

## Tesis de Posgrado

# Estimación de trazas de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama : Su aplicación al análisis de uranio de pureza nuclear

Lagos, Alfredo Enrique

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Lagos, Alfredo Enrique. (1955). Estimación de trazas de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama : Su aplicación al análisis de uranio de pureza nuclear. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0823\\_Lagos.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0823_Lagos.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Lagos, Alfredo Enrique. "Estimación de trazas de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama : Su aplicación al análisis de uranio de pureza nuclear". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0823\\_Lagos.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0823_Lagos.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTIMACION DE TRAZAS DE GALIO, INDIO Y TALIO POR ESPECTROFOTO-  
METRIA DE LLAMA. SU APLICACION AL ANALISIS DE URANIO DE  
PUREZA NUCLEAR

Trabajo de Tesis presentado  
para optar al título de  
Doctor en Química por

ALFREDO ENRIQUE LAGOS

TESIS 823

- 1955 -

*Folio 823*

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

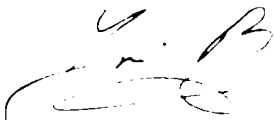
"Estimación de trazas de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama. Su aplicación al análisis de uranio de pureza nuclear."

Tesis presentada por Alfredo Enrique Lagos  
para optar al título de doctor en Química.

RESUMEN

Se propone un método par la estimación de trazas de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama y se fijan las condiciones que este método debe cumplir para servir al análisis de esos elementos en el uranio de pureza nuclear y sus compuestos.

- 1) Se obtuvieron los espectros del galio, indio y talio.-
- 2) Se comprobó que dentro del margen estudiado existe una relación lineal entre la intensidad luminosa y la concentración de galio, indio o talio en la solución en estudio.-
- 3) Se comprueba que en las condiciones establecidas la menor cantidad detectable de Ga y Tl es de 1  $\mu$ /ml y de 0,2  $\mu$ /ml para el In.-
- 4) Se estudia la separación del uranio del galio, indio y talio por extracