH} + b$

$[TTA]$	b	$[TTA] / b \cdot 10^3$
0,1	85	1,1
0,2	108	1,8
0,3	110	2,7
0,5	113	4,4
0,8	115	6,9

Para el cálculo de las constantes A y B, si suponemos $\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]_1 = 0$ y $b_1 = 0$ es decir, si consideramos, además de los valores experimentales, el valor supuesto de $\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right] = 0$ y $b = 0$, lo que equivale a extrapolar la rama inferior de la hipérbola hasta el punto (0,0) entonces la ecuación toma la forma

$$\frac{\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]}{b} = A + B \left[\frac{\text{TTA}}{b} \right] \quad \left[24 \right]$$

la representación gráfica de los valores del cociente del primer miembro frente a $\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]$, valores que se encuentran en la tabla 44, columna 3, da efectivamente, una línea recta, como puede comprobarse en la figura 20.

Sustituyendo los valores de $\frac{\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]}{b}$ y $\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]$ en la ecuación $\left[24 \right]$ se obtienen por el método de los promedios los valores de A y B. Para ello tomando parejas de valores se pueden formar dos sistemas de ecuaciones como las siguientes:

$$1,1 \times 10^{-3} = A + 0,1 B$$

$$2,7 \times 10^{-3} = A + 0,3 B$$

$$4,4 \times 10^{-3} = A + 0,5 B$$

$$6,9 \times 10^{-3} = A + 0,8 B$$

en que se han tomado las parejas de valores de $\frac{\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]}{b}$, $1,1 \times 10^{-3}$ y $2,7 \times 10^{-3}$, $4,4 \times 10^{-3}$ y $6,9 \times 10^{-3}$ y los correspondientes de $\left[\frac{\text{TTA}}{b} \right]$ 0,1 y 0,3 ; 0,5 y 0,8.

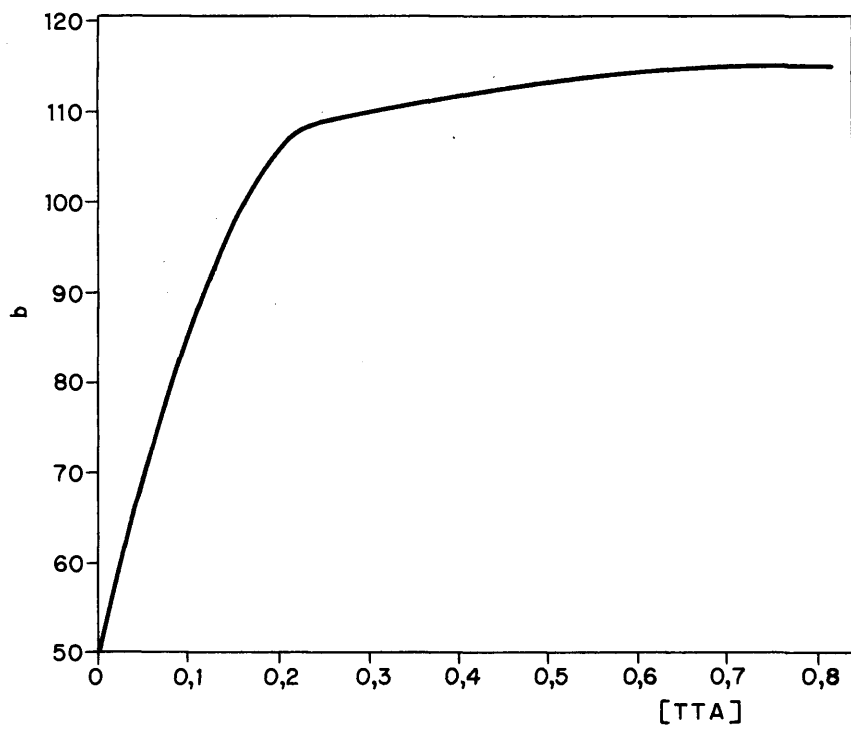


FIG. 19. — REPRESENTACION GRAFICA DE LOS VALORES DE b FRENTE A $[TTA]$.

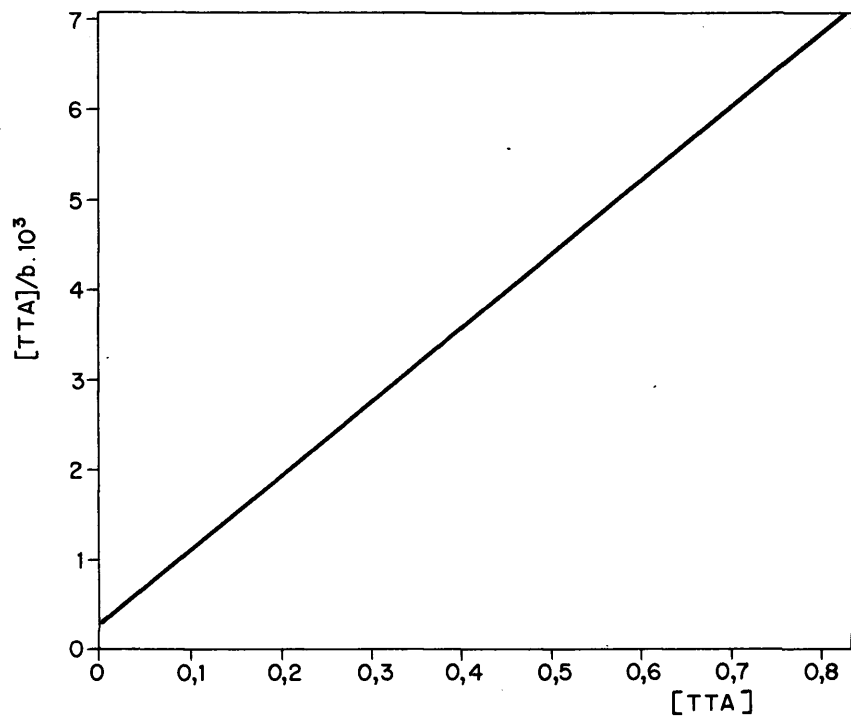


FIG. 20. — REPRESENTACION GRAFICA DE LOS VALORES DEL COCIENTE $[TTA]/b$ FRENTE A $[TTA]$.

La resolución de estos dos sistemas de ecuaciones nos dan dos valores muy parecidos para A y B, el promedio de los cuales es

$$A = 2,7 \times 10^{-4}$$

$$B = 8,2 \times 10^{-3}$$

sustituyendo estos valores en la ecuación [24] puesta en la forma

$$b = \frac{[TTA]}{A + B [TTA]}$$

nos da

$$b = \frac{[TTA]}{2,7 \times 10^{-4} + 8,2 \times 10^{-3} [TTA]}$$

valor que sustituido en la ecuación [22] da

$$E = 10,4 \text{ pH} + \frac{[TTA]}{2,7 \times 10^{-4} + 8,2 \times 10^{-3} [TTA]} \quad [25]$$

ecuación aproximada que liga las variables estudiadas a partir del valor de pH 1,5 el valor del tanto por ciento de extracción para un valor determinado de pH y concentración de TTA en la fase orgánica.

8. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL IONIO

Las muestras para el recuento alfa se preparan tomando por triplicado alícuotas de 1 ml de la solución procedente de la extracción con TTA, que se evaporan en vidrios de reloj de 3 cm de diámetro, bajo lámparas de infrarrojo. Posteriormente se calcinan sobre un mechero Mecker, protegidas por una rejilla de amianto, para eliminar los posibles residuos orgánicos, que podrían producir pérdidas por auto-absorción en el recuento alfa. Estas muestras se miden en un contador de centelleo cuya eficiencia se determina con un patrón de ^{230}Th de actividad conocida, depositado sobre vidrios análogos y en las mismas condiciones. Los valores que se obtienen entre triplicados son perfectamente reproducibles dentro de las variaciones estadísticas. Por otra parte, se ha comprobado que este volumen de 1 ml de solución es lo bastante pequeño para que no exista autoabsorción, y, sin embargo, suficiente para tener una actividad adecuada para el recuento. Para efectuar los cálculos, los valores del recuento de actividad van multiplicados por un factor de 10, ya que los volúmenes finales después de la separación son siempre de 10 ml y para el recuento se toma una décima parte del volumen.

8.1. Selección del soporte más adecuado para las medidas de actividad

Como soporte de las muestras para el recuento se han ensayado junto con vidrios de reloj, soportes de acero inoxidable, acero refractario, platino y teflón. Estos soportes tienen forma de cazoletas con una altura de pared de 5 mm aproximadamente. Los soportes de acero inoxid-

ble no son adecuados debido a que al ser las soluciones nítricas se atacan, dando un residuo negro al calcinar en mechero. Los soportes de platino y acero refractario, al ser elevados de precio permite disponer de una cantidad limitada de ellos, lo que haría la determinación más larga y penosa; en cuanto a los de teflón, debido a su naturaleza no pueden calcinarse existiendo el peligro de que haya autoabsorción al poder existir algo de materia orgánica en él. Por otra parte éste tipo de soportes exige una severa descontaminación cada vez que se usan, descontaminación difícil de realizar con suficiente garantía, debido a que una vez calcinado el torio, es muy difícil de eliminar, sobre todo las últimas trazas. Todo esto hace adoptar como soporte de las muestras para medida de la actividad, vidrios de reloj de 3 cm de diámetro, superficie que cae dentro del detector, y que debido a su bajo valor comercial permite desecharlos una vez realizada la medida.

Las muestras para el análisis de altura de impulsos se han preparado igualmente a partir de las soluciones procedentes de la extracción con TTA, pero empleando una técnica de electrodeposición sobre discos de acero refractario pulido (76).

8.2. Justificación del empleo de trazadores para la determinación del rendimiento por medidas de actividad

Anteriormente se ha hablado de la utilización de trazadores en la separación química de un elemento, así como de las condiciones en que debe estar el trazador con respecto al elemento trazado, y las posibles

fuentes de error en su uso. En el trabajo que nos ocupa, debido a que la concentración de uranio en los minerales más comúnmente usados en España para su procesado, generalmente está dentro del orden de unas décimas por ciento, el contenido en ionio de estos minerales lo estará en el orden de trazas (10^{-2} - 10^{-1} ppm) por lo que la sensibilidad de los métodos a emplear debe ser elevada y las técnicas de separación muy delicadas.

Por esto, debido a la baja concentración del núcleo en las muestras a ensayar, éstos métodos se alejan bastante de ser cuantitativos dependiendo el rendimiento de la separación de diversos factores difíciles de controlar. Esto hace que resulte necesario la adición al problema de una cantidad conocida de trazador radiactivo, con objeto de poder determinar el rendimiento de la separación y corregir el valor final obtenido.

De lo dicho anteriormente, el trazador que se ha de emplear debe cumplir con ciertas condiciones, como son que su actividad se puede medir independientemente a la del problema, y al mismo tiempo no interfiera en la determinación de éste; que sea fácil de preparar, y que sea de período de semidesintegración lo suficientemente largo para que la actividad final a determinar no decaiga excesivamente durante el tiempo de la realización del análisis.

En el método analítico desarrollado en la presente memoria para la determinación de ionio, la corrección por rendimiento se realiza con ayuda de un trazador, emisor β , de ^{234}Th (77,78) que cumple, dentro de ciertos límites, las condiciones exigidas: su actividad no interfiere, ya que el núcleo a determinar es emisor α , que es el tipo de radiación

que se va a medir en la determinación final; su preparación es sencilla, ya que se sigue un método análogo al de la separación de ionio, y su período de semidesintegración es lo suficientemente largo (24,1 días) para permitir realizar las medidas sin que haya mucha pérdida de actividad.

Ahora bien, debido a ser hijo del ^{238}U , al igual que el ^{230}Th , en la preparación del trazador se separa conjuntamente ionio, emisor α , que puede existir en el uranio, e igualmente, al separar el ionio de la muestra problema se separa ^{234}Th que puede existir en ella (79). Estos inconvenientes, que en principio parecen graves, se han soslayado realizando unas medidas auxiliares a aplicando unas sencillas consideraciones matemáticas, como se verá más adelante.

En ciertos casos cumple bien el papel de trazador el mismo ionio, ^{230}Th , como es, cuando la muestra a analizar contiene emisores β en gran proporción (tal es el caso de los residuos sólidos o líquidos procedentes del procesado del uranio). En éste caso, se utiliza el trazador ^{230}Th ya que al existir mucha actividad β , las medidas y las correcciones se realizan utilizando estos emisores y corrigiendo con el trazador.

8.3. Determinación de la actividad alfa debida exclusivamente al problema

8.3.1. Utilización de ^{234}Th como trazador

Teniendo en cuenta que cuando contamos las partículas α debidas a la solución problema, se cuentan también las pertenecientes al trazador y que al contar las partículas β emitidas por el trazador, para determi-

nar el rendimiento químico se cuentan juntamente las partículas β que emiten algunos isótopos del ^{230}Th que lo acompañan, es necesario proceder de tal forma que puedan ser determinados independientemente unas de otras.

Para ello, supongamos dos muestras iguales de la solución problema preparadas a la vez, es decir, separadas en el mismo momento, en la etapa de precipitación como fluoruro, en las que en una de ellas se ha añadido trazador de ^{234}Th . En ambas muestras, si el rendimiento químico fuera del cien por cien y no se contaran las partículas emitidas por el trazador, la actividad α y β sería respectivamente A y B, expresada esta actividad en la misma unidad y con la eficiencia propia de los detectores empleados. Ahora bien, las actividades que en realidad se miden (si previamente se descuenta el fondo) son a y b para las partículas α y β de la muestra que contiene trazador de ^{234}Th y, a' y b' las correspondientes de la muestra sin trazador.

Por su parte el trazador también emite partículas α y β que se determinan previamente, en las mismas condiciones en que se miden las muestras, y proporcionan unos recuentos Π y P, respectivamente.

En la muestra que contiene trazador, a y b son suma de los términos:

$$a = x + z$$

[26]

$$b = p + v$$

[27]

en los que x es el número de partículas α contadas correspondientes a la muestra y, z las correspondientes al trazador; p el número de partículas

β contadas correspondientes al trazador y v las correspondientes a la muestra, por lo que el rendimiento químico vendrá dado por cualquiera de las relaciones siguientes:

$$R = \frac{x}{A} = \frac{v}{B} = \frac{p}{P} = \frac{z}{\pi} \quad [28]$$

De las ecuaciones [26], [27] y [28] se deduce:

$$a = R (A + \pi) \quad [29]$$

$$b = R (P + B) \quad [30]$$

de donde,

$$\frac{b}{P + B} = \frac{a}{A + \pi}$$

Ahora bien,

$$\frac{A}{B} = \frac{x}{v} = \frac{a'}{b'}$$

como puede comprenderse por estar medidas ambas muestras simultáneamente ó mediando un tiempo despreciable comparando con el período de semidesintegración del ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ días).

Entonces tenemos que,

$$\frac{b}{P + \frac{b' A}{a'}} = \frac{a}{A + \pi}$$

de donde despejando A,

$$A = \frac{Paa' - \pi'ba'}{ba' - ab'} \quad [31]$$

expresión que nos da el valor de la actividad α de la muestra problema en función de magnitudes directamente mensurables.

8.3.1.1. Determinación del rendimiento

El rendimiento químico total en la separación del ionio de la muestra utilizando trazador de ^{234}Th es fácil de deducir a partir de las expresiones [26], [28] y [31] puesto que,

$$A = \frac{x}{R}, \quad x = a - z \text{ y } z = \pi'R$$

de donde

$$\frac{a - \pi'R}{R} = \frac{Paa' - \pi'ba'}{ba' - ab'}$$

obteniéndose para el rendimiento,

$$R = \frac{ba' - b'a}{Pa' - \pi'b'} \quad [32]$$

Con las expresiones [31] y [32] se han realizado los cálculos para encontrar los valores de la actividad α y rendimiento químico de distintos tipos de muestras, tanto minerales como sólidos y líquidos procedentes del procesado del uranio. En la tabla 45, se muestran los resultados

obtenidos, juntamente con los diferentes recuentos α y β realizados para llegar a ellos.

Cada valor reseñado en esta tabla es media de seis ataques independientes de cada muestra (tres muestras con trazador y tres sin trazador) que, a su vez han sido contadas en tres planchetas preparadas con cada una de las soluciones obtenidas. Las desviaciones típicas de las actividades medias halladas que se dan en la columna 8, como se ve, son inferiores al 3% que caen dentro de las habituales en determinaciones de este tipo.

Por otra parte, parece ser que los rendimientos son independientes del tipo de muestra a analizar, dependiendo fundamentalmente de las condiciones en que se opere, como se ve por las desviaciones típicas de los rendimientos independientes de cada muestra. Como los rendimientos obtenidos en las determinaciones efectuadas oscilan entre el 85 y 97 %, valores que de no tenerlos en cuenta introducirán un gran error, se muestra patente la necesidad de utilizar en todos los casos trazador para evitar este inconveniente.

8.3.2. Utilización de ²³⁰Th como trazador

Como se ha dicho anteriormente, es posible utilizar el mismo io nio como trazador aprovechando que los minerales y residuos de la fabricación de uranio contienen siempre núclidos que son emisores β . En efecto, un sencillo cálculo matemático nos permite conocer tanto la actividad α del problema como el rendimiento total de la separación, operando de la manera siguiente:

TABLA 45

Valores de la actividad y rendimiento para distintos minerales y productos de la fabricación de uranio

MUESTRA	RECUE ^{nto} α muestra + trazador $\alpha/\min(2\pi)$ a	RECUE ^{nto} α muestra $\alpha/\min(2\pi)$ a'	RECUE ^{nto} β muestra + trazador β/\min b	RECUE ^{nto} β muestra β/\min b'	ACTIVIDAD β traza- dor β/\min P	ACTIVIDAD trazador α/\min π	ACTIVIDAD muestra calculada $\alpha/\min(2\pi)$ A	RENDIMIENTO R %
Torbenita	147,8	141,0	1143	34,1	1242	5,7	157,5 \pm 1,86	90,50 \pm 0,14
Carnotita	132,3	130,3	1216	33,17	1259	4,4	135,1 \pm 1,24	94,70 \pm 2,42
Uraninita	134,9	122,6	1220	28,63	1259	4,4	138,2 \pm 3,70	94,50 \pm 1,70
Mezcla torbenita + Autunita	24,1	21,1	1310	11,17	1392	6,1	19,78 \pm 0,15	93,40 \pm 2,54
Torta Pre cipitación Hierro	1032	1062	2623	798	1991	5,0	1106 \pm 15,44	92,90 \pm 5,5
Solución In fluyente por la co- lumna	397	410	1575	132	1692	5,0	458 \pm 4,91	85,60 \pm 4,4
Efluyente al final re- generación	374	341	1799	9,3	1832	6,1	377 \pm 4,90	97,67 \pm 1,0
Eluido des- pues de la regeneración	504	415	3914	1899	1834	5,0	562 \pm 15,15	89,10 \pm 2,1

Llamemos, como en el caso descrito antes,

Π = la actividad α del trazador ^{230}Th perfectamente conocida y exenta, en lo posible de partículas β

A = actividad α de la muestra a determinar

B = actividad β de la muestra a determinar

mientras que llamamos

a = la actividad α medida, de la muestra + trazador

a' = la actividad α medida, de la muestra

b = la actividad β medida, de la muestra + trazador

b' = la actividad β medida, de la muestra

Si llamamos R al rendimiento total de la separación y designamos por K la relación de las actividades α y β de la muestra en el momento de la separación, tendremos que,

$$a = (A + \Pi) R \quad [33]$$

$$b = BR \quad [34]$$

y como $K = \frac{A}{B} = \frac{a'}{b'}$ [35] porque se supone que la medida está realizada en un tiempo relativamente corto comparado con los periodos de semidesintegración de los núclidos que intervienen, podemos deducir de (33) y (34) que,

$$A = \frac{a}{R} - \Pi = \frac{aB}{b} - \Pi$$

El valor de B se puede obtener de [35], $B = A \frac{b'}{a'}$ y sustituyendo en la expresión anterior dará

$$A = \frac{a A \frac{b'}{a'}}{b} - \pi = \frac{a A b'}{b a'} - \pi \quad [36]$$

despejando A, la actividad de la muestra, tendremos

$$A = \frac{\pi b a'}{a b' - b a'} \quad [37]$$

igualdad que nos da la actividad de la muestra en función de parámetros medibles y conocidos.

8.3.2.1. Determinación del rendimiento

El rendimiento total en la separación del ionio utilizando trazador de ^{230}Th se puede deducir de las expresiones [33] y [37]

$$A = \frac{a}{R} - \pi \text{ y } A = \frac{\pi b a'}{a b' - b a'}$$

de donde $\frac{a}{R} - \pi = \frac{\pi b a'}{a b' - b a'}$ y

$$\frac{a}{R} = \frac{\pi a b' - \pi b a' + \pi b a'}{a b' - b a'}, \text{ siendo el valor del rendimiento}$$

$$R = \frac{a b' - b a'}{\pi b a'} \quad [38]$$

Los mismos minerales utilizados para la determinación de ionio empleando como trazador ^{234}Th de actividad β conocida se han ensayado también con éste procedimiento empleando como trazador ^{230}Th .

Así, en el mineral de uranio Torbernita (OIEA-1) se ha determinado ionio por el procedimiento descrito, para lo cual se han atacado 15 muestras de 1 gramo, añadiendo trazador de ^{230}Th en una cantidad de 52,520 desintegraciones por minuto. Del resultado del recuento de partículas alfa totales, se ha calculado el valor de la actividad así como el rendimiento que se dan en la tabla 46.

Puede observarse de los valores de la tabla que el rendimiento de la separación puede considerarse del 87,5 % con una desviación standard de $\pm 4,3$ que equivale al 4,9 % de desviación.

8.3.3. Utilización simultanea de los dos trazadores

Con objeto de dilucidar de una forma definitiva las ventajas e inconvenientes del empleo de estos trazadores en la determinación de ionio en minerales, se han realizado unos ensayos, en los que se emplean los dos trazadores, haciendo simultáneamente las medidas α y β de las muestras y patrones.

A éste fin se han utilizado dos minerales tipo primario, en los que esten en equilibrio, ó al menos se sospecha, el uranio e ionio. Estos minerales son pechblendas de distinto origen: uno español (mineral de Ratones) y otro francés (mineral de Maignac) con una concentración

TABLA 46

Valores de la actividad y rendimiento para el mineral Torbernita (OIEA-1) utilizando ^{230}Th como trazador

MUESTRA	ACTIVIDAD $\alpha\alpha/\text{min}$ (2^{ta})	RENDIMIENTO %
1	23746	90,4
2	23666	90,1
3	23096	87,9
4	24716	94,1
5	24036	91,5
6	20396	77,7
7	21656	82,5
8	24616	93,7
9	23166	88,2
10	22836	87,0
11	22676	86,0
12	23776	90,5
13	22086	84,1
14	21976	83,7
15	22316	85,0
	Media total	87,5 \pm 4,3

en uranio del 50,47 % y 71,49 % respectivamente. En la tabla 47 se dan los resultados del análisis espectrográfico de estos minerales con indicación de la concentración de los distintos elementos en forma de oxidos.

TABLA 47

Resultados del análisis espectrográfico de los minerales "Ratones" y "Maignac"

ELEMENTO COMO OXIDO	PECHBLENDA	
	"RATONES"	"MAIGNAC"
Ag ₂ O	0,03 %	—
Al ₂ O ₃	1	0,6 %
BaO	0,1	0,1
BeO	0,08	0,03
CaO	1	2
CoO	0,4	0,4
CuO	0,8	0,07
Fe ₂ O ₃	8	1
MgO	0,4	0,06
MnO	0,1	0,2
NiO	0,3	0,3
P ₂ O ₅	18	—
PbO	1	2
SiO ₂	3	6
SrO	0,4	—

La determinación de uranio se ha hecho por extracción con TBP en metil isobutilcetona siguiendo el método de Petrement y Palomares (80). Después de atacar la muestra con ácido nítrico, se lleva casi a sequedad y se redissuelve el residuo con NO_3H aproximadamente 4 M. El uranio se extrae con la mezcla extractante TBP 20 por ciento v/v en metilisobutilcetona. De la fase orgánica se reextrae el uranio con ácido sulfúrico 2N y cadmio metálico en perdigones, con objeto de reducir el uranio (VI) a uranio (IV) y facilitar el paso de éste a la fase acuosa. Se lleva la solución a humos de ácido sulfúrico, se diluye convenientemente y pasa por columna de reducción, que contiene esponja de cadmio electrolítico, que reduce a uranio (IV) el procedente de llevar a humos de ácido sulfúrico. El uranio reducido se valora de la forma usual utilizando dicromato potásico y sulfato ferroso.

El contenido de torio de estas pechblendas se ha determinado por fluorescencia de rayos X*, utilizando un tubo de rayos X de wolframio, a 75 Kv y 10 mA, con un cristal de topacio y un detector de centelleo de 0,825 Kv. En la pechblenda "Los Ratones" no se detecta la presencia de torio, y en la pechblenda de "Maignac" la relación de uranio/torio da un valor de 1345,4.

Para estos ensayos se han tomado 9 muestras de 0,5 gramos de cada mineral. A las tres primeras de cada uno de ellos no se le añade trazador; las tres siguientes llevan trazador de ^{230}Th en una cantidad de 22.030 cuentas por minuto y a las tres últimas se le añade trazador de ^{234}Th en una cantidad de 21.710 cuentas por minuto. Al mismo tiempo en matraces de 10 ml se toma el mismo número de cuentas de los dos trazado

* Análisis efectuados por el Laboratorio de Rayos X de la JEN, a quien damos las gracias.

res que se diluyen a su volumen con ácido nítrico 2N, para que estén en un medio ácido adecuado y no haya pérdidas por adsorción por las paredes del matraz mientras dure la separación del ionio de las muestras; estos últimos se utilizan como patrones en las medidas de actividad.

Las muestras se disgregan en crisoles de níquel con peróxido de sódio y se sigue el tratamiento ya indicado anteriormente.

Una vez realizada la separación el líquido procedente de la reextracción de la fase orgánica y que contiene el ionio, después de concentrar a pequeño volumen se pasa a matraces de 10 ml y se lleva a volumen con ácido nítrico 2N. De éstos matraces así como de los que contienen los patrones se toman por triplicado alícuotas de 1 ml sobre vidrios de reloj de 30 mm de diámetro, se evaporan a sequedad bajo lámparas de infrarrojo, y se calcinan en mechero, realizándose el recuento, por duplicado, de las partículas α y β , simultáneamente, de cada vidrio de reloj. En las tablas 48 y 49 se dan los valores de estos recuentos para los dos minerales ensayados, siendo éstos, valores medios de dos medidas realizadas sobre cada vidrio de reloj.

Con las expresiones [31] y [32] se han realizado los cálculos para determinar la actividad α y el rendimiento químico de la separación utilizando el trazador ^{234}Th y con las [37] y [38] se han obtenido los valores de la actividad y rendimiento utilizando el trazador ^{230}Th . En las tablas 50 a 53 se dan los valores de la actividad y rendimiento utilizando estas expresiones.

TABLA 48

Valores del recuento α y β para las muestras de pechblenda "Los Ratones"

Muestra	Vidrio Reloj	Actividad α corregido fondo	Actividad valor medio	Actividad β corregi do fondo	Actividad β valor medio
Mineral	1	1	5890	1547	1531
		2		1536	
		3		1511	
	2	4	5950	1531	1539
		5		1518	
		6		1569	
	3	7	5995	1546	1554
		8		1525	
		9		1591	
	4	10	8022	1577	1569
		11		1572	
		12		1557	
Mineral + trazador ^{230}Th	5	13	8037	1575	1580
		14		1582	
		15		1583	
6	16	7932	1535	1534	
	17		1517		
	18		1550		
7	19	6140	3656	3619	
	20		3598		
	21		3602		
Mineral + trazador ^{234}Th	8	22	5997	3526	3560
		23		3639	
		24		3514	
9	25	6299	3699	3656	
	26		3553		
	27		3716		
Patrón ^{230}Th	P-1	28	2203	52	52
		29		53	
		30		51	
Patrón ^{234}Th	P-2	31	3	2161	2171
		32		2152	
		33		2200	

TABLA 49

Valores del recuento α y β para las muestras de pechblenda de "Maignac"

Muestra	Vidrio Reloj	Actividad α corregido fondo	Actividad valor medio	Actividad β corregi do fondo	Actividad β valor medio
Mineral	1	1	8119	8067	2204
		2	8019		2180
		3	8062		2185
	2	4	8395	8397	2266
		5	8320		2238
		6	8477		2306
	3	7	8190	8112	2150
		8	8223		2172
		9	7933		2164
	4	10	9798	10125	2173
		11	10268		2203
		12	10308		2221
Mineral trazador ^{230}Th	5	13	10530	10122	2223
		14	9743		2156
		15	10092		2228
6	16	10202	10105	2189	
	17	10164		2155	
	18	9948		2149	
7	19	8281	8376	4255	
	20	8284		4234	
	21	8562		4362	
Mineral + trazador ^{234}Th	8	22	8560	8423	4185
		23	8376		4168
		24	8334		4176
9	25	8184	8273	4167	
	26	8292		4132	
	27	8342		4152	
Patrón ^{230}Th	P-3	28	2163	2136	79
		29	2134		64
		30	2112		63
Patrón ^{234}Th	P-4	31	3	3	2084
		32	3		2124
		33	3		2074

TABLA 50

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral pechblenda "Los Ratones" utilizando trazador de ^{234}Th

MUESTRA	p	T	a	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	2171	3	6240	3656	5859	1547	6740	92,5
2	2171	3	6061	3598	5901	1536	6700	93,1
3	2171	3	6119	3602	5909	1511	6515	93,9
4	2171	3	5905	3526	5926	1531	6403	92,2
5	2171	3	6282	3639	5828	1518	6804	92,3
6	2171	3	5805	3514	6095	1569	6235	93,1
7	2171	3	6411	3699	6079	1546	6723	95,3
8	2171	3	6142	3553	5734	1525	6941	88,4
9	2171	3	6344	3716	6171	1591	6615	95,9
						Valor medio	6631	92,97

TABLA 51

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral pechblenda "Maignac" utilizando trazador de ²³⁴Th

MUESTRA	P	n	a	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	2094	3	8281	4255	8119	2204	8634	95,9
2	2094	3	8284	4234	8019	2180	8746	94,7
3	2094	3	8562	4362	8062	2185	8776	97,5
4	2094	3	8560	4185	8395	2266	9556	89,6
5	2094	3	8376	4168	8320	2238	9153	91,5
6	2094	3	8334	4176	8477	2306	9136	91,2
7	2094	3	8184	4167	8190	2150	8496	96,4
8	2094	3	8292	4132	8223	2172	8935	92,8
9	2094	3	8342	4152	7933	2164	9303	89,6
						Valor medio	8971	93,2

TABLA 52

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral pechblenda "Los Ratones" utilizando trazador de ^{230}Th

MUESTRA	Tt	a	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	2203	7968	1577	5859	1547	6594	90,6
2	2203	7843	1572	5901	1536	7376	81,9
3	2203	8255	1557	5909	1511	6193	98,3
4	2203	8339	1575	5926	1531	5935	102,7
5	2203	8055	1582	5828	1518	6753	89,9
6	2203	7696	1583	6095	1569	8759	70,2
7	2203	8003	1535	6079	1546	6759	89,3
8	2203	7768	1517	5734	1525	6088	93,7
9	2203	8026	1550	6171	1591	6576	91,4
					Valor medio	6781	89,8

TABLA 53

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral pechblenda "Maignac" utilizando trazador de ^{230}Th

MUESTRA	T	a	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	2136	9798	2173	8119	2204	9535	84,0
2	2136	10268	2203	8019	2180	7997	101,3
3	2136	10308	2221	8062	2185	8283	98,9
4	2136	10530	2223	8395	2266	7667	107,4
5	2136	9743	2156	8320	2238	9908	80,9
6	2136	10092	2228	8477	2306	9199	89,0
7	2136	10202	2189	8190	2150	9558	87,2
8	2136	10164	2155	8223	2172	8690	93,9
9	2136	9948	2149	7933	2164	8129	96,9
				Valor medio		8774	93,3

8.3.4. Ventajas de la utilización del trazador de ^{234}Th

Como puede observarse en las tablas 50 a 53 los rendimientos son algo superiores empleando trazador β , ^{234}Th , siendo la dispersión en tre los valores de los mismos menor que cuando se utiliza trazador de ^{234}Th , lo que significa que la precisión del método es mayor. En éste caso particular de la determinación de ionio en pechblenda, debido a contener gran cantidad de ionio las diferencias entre utilizar un trazador u otro, son mínimas, apreciándose más estas diferencias cuando se determina ionio en un mineral corriente de uranio en el que por existir poca actividad β puede añadirse un emisor β como trazador, que permite, aplicando las fórmulas deducidas anteriormente para la actividad y rendimiento, obtener unos resultados con precisión y exactitud muy aceptables.

De aquí se puede deducir la conveniencia de emplear trazador de ^{234}Th cuando el mineral objeto del análisis contiene pocas partículas β ; en éste caso las medidas y los cálculos se efectúan teniendo en cuenta las partículas β añadidas, y como éstas se pueden medir independientemente del problema y no interfieren en la determinación de ionio, los resultados irán menos afectados de error.

No obstante, en ciertos casos como son los líquidos o residuos sólidos procedentes de la fabricación del uranio que pueden contener muchos emisores β , el añadir un trazador β como es el ^{234}Th puede interferir en la determinación y fallar los resultados, pudiendo ser conveniente entonces añadir un trazador emisor α , como es el caso del mismo ionio ^{230}Th , con lo que estamos en el caso más favorable a semejanza del caso anterior.

9. ESTUDIO SOBRE LOS ERRORES EN LAS MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL IONIO

9.1. Causas de error en el recuento de partículas α totales

El espectro de las partículas α de una muestra radiactiva preparada aplicando el método descrito a una muestra de mineral de uranio (figs. 23 y 24), pone de manifiesto que, además de partículas con una energía de 4,68 Mev, correspondientes al ionio, existen también otras de energía de 5,7 y 5,97 Mev, procedentes del ^{227}Th , separado conjuntamente con aquél y procedente del ^{235}U presente en una proporción del 0,72 % en el uranio natural. Esto hace que en el contaje de las alfas totales de las muestras se cometa un error por exceso, si se atribuyen todas las partículas contadas únicamente al iónio, existiendo la necesidad de conocer este error para hacer las correcciones oportunas. En el presente capítulo se trata de evaluar este error, de una manera cuantitativa.

9.2. Corrección debida a otros emisores alfa que acompañan al ^{230}Th

Al separar el Th de los demás elementos que lo acompañan en el mineral, lo harán al mismo tiempo sus isótopos que en él existan alguno de los cuales son emisores α que, a su vez, en su desintegración, producen otros emisores α de su misma serie radiactiva. En la tabla 54 se dan estos juntamente con su tipo de desintegración, su período y la serie de la que proceden (82).

TABLA 54

Isótopos de Th que pueden coexistir en minerales y residuos del procesamiento de U

ISOTOPOS	Tipo de desintegración	PERIODO	Serie radiactiva
^{234}Th	beta	24,1 d.	$4n + 2$
^{230}Th (Io)	alfa	$7,6 \times 10^4$ a.	$4n + 2$
^{231}Th	beta	25,64 h.	$4n + 3$
^{227}Th	alfa	18,17 d.	$4n + 3$
^{232}Th	alfa	$1,41 \times 10^{10}$ a.	$4n$
^{228}Th	alfa	1,91 a.	$4n$

De todos estos isótopos, y a la vista de la tabla se puede deducir que:

El ^{234}Th emite partículas β y por lo tanto no interfiere en el recuento α . Su inmediato descendiente, ^{234}Pa , también es emisor β que se desintegra para dar ^{234}U que por su gran período de desintegración ($2,48 \times 10^5$ años), queda en éste cortada la cadena de desintegración sin producirse actividad apreciable debida a él y sus descendientes.

El ^{230}Th es el núcleo que interesa determinar, y, puede calcularse que, en un mineral en equilibrio radiactivo, su actividad por miligramo de uranio es de 794, 5 dd/mm y que por ser su inmediato descendiente, el ^{226}Ra de período muy largo queda cortado en éste la cadena sin obtenerse actividad alfa apreciable debida a los demás descendientes.

El ^{231}Th es emisor β y corta la cadena su inmediato núcleo descendiente, ^{231}Pa , que tiene un período de semidesintegración de 32,428 años.

El ^{227}Th emite partículas α en una proporción de 34,1 desintegraciones por minuto por miligramo de uranio, si está en equilibrio con el ^{235}U ; pero además, en unos 17 días, como se deduce más adelante, alcanza el equilibrio transitorio con sus descendientes, de los cuales cuatro poseen desintegración α en una proporción de un 100 % (muy aproximadamente).

El ^{232}Th y ^{228}Th , que son de la misma serie radiactiva, 4n, introducen un error muy pequeño por la baja actividad específica del primero. Se puede hacer una estimación de este error en un caso extremo de un mineral de uranio con una riqueza del 0,1% en este elemento, que contuviera 10 μg de ^{232}Th por gramo de uranio, cantidades estas que suelen ser las más corrientes en la mayoría de los minerales españoles. En el momento de la separación, la actividad debida a los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th sería de 4,92 dpm y miligramo de uranio, que frente a los 794,5 dpm que proceden de ^{230}Th , daría un error por exceso de 0,62 % valor que iría subiendo hasta alcanzar el 1,85 % cuando todos los núclidos de la serie 4n, descendientes de ^{232}Th , se pusieran en equilibrio con éste, lo que se consigue aproximadamente al cabo de unos 30 días. El error, por tanto, estará comprendido entre estos límites y es lo suficientemente pequeño para necesitar corregirlo. De todas formas, para casos en que el contenido de ^{232}Th fuera superior, ó el contenido en uranio inferior al supuesto antes, el error habría que determinarlo, bien por determinación previa del Th ó bien por espectrometría alfa de análisis de altura de impulsos.

9.3. Cálculo de la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes emisores α

Para realizar el cálculo de la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes emisores α , se puede deducir que el número de desintegraciones ocurridas, D_h , en todos ellos (pertenecientes a la serie $4n + 3$) durante un intervalo del tiempo entre t y $t + \Delta t$ viene dado por

$$D_h = \int_t^{t+\Delta t} \left[\sum_1^n \left(\frac{dN_i}{dt} \right) + \sum_1^{n-1} \left(\frac{dN_i}{dt} \right) + \dots \left(\frac{dN_i}{dt} \right) \right] dt \quad [39]$$

donde N_i es el número de átomos de cada núcleo de la serie en el instante t , y n el número de términos que se consideran. En el caso que nos ocupa $n = 7$, pero teniendo en cuenta que los hijos de ^{223}Ra (emisor α , con 11,68 días de período de semidesintegración, inmediato descendiente del ^{227}Th) (83) son:

- ^{219}Rn , emisor α (período de semidesintegración 9,3 seg)
- ^{215}Po , emisor α (período de semidesintegración $1,33 \times 10^{-3}$ seg)
- ^{211}Pb , emisor β (período de semidesintegración 36,1 min)
- ^{211}Bi , emisor β (período de semidesintegración 2,15 min)
- ^{207}Tl , emisor β (período de semidesintegración 4,78 min)

todos de período de semidesintegración mucho menor que el de ^{223}Ra , se puede considerar que se alcanza el equilibrio en un tiempo inferior al que transcurre desde la separación química hasta el recuento, y como el ^{211}Pb y ^{207}Tl son emisores β , se puede integrar la ecuación [39] obteniéndose

$$D_h = \frac{A_0(5\lambda_B - \lambda_A)}{\lambda_B - \lambda_A} e^{-\lambda_A t} (1 - e^{-\lambda_A \Delta t}) - \frac{4A_0\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} e^{-\lambda_B t} (1 - e^{-\lambda_B \Delta t}) \quad [40]$$

donde,

A_0 = el número de átomos de ^{227}Th en el momento de la separación

$\lambda_A = 2,65 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, la constante de desintegración del ^{227}Th

$\lambda_B = 4,30 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, la constante de desintegración del ^{223}Ra

9.4. Trazado de la curva de corrección

9.4.1. Caso de equilibrio

En el caso de la determinación de ^{230}Th en minerales de uranio, se puede suponer que se cumple

$$\frac{\text{Actividad } ^{238}\text{U}}{\text{Actividad } ^{235}\text{U}} = \frac{\text{Actividad } ^{230}\text{Th}}{\text{Actividad } ^{227}\text{Th}} \quad [41]$$

no solamente por ser el caso normal, sino porque aunque esto no ocurriera exactamente, siempre la proporción de ^{230}Th en uranio es tan próxima a la del equilibrio, que el error que se comete al hacer tal suposición es despreciable frente al del método de determinación, por lo que se puede calcular la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes con toda facilidad.

De esta forma resulta, $A_0 = 12,88 \times 10^5$ átomos de ^{227}Th por mi ligrama de uranio. Considerando el tiempo de recuento $\Delta t = 1$ minuto y tomando como parámetros para hallar el valor de la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes, los que se dan a continuación,

$$A_0 = 12,88 \times 10^5 \text{ átomos de } ^{227}\text{Th/mg U}$$

$$\lambda_A = 2,65 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_B = 4,30 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$t = 1 \text{ minuto}$$

se obtiene

$$\frac{A_0 (5\lambda_B - \lambda_A)}{\lambda_B - \lambda_A} = 147,16 \times 10^5$$

$$\frac{4A_0\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} = 82,77 \times 10^5$$

$$(1 - e^{-\lambda_A \Delta t}) = 2,65 \times 10^{-5}$$

$$(1 - e^{-\lambda_B \Delta t}) = 4,30 \times 10^{-5}$$

Con estos valores, y dando a t los sucesivos desde 0 a 40 días, de uno en uno, se ha construido la curva I de la figura 21, en la cual se ha representado la relación del ^{230}Th en función del tiempo. Estos valores se dan en la tabla 55. Con los valores de la segunda columna de esta tabla se puede realizar la corrección a la actividad medida, para obtener la correspondiente al ^{230}Th , conociendo el tiempo transcurrido desde que se realizó la separación (presipitación del fluoruro) al de medida, con solo tener en cuenta que,

$$Ac \text{ } I_o = \frac{Ac. \text{ total medida}}{1 + R}$$

[42]

en la que $Ac \text{ } I_o$ es la actividad del ^{230}Th .

La curva II de la figura 21 análoga a la anterior, da la actividad del ^{227}Th y sus hijos por mg de U en función del tiempo; en este caso,

$$AcI_o/mgU = Ac \text{ total} / mgU - Ach / mgU$$

siendo Ach, la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes.

Esta curva tiene validez solamente para los casos en que se cumpla que el ^{235}U esté en equilibrio con el ^{227}Th (caso normal) y que sea conocido el contenido de uranio del mineral en el que se determina el ^{230}Th .

9.4.2. Caso de no equilibrio

Cuando no se cumplieran ninguna de las premisas que hemos supuesto para trazar estas curvas, como ocurre en el caso de la determinación de ^{230}Th en residuos sólidos o líquidos procedentes del procesado de uranio, en los que probablemente no se cumple la relación [41], se puede obtener la actividad correspondiente al ^{230}Th realizando dos medidas de la actividad total en dos tiempos suficientemente separados. En efecto, la ecuación [40] se puede poner en la forma:

$$D_h = \frac{A_o}{\lambda_B - \lambda_A} \left[(5\lambda_B - \lambda_A) e^{-\lambda_A t} (1 - e^{-\lambda_A \Delta t}) - 4\lambda_A e^{-\lambda_B t} (1 - e^{-\lambda_B \Delta t}) \right] \quad [43]$$

como la actividad total es:

$$Ac \text{ total} = Ac \text{ Io} + Ach$$

(siendo $Ach = D_h$ para $t = 1$ minuto)

o sea:

$$Ac \text{ total} = Ac \text{ Io} + \frac{A_o}{\lambda_B - \lambda_A} Q(t)$$

llamado $Q(t)$ al término de la ecuación [43] encerrado entre corchetes, para simplificar. Si la actividad total se mide después de transcurridos dos tiempos diferentes desde la separación del ^{230}Th (precipitación como fluoruro), obtendremos dos valores de $Ac \text{ total}$ (t_1) y $Ac \text{ total}$ (t_2) que corresponderán a los dos valores $Q(t_1)$ y $Q(t_2)$ que tome en estos mismos tiempos dicha función, y de esta forma se puede establecer un sistema de dos ecuaciones cuyas dos únicas incógnitas serán $Ac \text{ Io}$ y A_o :

$$Ac \text{ total} (t_1) = Ac \text{ Io} + A_o \frac{Q(t_1)}{\lambda_B - \lambda_A}$$

$$Ac \text{ total} (t_2) = Ac \text{ Io} + A_o \frac{Q(t_2)}{\lambda_B - \lambda_A}$$

eliminando entre los dos A_o se obtiene finalmente:

$$Ac \text{ Io} = \frac{Q(t_2) Ac \text{ total} (t_1) - Q(t_1) Ac \text{ total} (t_2)}{Q(t_2) - Q(t_1)} \quad [44]$$

TABLA 55

Tabla para la corrección en la radiometría del ²³⁰Th. Caso de equilibrio

TIEMPO (dias)	CURVA I R	TIEMPO (dias)	CURVA I R
0	0,0430	21	0,0981
1	0,0514	22	0,0973
2	0,0590	23	0,0961
3	0,0658	24	0,0950
4	0,0717	25	0,0938
5	0,0770	26	0,0924
6	0,0814	27	0,0910
7	0,0853	28	0,0895
8	0,0890	29	0,0880
9	0,0916	30	0,0862
10	0,0939	31	0,0846
11	0,0958	32	0,0829
12	0,0973	33	0,0813
13	0,0986	34	0,0793
14	0,0993	35	0,0777
15	0,0999	36	0,0760
16	0,1001	37	0,0743
17	0,1002	38	0,0726
18	0,1000	39	0,0708
19	0,0995	40	0,0690
20	0,0989		

Los valores de la función $\phi(t)$ se dan en la tabla 56 calculados para $t = 1$ minuto. Con estos valores se ha contruido la curva representada en la figura 22. Basta, entonces, sustituir en la expresión [44] los valores de la actividad medidos en los dos tiempos, y los de la función $\phi(t)$ interpolados, bien de la tabla o de la gráfica, para los mismos tiempos, con lo que se obtiene directamente la actividad debida al ^{230}Th .

9.5. Comprobación de la exactitud de estas expresiones

Se ha comprobado experimentalmente la exactitud de estas expresiones aplicandolas al caso de la medida de la actividad en los espectros α dados en las figuras 23 y 24, en los que puede verse perfectamente separados los impulsos pertenecientes al ^{230}Th y los pertenecientes al ^{227}Th y demás núclidos de la serie $(4n + 3)$, que son proporcionales a las áreas de los respectivos picos en ellos representados.

Como ya se ha indicado, el primer espectro ha sido realizado 4 días después de la precipitación como fluoruro y 35 días después del ataque, y el segundo 67 días después de la precipitación y 102 días después del ataque.

En el primer espectro la relación de la suma de las áreas de los picos pertenecientes a los hijos del ^{227}Th respecto a la del ^{230}Th es 0,0137 mientras que en el segundo espectro esta relación es 0,00963, que confirma que la actividad de los hijos del ^{227}Th disminuye. Ahora bien en el ataque no cuantitativo con ácido sulfúrico para preparar la muestra

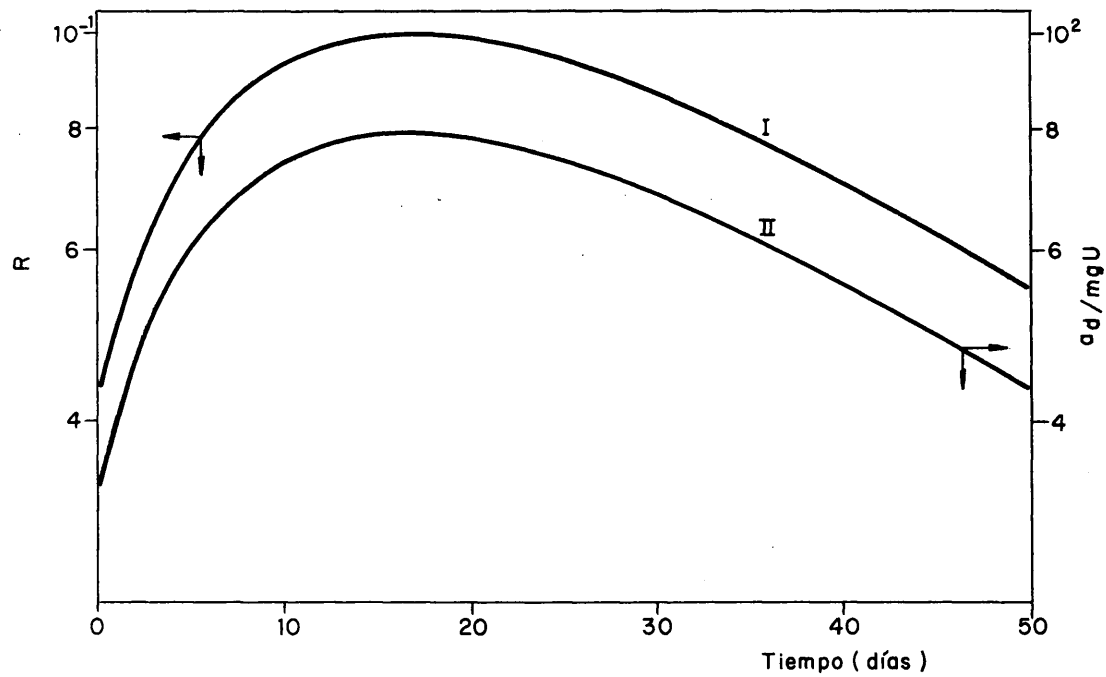


FIG. 21. - I, VALOR DE LA RELACION R DE LA ACTIVIDAD DEL ²²⁷Th Y SUS DESCENDIENTES RESPECTO A LA ACTIVIDAD DEL ²³⁰Th, EN FUNCION DEL TIEMPO. II, ACTIVIDAD DEL ²²⁷Th Y DESCENDIENTES POR mg DE U, EN FUNCION DEL TIEMPO. CASO DE EQUILIBRIO.

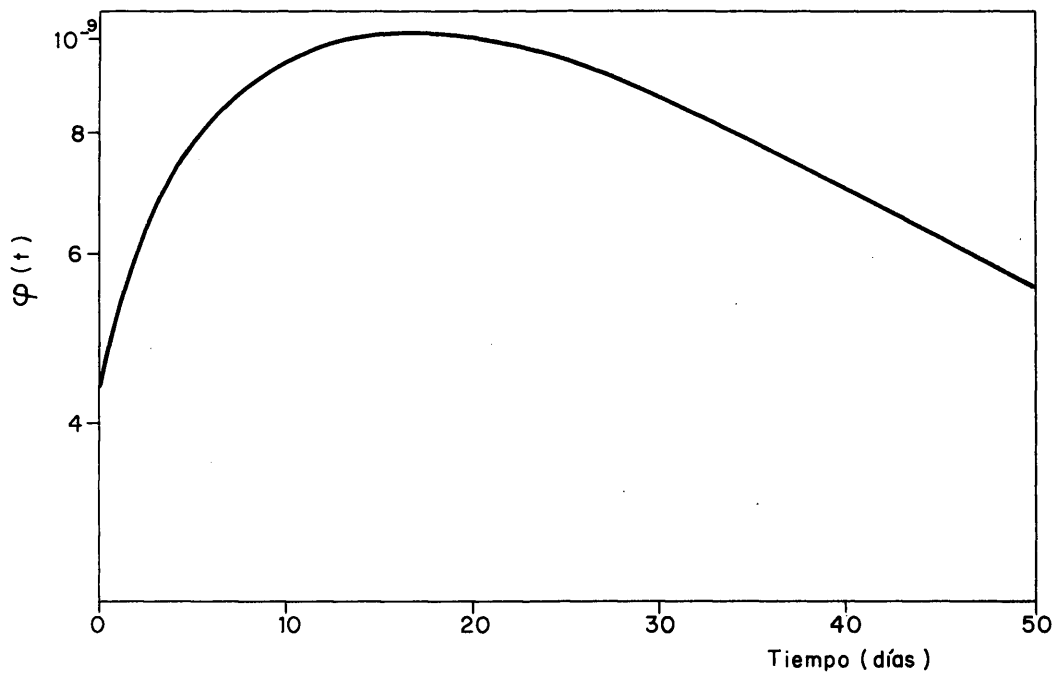


FIG. 22. - VALOR DE LA FUNCION $\varphi(t)$ EN FUNCION DEL TIEMPO. CASO DE NO EQUILIBRIO.

medida es posible que no se disuelvan todos los descendientes del ^{227}Th en la misma proporción que éste, rompiéndose, por tanto, el equilibrio radiactivo. Igualmente, en la preparación de la muestra por electrolisis no debe ocurrir la deposición del radio, y nuevamente queda roto el equilibrio, si se hubiera alcanzado. Por lo tanto, estamos en el caso de la aplicación de la gráfica de la curva 22, para calcular la actividad debida al ^{230}Th conocida la actividad total de la muestra.

Si suponemos que la actividad relativa del ^{230}Th es 100, entonces la actividad total del ^{230}Th y ^{227}Th más sus hijos será 101,37 en el momento de realizarse el primer espectro (2 días de la electrodeposición de la muestra), y 100,963 a los 65 días en el segundo espectro.

La función $\varphi(t)$ según la gráfica de la figura 22 (6 de la tabla correspondiente) vale para esos dos tiempos $\varphi(t_2) = 6,05 \times 10^{-10}$ y $\varphi(t_{65}) = 3,87 \times 10^{-10}$. Aplicando la ecuación [44] y sustituyendo los términos por sus valores correspondientes se tiene

$$A_c I_o = \frac{218,52}{2,18} = 100,2$$

prácticamente la actividad supuesta para el ^{230}Th , lo que confirma la validez de esta suposición.

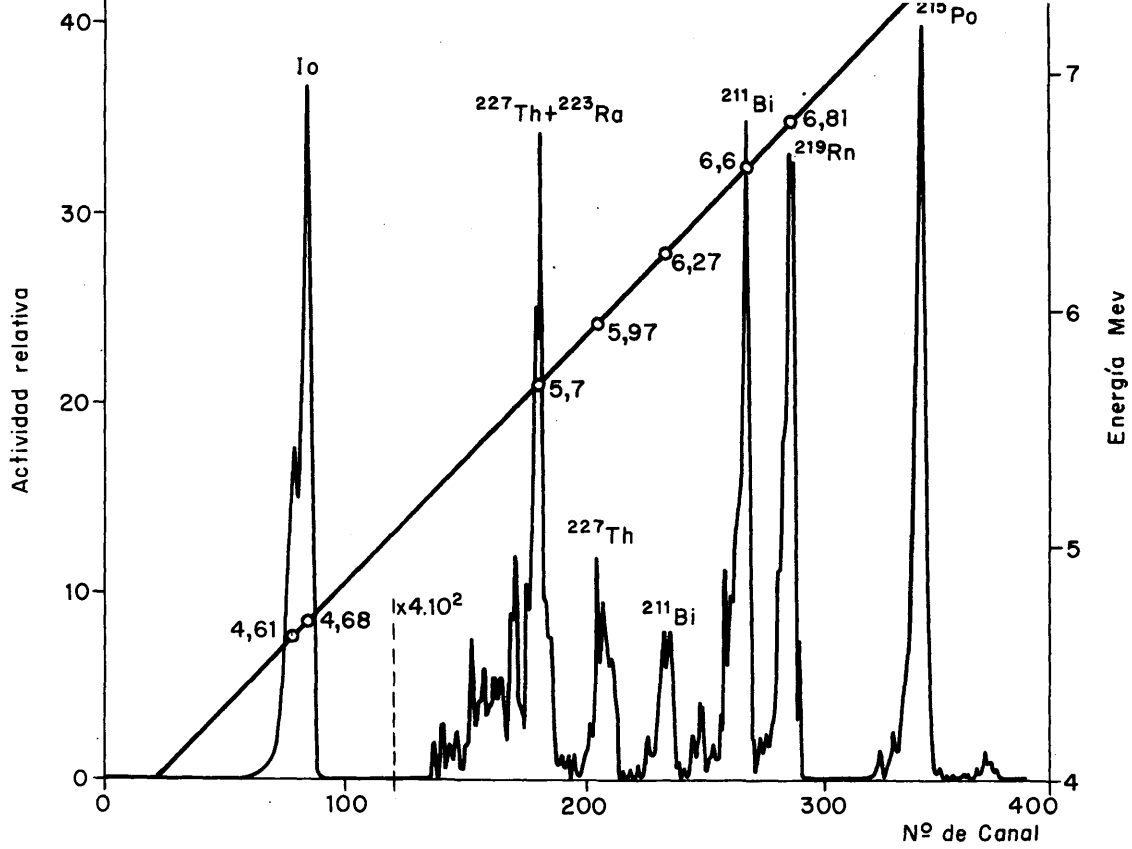


FIG. 23.- ESPECTRO ALFA DEL IONIO Y NUCLIDOS DE LA SERIE 4n+3, 4 DIAS DESPUES DE LA PRECIPITACION COMO FLUORUROS. .

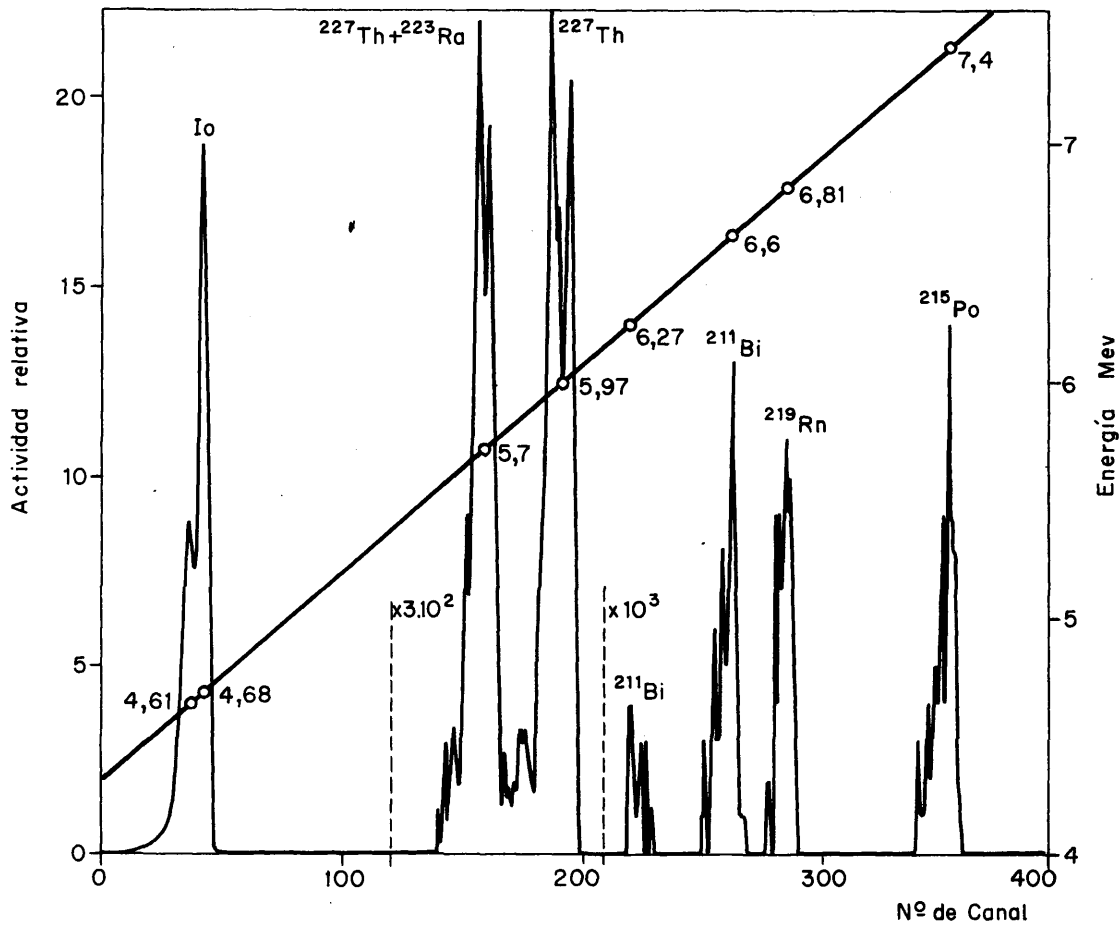


FIG. 24.- ESPECTRO ALFA DEL IONIO Y NUCLIDOS DE LA SERIE 4n+3, 67 DIAS DESPUES DE LA PRECIPITACION COMO FLUORUROS.

TABLA 56

Tabla para la corrección en la radiometría del ^{230}Th . Caso de no equilibrio

TIEMPO (dias)	CURVA III $Q(t)$	TIEMPO (dias)	CURVA III $Q(t)$
0	$4,3665 \times 10^{-10}$	21	$9,9809 \times 10^{-10}$
1	$5,2290 \times "$	22	$9,8938 \times "$
2	$6,0034 \times "$	23	$9,7726 \times "$
3	$6,6953 \times "$	24	$9,6650 \times "$
4	$7,2901 \times "$	25	$9,5352 \times "$
5	$7,8237 \times "$	26	$9,3949 \times "$
6	$8,2751 \times "$	27	$9,2473 \times "$
7	$8,6735 \times "$	28	$9,0982 \times "$
8	$9,0270 \times "$	29	$8,9421 \times "$
9	$9,3112 \times "$	30	$8,7666 \times "$
10	$9,5455 \times "$	31	$8,6084 \times "$
11	$9,7442 \times "$	32	$8,4353 \times "$
12	$9,8953 \times "$	33	$8,2644 \times "$
13	$10,0299 \times "$	34	$8,0674 \times "$
14	$10,0979 \times "$	35	$7,9041 \times "$
15	$10,1620 \times "$	36	$7,7293 \times "$
16	$10,1832 \times "$	37	$7,5612 \times "$
17	$10,1852 \times "$	38	$7,3799 \times "$
18	$10,1683 \times "$	39	$7,1954 \times "$
19	$10,1231 \times "$	40	$7,0176 \times "$
20	$10,0618 \times "$		

9.6. Aplicación de éstas correcciones a la determinación de ionio en pechblenda

Puesto que, según se ha visto anteriormente, el ^{227}Th es el emisor que puede introducir errores de cierta consideración en la determinación de la actividad debida al ionio y por tanto en la determinación de su concentración en el mineral, es preciso aplicar las correcciones deducidas más arriba para obtener resultados correctos. La aplicación de estas correcciones a la determinación de la actividad del ionio se ha realizado tanto en los minerales analizados como en los residuos sólidos y líquidos procedentes del procesado de uranio y cuyos resultados se dan en el capítulo siguiente. Previamente los valores de la actividad total se corrigen para obtener dicha actividad en geometría 2π . Así en el caso de los minerales de pechblenda analizados anteriormente, los valores de su actividad total A, dados en las tablas 50 a 53 calculados utilizando los trazadores ^{234}Th y ^{230}Th respectivamente hay que corregirlos para obtener su actividad en geometría 2π . Para ello como la solución patrón de referencia de ^{230}Th utilizada emite partículas α en una proporción de $5,12 \times 10^4$ des. $\text{min}^{-1} \text{gr}^{-1}$, y la solución tiene una densidad $D = 1,104$, el número de desintegraciones por ml. de solución será $5,12 \times 10^4 \times 1,104 = 5,65 \times 10^4$, y el número de cuentas por minuto y mililitro 28260.

La solución patrón preparada a partir de la referencia tiene una actividad de 17800 cuentas por minuto y mililitro. Entonces, la relación $28260/17800 = 1,588$ será el factor por el que hay que multiplicar las actividades medidas de las muestras para que dé la actividad total en 2π . Estos valores se dan en las tablas 57 a 60 columna 3.

La corrección debida a otros isótopos emisores α se obtiene a partir de la tabla 55 en que se da la relación R entre la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes con respecto a la actividad de ^{230}Th . Como el tiempo transcurrido entre la precipitación como fluoruros y la medida es de 20 y 21 días, aplicando la relación [42],

$$Ac \text{ Io} = \frac{Ac \text{ total medida}}{1 + R}$$

se tiene la actividad del ^{230}Th ya que se supone que, en estos minerales de tipo primario se cumple la relación

$$\frac{\text{Actividad } ^{238}\text{U}}{\text{Actividad } ^{235}\text{U}} = \frac{\text{Actividad } ^{230}\text{Th}}{\text{Actividad } ^{227}\text{Th}}$$

porque el ^{230}Th debe estar en equilibrio con el uranio en estos minerales. El valor corregido de esta actividad se da en la columna 6 de las tablas anteriores.

Con este valor se puede deducir el número de μg de ^{230}Th por gramo de mineral. Puesto que 1 μg de ^{230}Th emite 22700 α/min (27), dividiendo las actividades medidas por 22700 nos dará el número de μg de ^{230}Th presentes, en 0,5 gr de mineral, que es la cantidad de que se ha partido para el ataque. En las tablas 57 a 60 columna 7 se da el número de μg de ^{230}Th por gramo de mineral, así como el valor medio y la desviación típica de la media. En la columna 8 de las mismas tablas se dan el número de μg de ^{230}Th por gramo de uranio, sabiendo que la concentración de éste es de 50, 47 % y 71, 49 % para las pechblendas "Los Ratones" y "Maignac", respectivamente.

TABLA 57

Valores corregidos del contenido de ^{230}Th en la pechblenda "Los Ratones" utilizando trazador de ^{234}Th

Muestra	Actividad calculada $\alpha\alpha/\text{min}$	Actividad calculada $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	Inter. Precip Medida (dias)	R	Activ. corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	6740	10703	20	0,0989	974	$8,58 \times 10^{-1}$	17,10
2	6700	10640	20	0,0989	968	$8,53 \times 10^{-1}$	17,00
3	6515	10346	20	0,0989	941	$8,29 \times 10^{-1}$	16,52
4	6403	10168	20	0,0989	925	$8,15 \times 10^{-1}$	16,24
5	6804	10805	20	0,0989	983	$8,66 \times 10^{-1}$	17,26
6	6235	9901	20	0,0989	901	$7,94 \times 10^{-1}$	15,83
7	6723	10676	20	0,0989	971	$8,55 \times 10^{-1}$	17,04
8	6941	11022	20	0,0989	1003	$8,84 \times 10^{-1}$	17,62
9	6615	10505	20	0,0989	956	$8,42 \times 10^{-1}$	16,78
					Valor medio	$8,44 \times 10^{-1}$	16,82
							$\sigma = 0,55$

TABLA 58

Valores corregidos del contenido de ^{230}Th en la pechblenda "Ratones" utilizando trazador de ^{230}Th

Muestra	Actividad calculada α/min	Actividad calculada α/min (2π)	Interv. Precip. Media (dias)	R	Actividad corregida α/min (2π)	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	6594	10471	20	0,0989	953	$8,40 \times 10^{-1}$	16,74
2	7376	11713	20	0,0989	1066	$9,39 \times 10^{-1}$	18,72
3	6193	9834	20	0,0989	895	$7,88 \times 10^{-1}$	15,71
4	5935	9425	20	0,0989	858	$7,56 \times 10^{-1}$	15,07
5	6753	10724	20	0,0989	976	$8,60 \times 10^{-1}$	17,14
6	8759	13909	20	0,0989	1266	$11,15 \times 10^{-1}$	22,22
7	6759	10733	20	0,0989	977	$8,61 \times 10^{-1}$	17,16
8	6088	9668	20	0,0989	880	$7,75 \times 10^{-1}$	15,45
9	6578	10443	20	0,0989	950	$8,37 \times 10^{-1}$	16,68
				Valor medio		$8,63 \times 10^{-1}$	17,21

$\sigma = 2,2$

TABLA 59

Valores corregidos del contenido de ^{230}Th en la pechblenda "Maignac" utilizando trazador de ^{234}Th

Muestra	Actividad calculada $\alpha\alpha/\text{min}$	Actividad calculada $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Interv. Procip Medida (dias)	R	Actividad corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	8634	13711	21	0,0981	12486	1,10	15,67
2	8746	13889	21	0,0981	12648	1,11	15,82
3	8776	13936	21	0,0981	12691	1,12	15,96
4	9556	15175	21	0,0981	13819	1,22	17,38
5	9153	14535	21	0,0981	13236	1,17	16,67
6	9136	14508	21	0,0981	13212	1,16	16,53
7	8496	13492	21	0,0981	12287	1,08	15,39
8	8935	14189	21	0,0981	12921	1,14	16,24
9	9303	14773	21	0,0981	13454	1,18	16,81
Valor medio						1,14	16,27
						$\sigma = 0,63$	

En estas tablas, en las columnas que dan los valores del contenido en ionio por gramo de uranio se observan algunos de estos que se desvian por defecto ó por exceso del valor medio en una cierta cantidad que, se presenta la duda de si se deben ó no rechazar estos valores extremos. Existen varios criterios para resolver este problema. Uno de ellos es la

estadística " g_n " que es una aproximación a la resolución de dicho problema (84). El valor de " g_n ", criterio de rango para probar un valor extremo se determina del modo siguiente:

Se determinan dos rangos, el rango R_1 , en el que se incluyen todos los valores, y el rango R_2 , en el que se ha excluido el valor demasiado alto ó demasiado bajo. La razón R_1/R_2 es " g_n ".

TABLA 60

Valores corregidos del contenido de ^{230}Th en la pechblenda "Maignac" utilizando trazador de ^{230}Th

Muestra	Actividad calculada α/min	Actividad calculada α/min (2π)	Inter. Precip Medida (dias)	R	Actividad corregida α/min (2π)	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	9535	15142	21	0,0981	13789	1,21	17,24
2	7997	12699	21	0,0981	11564	1,02	14,53
3	8283	13153	21	0,0981	11980	1,05	14,86
4	7667	12175	21	0,0981	11087	0,98	13,96
5	9908	15734	21	0,0981	14328	1,26	17,95
6	9199	14608	21	0,0981	13303	1,17	16,67
7	9558	15178	21	0,0981	13822	1,22	17,38
8	8690	13800	21	0,0981	13567	1,11	15,82
9	8129	12909	21	0,0981	11756	1,04	14,82
					Valor medio	1,12	15,93
							$\sigma = 1,43$

Comparando los valores experimentales con los valores críticos de " g_n ", valores teóricos obtenidos de las tablas (85) dados en función del número de determinaciones independientes, para niveles de probabilidad del 95 y 99 por ciento, siendo éstos los máximos valores aceptados, si para un valor extremo de una serie de datos " g_n " excede del valor teórico para el nivel de probabilidad deseado se rechaza el valor extremo.

En general, cuando se usa el método " g_n " para determinar si un resultado debe retenerse o rechazarse, la probabilidad de que sea rechazado un valor extremo cuando debiera retenerse el del 5 por ciento al nivel del 95 por ciento de probabilidad y del 1 por ciento al nivel de 99 por ciento.

Así en la tabla 57 el resultado 15,83 es bajo comparado con los restantes. Calculando " g_n " obtendremos:

$$R_1 = 17,62 - 15,83 = 1,79$$

$$R_2 = 17,62 - 16,24 = 1,38$$

$$"g_n" = \frac{1,79}{1,38} = 1,3$$

Comparando este valor de "g" con el teórico para $N = 9$ y nivel de probabilidad del 95 por ciento resulta

$$g_n = 1,3 \text{ (calculado)}$$

$$g_n = 1,775 \text{ (teórico)}$$

El resultado ensayado no se puede rechazar porque el valor de " g_n " calculado es menor que el teórico.

En la tabla 58, el valor 22,22 es alto comparado con los restantes. El valor de " g_n " calculado será:

$$R_1 = 22,22 - 15,07 = 7,15$$

$$R_2 = 18,72 - 15,07 = 3,65$$

$$g_n = \frac{R_1}{R_2} = \frac{7,15}{3,65} = 1,96$$

comparando con el valor teórico de " g_n " para $N = 9$ y 95 por ciento de nivel de probabilidad de

$$g_n = 1,96 \text{ (calculado)}$$

$$g_n = 1,776 \text{ (teórico)}$$

y el resultado anterior hay que rechazarlo.

El valor 13,96 de la tabla 60 es bajo comparado con los restantes. El valor de " g_n " calculado será

$$R_1 = 17,95 - 13,96 = 3,99$$

$$R_2 = 17,95 - 14,53 = 3,42$$

$$g_n = \frac{3,99}{3,42} = 1,17$$

$$g_n = 1,17 \text{ (calculado)}$$

$$g_n = 1,776 \text{ (teórico)}$$

por tanto el valor ensayado no se puede rechazar.

Otro criterio para rechazar ó no valores es el de Chauvenet. Este establece que una observación debe ser desechada si la probabilidad que ocurra es igual o menor que $1/2N$, siendo N el número de observaciones. Comparando los valores calculados con los teóricos obtenidos de las tablas (86) que dan los límites en términos de la relación de la desviación standard $(x - \bar{x}/\sigma)$ para varios números de observaciones, si el valor calculado excede del teórico debe ser rechazado.

Con los valores dados antes, ensayados con este criterio se obtiene los siguientes resultados:

para el valor 15,83 de la tabla 57 será,

$$x - \bar{x} = 16,82 - 15,83 = 0,99 ; \frac{(x - \bar{x})}{\sigma} = \frac{0,99}{0,55} = 1,8$$

El valor teórico de $\frac{(x-\bar{x})}{\sigma}$ obtenido de las tablas para N = 9 es 1,91; como el valor calculado es menor, no debe rechazarse.

Del valor 22,22 de la tabla 58 se deduce,

$$x - \bar{x} = 22,22 - 17,21 = 5,01 ; \frac{(x - \bar{x})}{\sigma} = \frac{5,01}{2,2} = 2,28$$

Este valor excede del teórico 1,91, y por tanto hay que rechazarlo.

Finalmente, con el valor 13,96 de la tabla 60, se obtiene,

$$x - \bar{x} = 15,93 - 13,96 = 1,97 ; \frac{(x - \bar{x})}{\sigma} = \frac{1,97}{1,43} = 1,38$$

valor que no excede del teórico 1,91 y por tanto no se puede rechazar.

Debido a que el valor 22,22 de la tabla 58 hay que rechazarlo es preciso determinar de nuevo la desviación típica sin tener en cuenta este dato, para $N = 8$. Se obtiene así el valor para la desviación típica de $\sigma = 1,2$ siendo el valor medio del número de μg de ^{230}Th por gramo de uranio de 16,58.

9.6.1. Comparación de las series de datos obtenidos. Prueba "F"

Los resultados obtenidos utilizando trazador de ^{234}Th y ^{230}Th son algo diferentes, y tratamos ahora de comparar éstos entre sí para determinar si la diferencia en la precisión es significativa. Para ello se utiliza la prueba "F" ó razón de varianzas. La fórmula para la prueba "F" ya utilizada anteriormente es

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$
 . Aplicandola a los resultados obtenidos en el mineral "Ratones" utilizando los dos trazadores obtenemos:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{1,37}{0,30} = 4,57$$

grados de libertad 8
grados de libertad 9

El valor teórico de "F" para 8 y 9 grados de libertad respectivamente y para un nivel de probabilidad del 95 % es de 3,23, y para un nivel del 99 % es de 5,47. La interpretación de estos datos es la siguiente:

Como el valor experimental de "F" 4,57 es menor que el teórico en el nivel del 99 por ciento de probabilidad pero mayor que el teórico en el nivel del 95 por ciento de probabilidad es insuficiente la cantidad

de datos, y no puede determinarse definitivamente, si existe una diferencia significativa entre la precisión de las dos series de datos.

Además, la varianza $S_2^2=0,30$ de la serie de datos obtenidos utilizando trazador de ^{234}Th es la menor de las dos, lo que indica que esos resultados son más precisos y el método utilizando este trazador es mejor.

En el caso del mineral "Maignac" aplicando esta prueba a los resultados obtenidos da:

$$F = \frac{2,06}{0,40} = 5,15$$

siendo los grados de libertad 9 para ambas varianzas.

El valor teórico, obtenido de las tablas para 9 y 9 grados de libertad es de 3,28 para el nivel del 95 % de probabilidad y del 5,35 para el nivel del 99 por ciento, con lo cual estamos en el mismo caso de antes necesitándose más datos adicionales y no se puede decir si existe diferencia significativa.

Por otra parte, como la varianza $S_2^2 = 0,40$ es la menor de las dos, el método utilizando trazador de ^{234}Th es el mejor, siendo sus resultados más precisos.

9.6.2. Comparación de las medias. Prueba "t" de student

Se han comparado en los dos minerales ensayados las medias de los valores de ^{230}Th por gramo de uranio utilizando los dos trazadores, obteniéndose los siguientes resultados:

El valor de "t" comparando las medias de los resultados obtenidos en el mineral "Ratones" utilizando los trazadores ^{234}Th y ^{230}Th es de " t_1 " 0,54, y el valor para el mineral "Maignac" utilizando estos mismos trazadores es " t_2 " = 0,65.

Los valores teóricos de "t" para 17 grados de libertad en el primer caso y 18 en el segundo son

$$"t_1" (95\%) = 2,110 \text{ y } "t_1" (99\%) = 2,898 \text{ y}$$

$$"t_2" (95\%) = 2,101 \text{ y } "t_2" (99\%) = 2,878$$

como los valores experimentales en ambos casos son inferiores a los teóricos obtenidos de las tablas esta prueba nos informa de que las medias son esencialmente iguales, pudiendose dar como μg de ^{230}Th por gramo de uranio la media total de todos los valores obtenidos.

Este valor es para el mineral "Ratones" de 16,70 μg ^{230}Th por gramo de uranio, y para el mineral "Maignac" de 16,10 μg ^{230}Th por gramo de uranio valores que caen, según la bibliografía dentro de la relación de equilibrio.

10. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE IONIO EN MINERALES DE URANIO Y EN LOS RESIDUOS DE SU PROCESADO. DISCUSION

En este capítulo se dan los resultados obtenidos en la determinación de ionio en distintas muestras tanto de minerales como de residuos sólidos y líquidos procedentes del procesado de uranio. En el caso de minerales y residuos sólidos se han tomado para el análisis muestras de 1 gramo poniéndolas en solución mediante una fusión alcalina con peróxido de sodio. En el caso de muestras líquidas se toma un volumen adecuado que se lleva a sequedad reextrayendo el residuo con ácido nítrico 2N. En las muestras así preparadas se coprecipita ionio como fluoruro utilizando lantano como portador, purificándolas posteriormente por extracción con TTA. De las muestras preparadas para el recuento de la actividad llevadas siempre a un volumen de 10 ml, se toman, en todos los casos, alícuotas de 1 ml que se evaporan sobre vidrios de reloj de 3 cm de diámetro. En los cálculos de la actividad total hay que multiplicar los valores de la actividad encontrados en la alícuota por un factor de 10, que es el volumen a que están diluidas las muestras. En las tablas siguientes se da la actividad total en 10 mililitros.

Los valores de estas actividades se han corregido por rendimiento y por la presencia de otros emisores alfa que pueden introducir errores tal como se ha indicado en el capítulo de medidas. En los minerales se expresa la concentración de ionio por gramo de mineral y por gramo de uranio, valor éste último que da idea de la existencia ó no de equilibrio en el mineral. En los residuos sólidos y líquidos los resultados se dan

por gramo de mineral y mililitro de solución respectivamente. Como datos de interés se incluyen los resultados del análisis espectrográfico de los distintos minerales, y el análisis mineralógico cuando se conocen.

10.1. Resultados en la determinación de ionio en mineral patrón de uranio OIEA-1

Se ha determinado ionio en una torbernita española preparado por la JEN para el Organismo Internacional de Energía Atómica como mineral patrón de uranio, con la referencia OIEA-1, Lote nº 134 que tiene un contenido de uranio de 0,313 % como U_3O_8 , equivalente a 0,263 % de uranio. El análisis espectroquímico de impurezas de este mineral se da en la tabla 61, expresadas como óxidos.

El análisis mineralógico da como especies mineralógicas caracterizadas por orden decreciente de cantidad, cuarzo, limonita, arcilla, pirita, calcosina, torbernita.

De este mineral se han realizado 40 ataques de muestras de 1 gramo que corresponden a 120 determinaciones, siguiendo el procedimiento descrito. En la tabla 62 se dan los valores obtenidos en los recuentos de las diversas muestras, así como los tiempos transcurridos desde la separación hasta la medida.

El valor medio obtenido de los contajes de las muestras atacadas, es de 984 α /minuto, gramo de mineral (2π) como una desviación standar de $\sigma = \pm 86,66$.

TABLA 61

Resultados del análisis espectroquímico del mineral patrón OIEA-1

B_2O_3	0,02%	SnO	0,003%
BaO	0,03%	TiO ₂	0,04 %
BeO	<0,003%	V ₂ O ₅	0,008%
Cr ₂ O ₃	<0,001%	Al ₂ O ₃	4,5%
Ga ₂ O ₃	0,002%	CaO	0,078%
LiO ₂	0,06%	CuO	0,24%
MnO	0,02%	Fe ₂ O ₃	10,0%
NiO	<0,001%	MgO	0,15%
PbO	0,008%	Na ₂ O	0,07%
		SiO ₂	76,0%

A estos valores hay que introducirles dos correcciones, debida una al rendimiento de las operaciones químicas, que será positiva, y otra negativa, como sabemos, debida a las partículas alfa emitidas por los núclidos distintos del ionio que pueden acompañarle.

TABLA 62

Valor de la actividad alfa en la separación de ionio en el mineral OIEA-1

MUESTRA	$\alpha\alpha$ /min gramo mineral, valor medio 3 determinaciones	Intervalo Precipitación-Medida (días)	MUESTRA	$\alpha\alpha$ /min gramo mineral, valor medio 3 determinaciones	Intervalo Precipitación-Medida (días)
1	1095	4	21	956	14
2	1030	4	22	939	14
3	982	4	23	946	14
4	1088	4	24	979	7
5	915	4	25	900	7
6	970	5	26	978	9
7	1103	4	27	961	9
8	1028	4	28	991	9
9	935	6	29	1018	8
10	987	6	30	1025	8
11	939	6	31	972	8
12	962	6	32	990	9
13	949	12	33	1047	9
14	982	12	34	1037	9
15	987	13	35	984	7
16	917	13	36	1020	7
17	911	13	37	993	8
18	878	13	38	1018	8
19	988	12	39	985	9
20	935	12	40	1041	9
MEDIA TOTAL = 984 \pm 87					

10.1.1. Rendimiento del proceso de separación

Para comprobar en que grado los valores obtenidos en las determinaciones corresponden a la realidad, se realizaron 15 ensayos, siguiendo el método descrito, pero añadiendo trazador de ^{230}Th , en una cantidad de 52,520 desintegraciones por minuto a cada muestra de 1 gramo de mineral; del resultado del recuento de partículas alfa totales, se descuenta la actividad media de los resultados dados en la tabla 62, ya que entre estos valores la desviación standard es del 8,8 %, valor muy aceptable en medidas radiométricas. Con los valores así corregidos se ha calculado el rendimiento de la separación. Los resultados se dan en la tabla 63.

Puede observarse de los valores de la tabla, que el rendimiento de la separación puede considerarse del 87,5 % con una desviación standard de $\pm 4,3$ que equivale al 4,9 % de desviación. Por esto se ha elegido como rendimiento en todas las medidas el valor 87,5 sin que se crea por ello que se comete un error considerable.

Los valores de la actividad dados hay que corregirlos por la actividad debida al ^{227}Th y sus descendientes. En este caso, dada la actividad medida directamente en las muestras, y con muestras preparadas por evaporación en donde no hay rotura de equilibrio, puede deducirse, sin cometer un grave error, que se cumple la relación [41]:

$$\frac{\text{Actividad } ^{238}\text{U}}{\text{Actividad } ^{235}\text{U}} = \frac{\text{Actividad } ^{230}\text{Th}}{\text{Actividad } ^{227}\text{Th}}$$

TABLA 63

Valores del rendimiento en la separación de ^{230}Th en el mineral OIEA-1

Muestra	Actividad α/min (2π)	Actividad corregida	Rendimiento %
1	24730	23746	90,4
2	24650	23666	90,1
3	24080	23096	87,9
4	25700	24716	94,1
5	25020	24036	91,5
6	21380	20396	77,7
7	22640	21656	82,5
8	25600	24616	93,7
9	24150	23166	88,2
10	23820	22836	87,0
11	23660	22676	86,3
12	24760	23776	90,5
13	23070	22086	84,1
14	22960	21976	83,7
15	23300	22316	85,0

Media total = $87,5 \pm 4,3$

por lo que, es suficiente trabajar con la curva I de la figura 21 que tiene la ventaja de hacer una sola lectura a un tiempo determinado.

TABLA 64

Resultados de la determinación de ^{230}Th en mineral patrón de uranio OIEA-1

Muestra	Actividad corregida	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	Muestra	Actividad corregida	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral
1	1125	$5,14 \times 10^{-2}$	21	957	$4,38 \times 10^{-2}$
2	1058	$4,84 \times 10^{-2}$	22	939	$4,28 \times 10^{-2}$
3	1008	$4,61 \times 10^{-2}$	23	947	$4,33 \times 10^{-2}$
4	1118	$5,11 \times 10^{-2}$	24	990	$4,53 \times 10^{-2}$
5	940	$4,30 \times 10^{-2}$	25	912	$4,18 \times 10^{-2}$
6	992	$4,54 \times 10^{-2}$	26	985	$4,51 \times 10^{-2}$
7	1130	$5,17 \times 10^{-2}$	27	968	$4,34 \times 10^{-2}$
8	1056	$4,83 \times 10^{-2}$	28	998	$4,57 \times 10^{-2}$
9	951	$4,35 \times 10^{-2}$	29	1028	$4,71 \times 10^{-2}$
10	1004	$4,59 \times 10^{-2}$	30	1036	$4,74 \times 10^{-2}$
11	955	$4,37 \times 10^{-2}$	31	982	$4,50 \times 10^{-2}$
12	978	$4,48 \times 10^{-2}$	32	997	$4,56 \times 10^{-2}$
13	951	$4,35 \times 10^{-2}$	33	1055	$4,83 \times 10^{-2}$
14	984	$4,50 \times 10^{-2}$	34	1044	$4,78 \times 10^{-2}$
15	989	$4,53 \times 10^{-2}$	35	998	$4,57 \times 10^{-2}$
16	918	$4,20 \times 10^{-2}$	36	1034	$4,73 \times 10^{-2}$
17	912	$4,18 \times 10^{-2}$	37	1003	$4,59 \times 10^{-2}$
18	879	$4,02 \times 10^{-2}$	38	1029	$4,71 \times 10^{-2}$
19	990	$4,53 \times 10^{-2}$	39	996	$4,56 \times 10^{-2}$
20	938	$4,28 \times 10^{-2}$	40	1040	$4,80 \times 10^{-2}$
Media Total $(4,56 \pm 0,26) \times 10^{-2}$					

En la tabla 64 se dan los resultados obtenidos en la determinación de ^{230}Th en las muestras, con las correcciones por rendimiento químico, y actividad debida al ^{227}Th e hijos.

El valor medio de 40 determinaciones resulta ser $(4,56 \pm 0,26) \times 10^{-2}$ μg de ionio por gramo de mineral y como el contenido en uranio de dicho mineral es de 0,263 % , corresponde a un contenido de 17,34 μg de ^{230}Th por gramo de uranio, prácticamente la relación de equilibrio teórico.

10.2. Resultados en la determinación de ionio en minerales patrón de uranio, M-28, OIEA-2, OIEA-3 y OIEA-4

Igualmente se ha determinado ^{230}Th en minerales patrón de uranio preparados en la JEN por encargo del Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA, y con referencia M-28, OIEA-2, OIEA-3 y OIEA-4. El contenido en uranio determinado por espectrofotometría así como el contenido de otros elementos realizado por espectroscopía, según certificado, es el que se da en la tabla 65.

El análisis mineralógico da las siguientes especies caracterizadas para estos cuatro minerales:

Patrón M-28. Mineral de uranio "La Virgen". Torbernita, autunita, coffinita, pechblenda.

Patrón OIEA-2. Torbernita (Australia)

Minerales primarios esenciales: cuarzo, arcillas procedentes de feldespatos alterados teñidos a veces por óxidos de hierro, limonita, magnetita

TABLA 65

Composición de los minerales ensayados (análisis espectroquímico)

Elemento como óxido	M-28 %	OIEA-2 %	OIEA-3 %	OIEA-4 %
As ₂ O ₃	0,1	-	-	-
Ag ₂ O	<0,001	-	-	-
Al ₂ O ₃	5,8	6,4	6,0	16,5
B ₂ O ₃	0,02	0,04	<0,003	0,05
BaO	0,04	0,03	0,04	0,03
BeO	<0,003	-	-	-
CaO	0,7	0,06	0,55	0,52
CoO	0,03	-	-	0,004
Cr ₂ O ₃	0,001	0,01	<0,004	0,006
CuO	7,40	0,04	<0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	12,0	3,6	0,5	12,8
Ga ₂ O ₃	0,003	0,002	-	0,005
K ₂ O	1,0	1,1	2,5	1,4
Li ₂ O	-	0,006	-	0,02
MgO	0,55	0,39	1,2	10,6
MnO	0,20	0,03	<0,09	0,35
MoO ₃	0,002	-	-	-
Na ₂ O	0,75	<0,1	1,05	0,18
NiO	0,01	0,002	-	0,004
P ₂ O ₅	0,47	<0,7	<0,1	0,54
PbO	0,01	0,02	-	0,1
SiO ₂	78,0	85,0	>8	58,0
SnO	0,03	-	-	-
SrO	<0,1	<0,04	<0,04	-
TiO ₂	<0,1	0,5	0,33	0,81
V ₂ O ₅	0,02	0,03	0,58	0,08
ZnO	-	-	0,04	-
U ₃ O ₈ *	0,057	0,48	0,42	0,37

* Análisis Químico

limonitizada, biotita.

Minerales primarios accesorios: circón, apatito, calcita

Mineralización: Torbernita

Patrón OIEA-3. Carnotita (Estados Unidos)

Minerales primarios esenciales: cuarzo, ortosa, microclina, plagiocasas.

Minerales primarios accesorios: circón, turmalina

Minerales secundarios: calcita, productos arcillosos, clorita, óxidos de hierro

Mineralización carnotita

Clasificación: arenisca feldespática mineralizada en vanadato de uranio

Patrón OIEA-4. Uraninita (Australia)

Pizarra clorítica formada fundamentalmente por sericita, cuarzo, clorita moscovita y biotita

Mineralización por magnetita (escasa), pirita y pechblenda. No se han encontrado minerales secundarios de uranio, aunque dado el tamaño de molienda pueden existir en la fracción de arcilla.

Estos minerales se han atacado en muestras de 1 gramo por fusión con peróxido de sodio en crisoles de níquel. Lo mismo que en casos anteriores a unas muestras se le añade trazador de ^{234}Th y se sigue el proceso de separación. Los valores de la actividad total y rendimiento se dan en las tablas 66-69. Como se puede observar los rendimientos son superiores al 90 %.

A partir de la actividad total y conociendo intervalo de tiempo entre la precipitación como fluoruro y la medida de dicha actividad, se corrige por la actividad debida al ^{227}Th y descendientes, determinán

dose entonces la cantidad en μg de ^{230}Th por gramo de mineral, y conociendo el contenido de uranio, la cantidad de ^{230}Th por gramo de uranio. Estos valores se dan en las tablas 70 - 73.

En la tabla 70 en la que se da la concentración de ^{230}Th en el mineral patrón M-28 hay dos valores de 7,1 y 9,5 μg uno por defecto y otro por exceso del valor medio de ^{230}Th /gramo de mineral, siendo conveniente comprobar si dichos valores se pueden rechazar ó no. Para ello utilizando la estadística "gn" ya aplicada anteriormente tenemos para el valor más bajo

$$\begin{aligned} R_1 &= 9,5 - 7,1 = 2,4 \\ R_2 &= 9,5 - 7,3 = 2,2 \end{aligned} \quad \varepsilon_n = \frac{2,4}{2,2} = 1,09$$

el valor teórico para $N = 9$ y nivel de probabilidad del 95 por ciento es ε_n (teórico) = 1,776. Como el valor calculado es inferior al teórico no se puede rechazar este valor. El valor 9,5 por exceso será:

$$\begin{aligned} R_1 &= 9,5 - 7,1 = 2,4 \\ R_2 &= 8,9 - 7,1 = 1,8 \end{aligned} \quad \varepsilon_n = \frac{2,4}{1,8} = 1,33$$

El valor teórico es, para $N = 9$ y 95 por ciento de probabilidad, ε_n (teórico) = 1,776, no pudiéndose rechazar tampoco este valor, con lo que el valor medio de la concentración de ^{230}Th en este mineral será $(8,1 \pm 0,59) \times 10^{-3}$ μg por gramo de mineral. La concentración de ^{230}Th en los restantes minerales son $(6,24 \pm 0,19) \times 10^{-2}$ por gramo de mineral para el OIEA-2, y $(5,54 \pm 0,26) \times 10^{-2}$ para el OIEA-4, a los que corresponden valores, para

TABLA 66

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral patrón M-28 utilizando trazador de ^{234}Th

MUESTRA	P	π	a(2 π)	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	1392	6,1	26	1372	22,7	9,3	22,0	91
2	1392	6,1	23,7	1376	21,6	7,9	18,0	98,4
3	1392	6,1	24,8	1322	20,4	9,2	20,2	94,3
4	1392	6,1	21,4	1281	21,3	13,3	17,3	91,3
5	1392	6,1	22,3	1244	20,6	11,7	19,0	88,7
6	1392	6,1	25,3	1203	21,5	12,5	23,5	85,6
7	1392	6,1	24,6	1286	22,2	11,3	20,7	91,7
8	1392	6,1	23,6	1353	20,8	10,9	18,4	96,5
9	1392	6,1	25,2	1354	24,8	14,3	20,0	96,5
Media =							19,90	92,7

TABLA 67

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral patrón OIEA-2 utilizando trazador de ^{234}Th

MUESTRA	P	π	a(2 π)	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	1224	5,7	144,7	1168	135	37,8	151	92,23
2	1224	5,7	148	1126	142	37	161	88,95
3	1224	5,7	153	1137	145	35,3	165	89,95
4	1224	5,7	145	1140	147,9	37,5	155	90,24
5	1224	5,7	149	1144	140,4	36,8	159	90,38
6	1224	5,7	145	1152	154,8	32,6	152	91,71
7	1224	5,7	146,3	1152	130,3	27,8	154	91,66
8	1224	5,7	139	1108	131,3	30,6	152	87,97
9	1224	5,7	142,6	1161	134,1	31,7	149	92,20
						Media =	155	90,59

TABLA 68

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral patrón OIEA-3 utilizando trazador de ^{234}Th

MUESTRA	P	π	a(2 π)	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %
1	1259	4,6	135,5	1203	129,7	36,8	142	92,6
2	1259	4,6	133,9	1226	131,3	32,2	137	94,9
3	1259	4,6	139,4	1239	139,6	35	141	95,7
4	1259	4,6	133,8	1224	126,5	33,5	135	96,1
5	1259	4,6	131,5	1246	135,6	29,2	131	96,8
6	1259	4,6	13,8	1244	129,5	33,4	132	96,2
7	1259	4,6	133,1	1178	134,8	33,4	142	91,0
8	1259	4,6	131,3	1176	126,3	33,3	140	90,7
9	1259	4,6	121,4	1203	120,1	31,6	126	95,7
Media =							136	94,4

TABLA 69

Valores de la actividad total y rendimiento en el mineral patrón OIEA-4 utilizando trazador ^{234}Th

MUESTRA	P	T	a(2T)	b	a'	b'	A	RENDIMIENTO %	
1	1259	4,5	134,7	1196	119,2	30,5	141	92,3	
2	1259	4,6	147,1	1231	124,7	31,6	150	94,9	
3	1259	4,6	144,2	1213	119,8	26,4	149	93,9	
4	1259	4,6	135,9	1202	124,4	28,3	141	93,1	
5	1259	4,6	140,6	1253	118,2	28,7	141	96,9	
6	1259	4,6	122,1	1138	115,4	33,9	135	87,6	
7	1259	4,6	127,5	799,4	122,8	28,6	123	99,9	
8	1259	4,6	132,4	761,4	124,4	26,1	129	95,3	
9	1259	4,6	129,6	765,6	134,4	23,5	130	96,5	
							Media =	138	94,5

TABLA 70

Valores corregidos de la actividad y del contenido de ^{230}Th en mineral patrón M-28

MUESTRA	Actividad calculada α/min (2π)	Interv. precip. (días)	R	Actividad corregida α/min (2π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	22,0	6	0,0814	20,3	$8,9 \times 10^{-3}$	18,2
2	18,2	6	0,014	16,6	$7,3 \times 10^{-3}$	15,0
3	20,2	6	0,014	18,7	$8,2 \times 10^{-3}$	16,8
4	17,3	6	0,014	16,0	$7,1 \times 10^{-3}$	14,6
5	19,0	6	0,014	17,6	$7,8 \times 10^{-3}$	16,0
6	23,5	6	0,014	21,7	$9,5 \times 10^{-3}$	19,4
7	20,7	6	0,014	19,1	$8,4 \times 10^{-3}$	17,2
8	18,4	6	0,014	17,0	$7,5 \times 10^{-3}$	15,4
9	20,0	6	0,014	18,5	$8,1 \times 10^{-3}$	16,6
				Media	$8,1 \times 10^{-3}$	16,5

TABLA 71

Valores corregidos de la actividad y el contenido de ^{230}Th en el mineral patrón OIEA-2

MUESTRA	Actividad calculada $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Interv. Precip. Medida (días)	R	Actividad corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por por gramo de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por por gramo de uranio
1	151	10	0,0939	138	$6,0 \times 10^{-2}$	14,7
2	161	10	0,0939	147	$6,5 \times 10^{-2}$	15,9
3	161	10	0,0939	151	$6,6 \times 10^{-2}$	16,3
4	155	10	0,0939	142	$6,3 \times 10^{-2}$	15,3
5	159	10	0,0939	145	$6,4 \times 10^{-2}$	15,7
6	152	10	0,0939	139	$6,1 \times 10^{-2}$	15,0
7	154	10	0,0939	141	$6,2 \times 10^{-2}$	15,2
8	152	10	0,0939	139	$6,1 \times 10^{-2}$	15,0
9	149	10	0,0939	136	$6,0 \times 10^{-2}$	14,7
				Media	$6,24 \times 10^{-2}$	15,3

TABLA 72

Valores corregidos de la actividad y del contenido de ^{230}Th en el mineral patrón OIEA-4

MUESTRA	Actividad calculada α/min (2π)	Interv. Precip. Medida (días)	R	Actividad corre_ida α/min (2π)	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
2	150	12	0,0973	137	$6,0 \times 10^{-2}$	19,0
3	149	12	0,0973	136	$6,0 \times 10^{-2}$	18,9
4	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
5	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
6	135	12	0,0973	123	$5,47 \times 10^{-2}$	17,1
7	123	6	0,0814	114	$5,0 \times 10^{-2}$	15,8
8	129	6	0,0814	119	$5,2 \times 10^{-2}$	16,5
9	130	6	0,0814	120	<u>$5,3 \times 10^{-2}$</u>	<u>16,7</u>
				Media	$5,5 \times 10^{-2}$	17,5

TABLA 73

Valores corregidos de la actividad y del contenido de ^{230}Th en el mineral patrón OIEA-4

MUESTRA	Actividad calculada /min (2 σ)	Interv. Precip. medida (días)	R	Actividad corregida /min (2 σ)	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gram de mineral	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
1	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
2	150	12	0,0973	137	$6,0 \times 10^{-2}$	19,0
3	149	12	0,0973	136	$6,0 \times 10^{-2}$	18,9
4	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
5	141	12	0,0973	128	$5,6 \times 10^{-2}$	17,8
6	135	12	0,0973	123	$5,4 \times 10^{-2}$	17,0
7	123	6	0,0814	114	$5,0 \times 10^{-2}$	15,8
8	129	6	0,0814	119	$5,2 \times 10^{-2}$	16,5
9	130	6	0,0814	120	<u>$5,3 \times 10^{-2}$</u>	<u>16,7</u>
				Media	$5,54 \times 10^{-2}$	17,5

el contenido de ^{230}Th por gramo de uranio, comprendidos entre 15,3 a 17,5. Los valores más bajos indican la no existencia de equilibrio en estos minerales, cosa lógica, por otra parte, por tratarse de minerales de uranio secundarios.

Las desviaciones típicas en los cuatro minerales ensayados son respectivamente $\sigma = 0,77$ $\sigma = 0,25$ $\sigma = 0,22$ $\sigma = 0,34$

Las desviaciones típicas relativas serán (S_1 por ciento = $\frac{(S) (100)}{\bar{X}}$)

S_1 por ciento	10	4%	4%	4%	
El error típico de la media					
Error absoluto		$\pm 0,59$	$\pm 0,19$	$\pm 0,17$	$\pm 0,26$
Error típico relativo		10%	3%	3%	3%

por ciento

10.3. Resultados en la determinación de ionio en minerales y productos del procesado de uranio procedentes de la fábrica de uranio de Ellweiler (Alemania)

Como parte del programa de cooperación entre la Junta de Energía Nuclear de España y el German Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung de Alemania, para la producción de ^{232}U como combustible para generadores isótopicos, se analizaron distintas muestras de minerales de partida y productos intermedios del procesado de uranio, con objeto de determinar en qué parte del proceso podría ser beneficioso el recuperar el ^{230}Th , en cantidad suficiente para ser utilizable como blanco para la

irradiación. Estas muestras proceden de la planta "Versuchusanlage für Uranerzverarbeitung" de Ellweiler y su naturaleza así como su estado físico y contenido en uranio se da en la tabla 74.

Como puede observarse estas muestras son sólidas y líquidas, y corresponden a las etapas más importantes del procesado de uranio donde se sospecha existe mayor cantidad de ionio y por tanto aptas para la recuperación de éste. Las muestras sólidas comprenden el mineral de partida a partir del cual se sigue el proceso, los residuos del ataque de éste mineral (estériles), y la torta de precipitación de hierro procedente del ajuste de pH antes de la precipitación de uranio como uranato; además de estas muestras existen otras que consiste en un mineral procedente de la localidad de Menzenschwand. Estas muestras fueron secadas a 110°C antes del análisis y se pesaron muestras de 1 g disgregándose en crisoles de níquel y siguiendo el proceso de separación de ionio como en casos anteriores.

Las muestras líquidas presentan residuos sólidos en mayor ó menor cantidad según el tipo de muestras. Estos residuos sólidos se separan por filtración, realizándose el análisis de filtrado, tomando por sextuplicado alícuotas de 10-20 ml, dependiendo la cantidad del contenido de uranio de la muestra.

Después de llevar a sequedad se disuelve el residuo con ácido nítrico 2N se añade portador de lantano y trazador de ^{234}Th se precipita el fluoruro continuando el proceso de separación como en muestras anteriores.

TABLA 74

Descripción de las muestras procedentes de la fábrica de Ellweiler (Alemania)

Muestra	Estado Físico	Procedencia	Contenido en uranio como U_3O_8
Io-Ell-1-1	Sólido	Mineral de partida	0,306 %
Io-Ell-1-2	Sólido	Residuo 1ª filtración. Esteriles	0,004 %
Io-Ell-1-8	Sólido	Torta de precipitación de hierro	12,02 %
Io-Ell-1-9	Sólido	Mineral de Menzenschwand	0,851 %
Io-Ell-1-3	Líquido	Licor para columna	1,06 g/l
Io-Ell-1-4	Líquido	Efluyente al principio de la carga de la columna	0,004 g/l
Io-Ell-1-5	Líquido	Efluyente a media carga de la columna	0,003 g/l
Io-Ell-1-6	Líquido	Efluyente al final de la carga de la columna	0,002 g/l
Io-Ell-1-7	Líquido	Eluido de la columna	15,96 g/l

Los valores de la actividad total, rendimientos, actividad corregida y $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral ó ml de solución se dan en las tablas 75 - 83.

Los residuos de la filtración se analizaron con objeto de comprobar la existencia de ^{230}Th en ellos, para lo cual se atacaron con ácido sulfúrico, filtrando la solución obtenida y disgregando el residuo con

pirosulfato potásico. Una vez disuelto el fundido se refina con el filtro anterior y después de diluirlos a un volumen conveniente se determina ^{230}Th , no encontrándose cantidades significativas, como se puede apreciar en la tabla 84.

TABLA 75

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-1 (mineral de partida)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rend.	Interv. Precip. Medida (dfa)	R	Actividad corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 π)	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral
1	63,4	954	49,45	22	0,0973	116,8	$5,14 \times 10^{-2}$
2	89,1	1669	87,86	22	0,0973	92,4	$4,07 \times 10^{-2}$
3	94,2	1767	91,05	22	0,0973	94,3	$4,2 \times 10^{-2}$
4	90,3	1783	90,10	22	0,0973	91,3	$4,02 \times 10^{-2}$
5	86,7	1470	76,20	23	0,0961	103,7	$4,56 \times 10^{-2}$
6	67,2	1146	56,40	23	0,0961	103,2	$4,55 \times 10^{-2}$

Media $(4,42 \pm 0,38) \times 10^{-2}$

De los datos cuantitativos del balance de material de este lote de muestras, así como de la relación Io/Th obtenida en las distintas etapas del proceso de fabricación de uranio no superior al 0,55 % se puede deducir que en este caso, no merecía interés alguno la recuperación

TABLA 76

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-Ell-1-2 (estériles)

Muestra	Actividad α Media $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimien to %	Intervalo precip. medida (dia)	R	Actividad $\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ corregida por gra $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	mo de muestra
1	37,5	1764	95,40	22	0,0973	29,3	$1,73 \times 10^{-2}$
2	37,8	1703	92,1	22	0,0973	41,0	$1,81 \times 10^{-2}$
3	35,2	1680	90,9	22	0,0973	38,8	$1,71 \times 10^{-2}$
4	34,2	1753	94,9	23	0,0961	36,1	$1,59 \times 10^{-2}$
5	40,4	1790	96,8	23	0,0961	41,7	$1,84 \times 10^{-2}$
6	36,8	1740	94,1	23	0,0961	39,1	$1,72 \times 10^{-2}$
Media						$(1,73 \pm 0,09) \times 10^{-2}$	

de ionio en ningún punto del proceso, ya que no se llega nunca al mínimo aceptable del 2, del ionio en el concentrado de torio recuperable (87).

Por otra parte, parece ser que:

- 1) Un 80 % del torio-ionio lixiviado se encuentra en los efluentes de cambio de ion durante la fase de carga.

TABLA 77

Valores de la actividad rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-8 (torta precipitación de hierro)

Muestra	Actividad α media $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad β media $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. precip. Medida (dias)	Actividad $R \alpha$ corregi da $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de muestra
1	1049	572	97,8	6	0,0814	1067 $47,0 \times 10^{-2}$
2	1078	574	99,0	6	0,0814	993 $43,7 \times 10^{-2}$
3	1059	570	32,0	6	0,0814	1055 $46,5 \times 10^{-2}$
4*	1087	1940				
5*	1068	1909				
6*	940	1606				
Media						$(45,1 \pm 1,12) \times 10^{-2}$

* Las muestras 4, 5 y 6 llevan 1 ml de trazador de ^{234}Th

2) Un 10-12 % del mismo es fijado en la columna, y se eluye con juntamente con el uranio.

3) Un 80 % de esta última fracción (8-10 % del total solubilizado) se recoge en la torta separada al ajustar el pH antes de la precipitación de los uranatos. Por tanto, la materia prima más adecuada para la recuperación del ionio es el residuo líquido que fluye de las columnas du-rante la fase de carga de estas con uranio.

TABLA 78

Valores de la actividad rendimiento y contenido en ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-9 (mineral de Menzenschwand)

Muestra	Actividad α Medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad β $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. Precip. Medida (días)	R	Actividad α corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral
1	296,4	736	91,0	18	0,1000	296	$13,0 \times 10^{-2}$
2	298,5	731	90,3	18	0,1000	300	$13,2 \times 10^{-2}$
3	254,9	538	77,3	21	0,0981	300	$13,2 \times 10^{-2}$
4	315	640	93,7	10	0,0939	307	$13,5 \times 10^{-2}$
5	291	620	93,9	10	0,0939	283	$12,5 \times 10^{-2}$
					Media		$(13,1 \pm 0,34) \times 10^{-2}$

TABLA 79

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-3 (licor para columna)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. precip. medida (días)	R	Actividad α corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2π)	Actividad $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por ml de solución
1	365	1432	77,6	6	0,0814	430	$9,5 \times 10^{-3}$
2	405	1594	86,9	6	0,0814	426	$9,4 \times 10^{-3}$
3	420	1698	92,4	6	0,0814	415	$9,1 \times 10^{-3}$
					Media		$(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$

TABLA 80

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-4 (Efluyente al principio de la carga de la columna)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 σ)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. Precip. Medida (días)	R	Actividad $\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ corregida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 σ)	por ml de solución
1	8,9	577	98,1	9	0,0916	8,3	$3,7 \times 10^{-4}$
2	10,2	581	98,8	9	0,0916	9,4	$4,2 \times 10^{-4}$
3	8,9	566	96,3	9	0,0916	8,5	$3,7 \times 10^{-4}$
4	13,3	583	99,1	9	0,0916	12,3	$5,4 \times 10^{-4}$
5	13,1	577	98,1	9	0,0916	12,2	$5,4 \times 10^{-4}$
6	10,6	575	97,8	10	0,0939	9,9	$4,4 \times 10^{-4}$
						Media	$(4,5 \pm 0,29) \times 10^{-4}$

TABLA 81

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-5 (efluente a media carga de la columna)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2n)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. Precip. medida (días)	R	Actividad $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ corregida por ml de solución $\alpha\alpha/\text{min}$ (2n)	
1	280,2	566	96,3	8	0,0890	291	$12,8 \times 10^{-3}$
2	271,9	566	96,3	8	0,0890	282	$12,4 \times 10^{-3}$
3	271	552	93,9	9	0,0916	289	$12,7 \times 10^{-3}$
4	272	553	94,0	9	0,0916	289	$12,7 \times 10^{-3}$
5	277,4	570	96,9	9	0,0916	286	$12,6 \times 10^{-3}$
6	261,2	541	92,0	9	0,0916	284	$12,5 \times 10^{-3}$
					Media		$(12,6 \pm 0,05) \times 10^{-3}$

TABLA 82

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-6 (Efluente al final de la carga de la columna)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2n)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. precip. medida (días)	R	Actividad $\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ corregida por ml de solución $\alpha\alpha/\text{min}$ (2n)	
1	373	1784	96,9	6	0,0814	350,4	$7,7 \times 10^{-3}$
2	374	1836	99,6	6	0,0814	341	$7,5 \times 10^{-3}$
3	374	1778	96,5	6	0,0814	353	$7,8 \times 10^{-3}$
					Media		$(7,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$

TABLA 83

Valores de la actividad, rendimiento y contenido de ^{230}Th en la muestra Io-E11-1-7 (eluido de la columna)

Muestra	Actividad α medida $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 σ)	Actividad β medida $\beta\beta/\text{min}$	Rendimiento %	Interv. precip. medida (días)	R	Actividad $\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ corregida por ml de $\alpha\alpha/\text{min}$ (2 σ) solución
1	505	4013	88,9	5	0,0770	523 $11,5 \times 10^{-3}$
2	496	3902	92,8	5	0,0770	491 $10,8 \times 10^{-3}$
3	512	3827	85,6	5	0,0770	551 $12,1 \times 10^{-3}$
					Media	$(11,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

TABLA 84

Concentración de ^{230}Th en los residuos de las muestras líquidas

Muestra	$\mu\text{g}^{230}\text{Th}$ por ml de solución
Residuo de la muestra Io-E11-1-5	$(8,5 \pm 4) \times 10^{-5}$
Residuo de la muestra Io-E11-1-6	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
Residuo de la muestra Io-E11-1-7	4×10^{-4}

10.4. Resultados en la determinación de ionio en distintas etapas del procesado de mineral de uranio en la Fábrica de Uranio "General Hernandez Vidal" de Andújar (Jaén)

Simultáneamente a las muestras alemanas se analizaron muestras procedentes de diversas etapas del procesado de uranio de la fábrica "General Hernandez Vidal" de Andújar, con idéntico objetivo, el de determinar qué fase del procesado es la más ápta para la recuperación del ionio. El diagrama de flujo de la fábrica de Andújar es similar al de la factoría de Ellweiler, con la diferencia de que se ajusta el pH del líquido de ataque con lechada de cal antes de su paso por las columnas cambiadoras de ión, obteniéndose en este punto un precipitado; no hay, en cambio, ajuste de pH antes de la precipitación de los uranatos, no existiendo en éste caso una muestra equivalente a la Io-Ell-1-8 de Ellweiler anteriormente vista.

En un principio se consideraron como puntos interesantes de donde se debía tomar muestra los siguientes:

- 1.- Mineral de partida preparado para el ataque
- 2.- Líquido de rebose preparado para el ataque
- 3.- Residuos del 4º espesador
- 4.- Torata de cal resultante del ajuste del pH
- 5.- Solución clarificada de carga de columnas
- 6.- Efluyentes durante la carga de las columnas
- 7.- Eluido de las columnas

No obstante, la variedad grande que tiene el mineral de partida dentro de cada ciclo de trabajo unido al número de reciclados que tiene el procesado hace que el análisis de éste no sea interesante, habiéndose realizado los análisis de los lotes de muestras cuyas características son las siguientes:

El primer lote lo componen dos muestras distintas de la pulpa de ataque del mineral. Estas muestras tienen un residuo que se separa por filtración, del filtrado se toman muestras de 10 ml, y se realiza el análisis tal como se ha indicado anteriormente, para el caso de muestras líquidas. Los residuos se desecan en estufa a 110°C y se toman muestras de 1 gramo para el análisis. Al mismo tiempo se llevan otras muestras idénticas pero a las que se le ha añadido trazador de ^{234}Th .

Las muestras líquidas tienen la referencia Io-An-1-1 o Io-An-1-2. El residuo Io-An-1-3 es el correspondiente a la 1ª muestra, y el Io-An-1-4 el correspondiente a la 2ª muestra.

El segundo lote lo componen las muestras siguientes:

Io-An-2-1, líquida. Pulpa de entrada a ataque, descarga y espesador de molienda.

Io-An-2-5, líquida. Solución clarificada y alimentación a cambio de ión.

Io-An-2-6, sólida. Torta de yeso, procedente de la operación de ajuste de pH-clarificación.

Io-An-2-7, líquida. Eluido de cambio de ión.

Io-An-2-8, líquida. Efluyente de cambio de ión.

De las muestras líquidas se toman alícuotas de 20 ml y después de llevar a sequedad se reextraen con ácido nítrico 2N, se añade portador de La precipitando con ácido fluorhídrico. De la muestra sólida, se toman muestras de 1 gramo desgregándose con peróxido de sódio en crisoles de níquel y siguiendo el método como ya se ha indicado anteriormente. Al mismo tiempo se llevan muestras idénticas a las que se le añade trazador de ^{234}Th para determinar el rendimiento

Los resultados de los análisis se dan en las tablas 85 y 86 junto con el rendimiento en la separación. Estos resultados son valores medios de tres ataques distintos, de los que se han tomado alícuotas de 1 ml para hacer las medidas.

TABLA 85

Valores del rendimiento y contenido de ^{230}Th en muestras líquidas procedentes de la Fábrica de Uranio de Andújar

Muestras	Rendimiento %	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por ml de muestra
Io-An-1-1	92,9	$(2,45 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
Io-An-1-3	96,5	$(1,36 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
Io-An-2-1	91,2	$(5,53 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
Io-An-2-5	86,7	$(1,36 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
Io-An-2-7	89,1	$(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Io-An-2-8	86,5	$(6,59 \pm 0,21) \times 10^{-4}$

TABLA 86

Valores del rendimiento y contenido de ^{230}Th en las muestras sólidas procedentes de la Fábrica de Uranio de Andújar

Muestras	Rendimiento %	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de muestra
Io-An-1-2	85,6	$(1,01 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
Io-An-1-4	97,6	$(2,2 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
Io-An-2-6	97,6	$(5,9 \pm 0,21) \times 10^{-3}$

Como ya se ha apuntado, debido al número de reciclados que tiene el proceso de la fábrica de Andújar, a la variable composición de los minerales que se tratan en cada ciclo, que hace no se tenga una ley de uranio definida, unido al tiempo de residencia de cada lote dificultan grandemente la obtención de un balance para el torio y el ionio. Para poder soslayar esto sería necesario hacer la toma de muestra a lo largo de un tiempo determinado, con objeto de establecer el entorno de variación de la relación de ionio/torio en cada punto de proceso (87).

10.5. Eficiencia del método de separación. Independencia del rendimiento del tipo de muestra ensayada

Con estas muestras últimamente estudiadas, minerales patrón, muestras procedentes de la fábrica de Ellweiler y muestras procedentes

de la fábrica de Andújar, todas de origen tan diverso, se ha querido comprobar la bondad del método de separación, y ver hasta que punto el rendimiento en la separación es independiente del tipo de muestra ensayada. Para ello se han clasificado las distintas muestras en tres series: minerales, residuos sólidos y residuos líquidos. A estas series se les ha aplicado la prueba "F" para determinar si la diferencia en la precisión entre éstas, es significativa; igualmente se aplica la prueba "t" para contrastar si las diferencias entre las **medias** es significativa.

En la tabla 87, correspondiente a la primera serie, se dan los valores medios de los resultados obtenidos en las determinaciones de ^{230}Th en los distintos tipos de minerales, juntamente con los rendimientos en la separación y la relación $^{230}\text{Th}/\text{U}$ en $\mu\text{g}/\text{g}$, columna, ésta última, que nos informa sobre la existencia ó no de equilibrio en el mineral ensayado.

En la tabla 88, correspondiente a la segunda serie, se indican igualmente los valores medios de los resultados de la determinación de ^{230}Th realizados sobre residuos sólidos procedentes de distintas etapas del procesado de uranio, así como los valores medios del rendimiento químico; de la misma forma en la tabla 89 se muestran los obtenidos con las muestras líquidas correspondientes a la tercera serie.

TABLA 87
Determinación de ^{230}Th en minerales

Tipo Mineral	Rendimiento %	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de mineral	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de uranio
Torbernita	86,3	$(4,42 \pm 0,15) \times 10^{-2}$	17,03
Pechblenda	89,3	$(13,1 \pm 0,15) \times 10^{-2}$	18,10
Mezcla Torbernita, Coffinita, Pechblenda	93,4	$(8,05 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	16,32
Torbernita	90,5	$(6,34 \pm 0,07) \times 10^{-2}$	15,50
Carnotita	94,7	$(5,43 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	15,28
Uraninita	94,5	$(5,59 \pm 0,15) \times 10^{-2}$	17,60
Rendimiento medio	91,4		

TABLA 88
Determinación de ^{230}Th en residuos sólidos

Tipo Residuo	Rendimiento	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por gramo de residuo
Residuo 1ª filtración (esteriles)	94,0	$(1,73 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
Torta de precipitación de hierro	92,9	$(45,10 \pm 0,65) \times 10^{-2}$
Torta de yeso (Andújar)	97,6	$(5,90 \pm 0,21) \times 10^{-3}$
Residuo decantación pulpa de ataque Io-An-1-2	85,6	$(1,01 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
Residuo de decantación pulpa de ataque Io-An-1-4	97,6	$(2,20 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
Rendimiento medio	93,5	

TABLA 89

Determinación de ^{230}Th en residuos líquidos

Tipo líquido	Rendimiento%	$\mu\text{g } ^{230}\text{Th}$ por ml de solución
Licor para columna	85,6	$(9,35 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Efluyente al principio de la carga de la columna	98,0	$(4,45 \pm 0,29) \times 10^{-4}$
Efluyente a media carga de la columna	94,9	$(12,6 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
Efluyente al final de la carga de la columna	97,7	$(7,70 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Eluido de la columna	89,1	$(11,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
Pulpa de ataque Io-An-1-1	92,9	$(2,45 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
Pulpa de ataque Io-An-1-3	96,5	$(1,36 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
Pulpa de entrada a ataque	91,2	$(5,53 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
Solución clarificada y alimentación a cambio ión	86,7	$(1,26 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
Eluido de ión	89,1	$(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Efluyente cambio ión	86,5	$(6,59 \pm 0,21) \times 10^{-4}$
Rendimiento medio	91,7	

A la vista de las tres tablas se observa, en primer lugar, que los rendimientos oscilan entre el 85,6 % y el 97,7 %, en los tres tipos de muestras analizadas, siendo el rendimiento medio de los ensayos para las determinaciones en minerales del 91,4 %, para residuos sólidos del 93,5 % y para residuos líquidos del 91,6 %. Para estudiar si estas diferencias son estadísticamente significativas, se han aplicado las pruebas "F" y "t" tomando las series de valores del rendimiento de cada tabla dos a dos.

Las varianzas correspondientes a cada uno de estos rendimientos medios es respectivamente, $s^2 = 9,315$ para la tabla 87, $s^2 = 19,332$ para la tabla 88 y $s^2 = 21,304$ para la tabla 89. Con estos valores se ha realizado la prueba "F" tomando los valores de las varianzas más alejadas, que son minerales-líquidos y residuos sólidos-líquidos, resultando:

$$"F_1" \text{ (líquido-mineral)} = \frac{21,304}{9,315} = 2,29$$

$$"F_2" \text{ (líquido-residuo sólido)} = \frac{21,304}{19,332} = 1,102$$

como los valores teóricos de "F" para los niveles de confianza del 95 % y 99 % para los grados de libertad correspondiente a cada caso (10 y 5), (10 y 4) son respectivamente "F₁" (95%) = 4,74, "F₁" (99%) = 10,05, "F₂" (95%) = 5,96 y "F₂" (99%) = 14,54 en todos los casos muy superiores a los experimentales, se puede afirmar que la precisión de las tres series de datos es esencialmente la misma no siendo significativas las diferencias.

Igualmente se ha comparado entre las tres series de valores las medias de los rendimientos químicos aplicando la prueba "t" de student en la que como es sabido,

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{\frac{(N_1-1) S_1^2 + (N_2-1) S_2^2}{N_1 + N_2 - 2} - \frac{(N_1+N_2)}{N_1 N_2}}}$$

donde

\bar{X}_1 = la mayor de las dos medias

\bar{X}_2 = la menor de las dos medias

N_1 = número de determinaciones asociado con \bar{X}_1

N_2 = número de determinaciones asociado con \bar{X}_2

S_1 = varianza asociada con \bar{X}_1

S_2 = varianza asociada con \bar{X}_2

obteniéndose los valores " t_1 " (residuo sólido-mineral) = 0,844 y " t_2 " (líquido-mineral) = 0,82, valores inferiores a los teóricos obtenidos de las tablas, " t_1 " (95%) = 2,262 y (99%) = 3,250; " t_2 " (95%) = 3,131 t (99%) = 2,947 lo que indica que las medias son esencialmente iguales.

Por tanto, el rendimiento de la separación química es independiente del tipo de muestra ensayada, pudiéndose dar como rendimiento del método la media total de los rendimientos obtenidos en cada serie. Este rendimiento total tiene un valor de 92,03 % con una desviación típica de 4,27 y una desviación típica de la media de $4,27 / 22 = 0,9$.

Como puede comprobarse, el rendimiento de la separación es muy elevado del orden de los más altos valores que pueden encontrarse en la bibliografía, máximo teniendo en cuenta las concentraciones con que se trabaja, y que la solución final de medida se encuentra libre de portador.

Por otra parte el rendimiento es independiente, en los márgenes de concentración en que se ha trabajado, de la cantidad de ^{230}Th a determinar, y la sensibilidad del método sólo queda limitada por la cantidad de muestra para el recuento y el tiempo durante el que se realiza éste, para tener una buena estadística de recuento, siendo perfectamente determinable concentraciones del orden de 10^{-4} μg , para las cantidades tomadas de muestra reseñadas aquí.

La relación de $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dada en la tabla 87, muestra unas discrepancias entre los valores dados, que aunque la media de ellos (16,64) cae dentro de los encontrados en la bibliografía para esta relación de equilibrio, es presumible suponer que estas más se deben a las variaciones debidas a la no existencia de equilibrio en algunos minerales que a variaciones aleatorias del método ensayado, (lo que puede confirmar que en los minerales secundarios los valores son más bajos, mientras que en los primarios, tipo pechblenda, los valores alcanzan los dados por el equilibrio teórico.)

11. CONCLUSIONES

1.- La determinación del radioisótopo natural ^{230}Th (ionio), en minerales de uranio y residuos del procesado de éste, basado en la separación como fluoruro, purificación posterior por extracción selectiva con TTA a pH controlado, como su complejo quelato, y medida de la actividad del núclido libre de portador, ha dado resultados excelentes.

La determinación del rendimiento en la separación se efectúa con la ayuda de trazadores radiactivos de ^{234}Th y ^{230}Th .

2.- El proceso necesario para la disolución de las muestras de mineral y la separación del ionio de la solución debe llevarse, en escala de laboratorio, con muestras de alrededor de 1 gramo, para obtener una eficiencia buena. Para cantidades mayores la eficiencia decrece rápidamente. Varios métodos han sido ensayados para la puesta en solución de una cantidad del mineral de uranio. Los mejores resultados se han conseguido cuando la muestra se disgrega con Na_2O_2 en crisoles de níquel, obteniendo rendimientos en el ataque superiores al 90 %. El ataque de las muestras con la mezcla de ácidos $\text{FH}-\text{SO}_4\text{H}_2$ da buenos resultados pero es lento y tedioso. El ataque con ácido nítrico no es adecuado ya que en el residuo queda sin atacar del 5 - 8 % del ionio; resultados anómalos se obtienen cuando se utiliza para el ataque de la muestra la mezcla de ácidos $\text{NO}_3\text{H}-\text{FH}-\text{ClO}_4\text{H}$, debido a que se forma un precipitado blanco insoluble posiblemente debido a la formación de perclorato potásico procedente bien del mineral, bien del bisulfato potásico utilizado para disgregar el residuo.

Todo esto unido a que el valor medio del rendimiento cuando se utiliza la disgregación alcalina con Na_2O_2 es superior a la de los otros métodos, a tener la muestra en disolución en una sola etapa, y eliminar la gran masa de sílice existente, como silicato sódico soluble, lo hace el más idóneo como método general de ataque del mineral.

3.- Una etapa previa de purificación del ionio, precipitándolo como fluoruro utilizando lantano como portador, elimina gran parte de las impurezas. Con objeto de encontrar las condiciones más favorables de precipitación se ha diseñado un ensayo factorial, utilizando como variables concentración de ácido nítrico, concentración de ácido fluorhídrico, y cantidad de portador de lantano añadida. El rendimiento en la precipitación se determina empleando trazador de ^{230}Th . De los valores de éste rendimiento, 95 % ó superior, se deducen las condiciones más favorables para la precipitación cuantitativa: medio ácido nítrico 2-6N, 8-10 ml de ácido fluorhídrico concentrado (40%) y 5 mg de portador de lantano. No obstante, con objeto de asegurar una buena precipitación es aconsejable incrementar la cantidad de lantano a 20 mg.

4.- Para realizar el estudio de la extracción del ionio con TTA como su complejo quelato, se ha diseñado un ensayo factorial, en el que se emplean como variables, pH de la fase acuosa, concentración de TTA en benceno y relación de fases. De los valores de la actividad y los correspondientes al rendimiento, y porcentaje de extracción, se deducen como condiciones más favorables para la extracción: relación de fases 2:1 pH de

la fase acuosa 1,5 y concentración de TTA 0,5M en benceno. Para éste estudio se ha utilizado trazador de ^{230}Th . La reextracción del ionio a la fase acuosa es cuantitativa.

Se ha ensayado como disolvente xileno en lugar de benceno. La extracción da resultados análogos a los obtenidos empleando benceno. No parece que existan ventajas en la utilización del xileno como disolvente, salvo su elevado punto de ebullición, que lo hace más manejable evitando el peligro de inflamación.

5.- Debido a que el equilibrio con respecto a la distribución del TTA es lento es conveniente establecer el tiempo mínimo de contacto para alcanzar este equilibrio, y obtener el máximo valor para la extracción de ionio. Se ha observado que en las condiciones óptimas de extracción el equilibrio se alcanza a los 15 minutos, eligiendo un tiempo de 20 minutos para la puesta en contacto de las dos fases con objeto de obtener el máximo de extracción.

Así mismo se ha ensayado la extracción del ionio en dos contactos, utilizando la mitad del volumen de fase orgánica en cada contacto. Una segunda extracción recupera alrededor del 1 % de ionio cuando se utiliza un volumen de fase acuosa de 20 ml, alcanzándose un valor total para la extracción cerca del 100 %. La reextracción del ionio de esta fase orgánica es cuantitativa utilizando una solución de ácido nítrico 2M.

6.- En las etapas de precipitación y extracción se eliminan las posibles interferencias que puede tener el ionio. En efecto, elementos como uranio plutonio y polonio se eliminan, en la etapa de precipitación, manteniéndolos al estado hexavalente como fluoruros solubles. El portador de lantano así como radio, americio y curio se eliminan en la extracción permaneciendo en la fase acuosa. En ensayos realizados utilizando trazador de ^{233}Pa añadido a un mineral, más del 50 % permanece en los líquidos de la precipitación; el resto, queda en la fase orgánica después de la reextracción. En cuanto al hierro permanece como complejo hexafluoruro en la precipitación, al igual que neptunio.

7.- La representación gráfica del por ciento de extracción en función del pH, para distintos valores de la concentración de TTA da lugar a curvas de forma sigmoide. Del análisis de la varianza de los resultados obtenidos, se deduce que, dentro de los límites ensayados, la mayor influencia en la variación de los resultados se debe a la concentración de TTA y al pH. En cuanto a las interacciones entre las distintas variables, la única con significación real es la debida a las variables concentración de TTA-pH, como se aprecia en la representación gráfica correspondiente, en la que un mismo incremento en la concentración de TTA influye de modo distinto sobre la extracción según sea el valor del pH. En general, se observa que esta influencia, que es pequeña para valores bajos de pH, se hace mayor para valores medios y vuelve a decrecer para valores altos. El efecto del incremento de pH es, en cierto modo, análogo al señalado para la concentración de TTA.

8.- Siendo de interés el elegir unas condiciones de extracción para las cuales las interacciones entre las variables sean lo más pequeñas posibles, se ha determinado la ecuación general de la familia de curvas que ligan éstas variables. Esta ecuación se obtiene a partir de los datos que representan el tanto por ciento de extracción E, en función del pH. En este tratamiento no se tienen en cuenta las curvas correspondientes a las concentraciones de TTA de 0,8 y 1,0M por existir entre cruzamiento entre ellas. La forma de las curvas ha aconsejado dividir las en dos: una para valores de pH de 0,5 a 1,5, claramente de forma sigmoide, y otra de pH 1,5 a 2,5 de forma recta y sensiblemente paralelas. A las dos se le han determinado la ecuación que liga las tres variables.

9.- La medida de la actividad alfa de las muestras se realiza evaporando alícuotas de 1 ml sobre vidrios de reloj de 3 cm de diámetro. Previamente se ha comprobado que este volumen de solución es lo bastante pequeño para que no exista autoabsorción y suficiente, sin embargo, para tener una actividad adecuada para el recuento. Como soporte de dichas muestras para el recuento se han ensayado con buenos resultados además de los vidrios de reloj, soportes de acero inoxidable, acero refractario, platino y teflón en forma de cazolota de 5 mm de altura.

10.- En la determinación de la actividad alfa debida exclusivamente al problema, se han utilizado trazadores de ^{234}Th , ^{230}Th y ambos simultáneamente, disponiendo los ensayos de forma que unas muestras contienen trazador y otras no. Mediante la medida de la actividad α y β tan

to en las muestras con δ sin trazador se deducen ecuaciones que nos dan el valor de la actividad y rendimiento en la separación del ionio. De los ensayos realizados con estos trazadores se llega a la conclusión de que es conveniente utilizar trazador de ^{234}Th en minerales, en los que la actividad β es baja. En éste caso las medidas y los cálculos se efectúan teniendo en cuenta las partículas β añadidas. En el caso de líquidos y residuos sólidos procedentes de la fabricación de uranio, que pueden contener muchos emisores β , es preferible añadir como trazador un emisor α , como es el caso del ^{230}Th .

11.- En el recuento de partículas alfa totales puede cometerse error si se considera que todas ellas pertenecen al ionio. De los espectros α obtenidos con muestras en las que se ha separado ionio, se observa que junto al pico característico del ionio de 4,68 Mev existen otros pertenecientes a núclidos emisores α de la serie radiactiva $(4n+3)$, cuyo átomo padre es el ^{235}U , que se encuentra siempre en los minerales de uranio. De entre todos estos núclidos el que causa éste error es el ^{227}Th y sus descendientes. Para evitar éste error, se ha calculado la actividad α debida a éste núclido y descendientes tanto en el caso de equilibrio radiactivo en la muestra como de no equilibrio. Se deducen unas curvas de corrección en el primer caso. En el segundo caso se pueden hacer la corrección realizando dos medidas de la actividad en dos tiempos suficientemente separados. La validez de las expresiones obtenidas se ha comprobado mediante la medida de la actividad en los espectros α en los que aparece perfectamente separados los impulsos pertenecientes al ^{230}Th y ^{227}Th y demás núclidos de la serie $(4n+3)$.

12.- Los resultados obtenidos en un gran número de muestras procedentes de distintos tipos de minerales así como de residuos líquidos y sólidos procedentes del procesado del uranio confirman la validez del método de separación y determinación del ^{230}Th . El rendimiento en la separación, es muy elevado, y de las pruebas "F" y "t" se deduce que éste es independiente del tipo de muestra ensayada. Por otra parte el rendimiento es independiente, en los márgenes de concentración en que se trabaja, de la cantidad de ^{230}Th a determinar, y la sensibilidad del método sólo queda limitada por la cantidad de muestra para el recuento y el tiempo durante el cual se realiza éste, para tener una buena estadística de recuento, siendo perfectamente determinable concentraciones del orden de $10^{-4} \mu\text{g } ^{230}\text{Th}$.

Juan L. Pardo

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la censura de Sobresaliente cum laude.

Madrid, 9 Marzo 1970

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

12. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Corliss, W.R., Harvey, D.G., "Radioisotopic Power Generation", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. (1964)
- 2.- Berger, R., Bull. d' Inf. Sci. Techn., n°104, 23 (1966)
- 3.- Rohrmann, C.A., USAEC, rep, HW-66600 (1960)
- 4.- Dominguez Rodriguez, G., Informe de la ENEA (difusión restringida) SEN/IPSA (64) 13
- 5.- Shashkin, V.L., USAEC, report AEC-tr-5458 (1961)
- 6.- Kuhlman, C.W., Knocht, W.S. and Pipor, R.D., report MCW-1379 (1955)
- 7.- Rohrmann, C.A., USAEC report HW-71319 Rev. (1961)
- 8.- Petrow, H., Allen, R.J., Lindstrom, R., Sohn, B., USAEC, report TID-6870 (Pt II) final report (1961)
- 9.- Edwards, R.N., Fariss, R.M., Werkema, R.G., USAEC, report MCW-1427 (1959)
- 10.- Peppard, D.F., Asonovich, G. et al., Journ. Am. Chem. Soc. 75, 4576 (1953)
- 11.- Peppard, D.F., et al., USAEC, report ANL-4789, (report clasificado)
- 12.- Banks, C.V., Second, U.N., Int'l Conf. of the Peaceful Uses, 28, 517 (1958)

- 13.- Hyde, E.K., "The radiochemistry of Thorium" report NAS-NS-3004(1960)
- 14.- Mucllet, T., Schweitzer, G.K., Starr, D.O. Chem. Rev. 42, (1958)
- 15.- Moses, A.J., "Analytical Chemistry of Actinide Elements", Pergamon Press, London (1963)
- 16.- Thomason, P.F., Perry, M.A., Byorly, W.M., Anal. Chem, 21, 1239 (1949)
- 17.- Fulda, M.C., USAEC report DP-165, (1956)
- 18.- Ko, R., Robertson, D.M., Treibss, H.A., USAEC report HW-64559,(1959)
- 19.- Ko, R., Woiler, M.R., USAEC, report HW-66220, (1960)
- 20.- Starik, I.E., Shchepoteva, E.S., Moscow, Gosgealtkhozdat (1946)
- 21.- Starik, I.E., et al., Bull. of the Commission on the determination of the absolute age of geological formations, n° 1, Moscow, Acad. of Sciences USSR, Pres (1955)
- 22.- Kuzmina, L.A., zh. Anal. Khim. vol. XIII, n° 1, (1958)
- 23.- Matsumoto, W.Y., USAEC, report HW-SA 2208 (1961)
- 24.- Ebersole, E.R., Alan Harbertson, J., Flygare, K. Jr., Sill, C.W., USAEC report TID-7616, (1962)
- 25.- Moore, F.L., Anal. Chem. 30, 1020 (1958)
- 26.- Kuzmina, L.A., Zhur. and Khim. 13, 100-6 (1958); NSA 12, 7720 (1958)

27.- Hyde, E.K., USAEC, report ANL-4019 (1957)

28.- Carswell, D.J., Fletcher, J.M., Clelland, D.W., J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 147 (1957)

29.- Kozoy, F.F., Science 134, 1958 (1961)

30.- Caldberg, E.D., Koide, M., Geochim. et Cosmoch. Acta, 26, 417 (1962)

31.- Petrow, H.G., USAEC report TID-5656 (1960)

32.- Petrow, H.G., Allen, R.J., Lindstrom, R., Sohn, B., USAEC report TID-5772 (1960)

33.- Barancou, V.I., Zaborenko, K.B., Korobkon, V.I., Zhur. Neorg. Khim, 3, 184 (1958); NSA, 12, 13732 (1958)

34.- Kneip, T.J., USAEC, report MCW-1401 (1960)

35.- Furtova, E.V., Sadova, G.F., et al. J. Anal. Chem. USSR, 19, 82 (1964)

36.- Aceña Barrenechea, M.L., y Grau Malonda, A., Anales Real Soc. Esp. Fis. Quim. 64, 563 (1968)

37.- Lambie, D.A., "Techniques for the use of radioisotopes in Analysis" E. and F.N. Spon Ltd, London, 1963

38.- Bigeleisen, J., and Friedman, L., J. Chem. Phys. 17, 998 (1949)

39.- Ropp, G.A., Nucleonics, 10, 22 (1952)

40.- Murase, T., Lind, E.L., and Nelson, F., J. Chromatog., 14, 478 (1964)

- 41.- Bane, R.W., Report CC-3336 (1945)
- 42.- Dyrssen, D., Svensk. Kem., Tidskr., 62, 153 (1950)
- 43.- Batuecas Rodriguez, T., Comunicación personal
- 44.- Reid, J.C., and Calvin, M., J. Amer. Chem. Soc. 72, 2948 (1950)
- 45.- Goldstein, G., Menis, O., and Manning, D.L., Anal. Chem. 32, 400(1960)
- 46.- Moore, F.L., A.S.T.M., Spec. Tech. Publ. n° 238 (1958)
- 47.- Day, R.A., Jr. and Stoughton, R.W., J. Am. Chem. Soc. 72, 5662 (1950)
- 48.- Zebroski, E.L., Alter, H.W., and Heuman, F.K., J. Amer. Chem. Soc. 73, 5646 (1951)
- 49.- Rains, T.C., Ferguson, M., and House, H.P., Anal. Chem., 33, 1645 (1961)
- 50.- Hyde, E.K., and Tolmach, J., USAEC report ANL-4248 (1949)
- 51.- Meinke, W.W. and Andeson, R.E., Anal. Chem. 24, 708 (1952)
- 52.- Wray, L.W., Atomic Energy of Canada, Ltd, report CROC-742 (1957)
- 53.- Stary, J., "The Solvent Extraction of Metal Chelates" pág. 70, Pergamon, Press, London,(1964)
- 54.- Poskanzer, A.M., and Foreman, B.M., Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 323 (1961)

- 55.- King, E.L., and Reas, W.H., J. Amer. Chem. Soc. 73, 1804 (1951)
- 56.- Cook, E.H., and Taft, R.W., Jr. J. Amer. Chem. Soc., 74, 6103 (1952)
- 57.- De, A.K., and Khopkar, S.M., J. Sci. Ind. Res., (India) 21A, 131
(1962)
- 58.- Berg, E.W., and McIntyre, R.T., Anal. Chem. 26, 813 (1954)
- 59.- James, R.A., and Bryan, W.P., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1982 (1954)
- 60.- Elving, P.J., and Callahan, C.M., J. Amer. Chem. Soc. 77, 2077 (1955)
- 61.- Irving, H.M., Quart. Rev. 5, 200 (1951)
- 62.- Sheperd, E., and Meinke, W.W., USAEC, report AECU-3879
- 63.- Kolthoff, I.M., and Sandell, E.B., J. Amer. Chem. Soc. 63, 1906 (1941)
- 64.- Irving, H., and Willians, R.J.P., "Liquid-Liquid Extraction" in "Treatise on Analytical Chemistry", Part, I, vol. 3, editado por I. Kolthoff and P. Elving, Interscience. New York (1961)
- 65.- Dyrssen, D., Svensk, Kem. Tidskr., 68, 212 (1956)
- 66.- Stary, J., Chem. Listy, 53, 556 (1959)
- 67.- Morrison, G.H., and Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", J. Wiley, New York,(1957)
- 68.- Sedlet, J., "Treatise on Analytical Chemistry", Part. II. vol. 6 secc. A, pág 566, Editado por I. Kolthoff and P. Elving, Interscience, New York, (1964)

- 69.- Kirby, H.W., USAEC report NLS-NS-3016 (1959)
- 70.- Casey, A.T., and Maddock, A.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 58 (1959)
- 71.- Vera Palomino, J., Bellido Gonzalez, A., y Palomares Delgado, F.,
Anal. Real Soc. Espa. Fis. Quim. LVIII (B), 35 (1962)
- 72.- Gore, W.L., "Metodos estadisticos para experimentación química y tecnológica" pág 34, Ed. Tecnos, S.A. Madrid
- 73.- Gore, W.L., obra citada, pág 156
- 74.- Davis, D.S., "Nomography and empirical equations" pág 74, Reinhold
Publishing Corporation New York (1955)
- 75.- Gómez-Pantoja, J., Vera Palomino, J., y Petrement Eguiluz, J.C.,
Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. LIXB, 351 (1963)
- 76.- Aceña Barrenechea, M.L., Symposium on standardisation of radionuclides IAEA, report SM-79/40 Viena, octubre (1966)
- 77.- Galiano Sedano, J.A., y Aceña Barrenechea, M.L., Anal. Real. Soc.
Esp. Fis. Quim. LXIV 545 (1968)
- 78.- Aceña Barrenechea, M.L., y Galiano Sedano, J.A., ibid, pág 551
- 79.- Galiano Sedano, J.A., y Aceña Barrenechea, M.L., Simposio sobre aplicaciones de los radioisótopos. Madrid, Junio (1967)
- 80.- Petrement Eguiluz, J.C., Palomares Delgado, F., Anal. Real. Soc.
Españ. Fis. Quim. LXIII, 57 (1967)

- 81.- Topical report, January 1960. Summary report on the control of radium and thorium in the uranium milling industry; USAEC, report Win-112 (1960)
- 82.- Goldman, David T., Chart of the Nuclides, 7^a Ed. revisada, Junio (1964)
- 83.- Roux, G., report CEA n^o 2388 (1963)
- 84.- McCutchen, R.L., USAEC, Master Analytical Manual, report TID-7015 (Sect.1) Method 10060 (1958)
- 85.- Mosham, J., and Otta, G.J., USAEC report DRNL-1020 (1951)
- 86.- Chase, G.D., "Principles of radioisotope methodology" capt. 4, pág 65, Burgess Publishing Company, Minnesota USA 2^a reimpression (1960)
- 87.- Dominguez Rodriguez, G., JEN report interno Qr 1140/I-12 (1966)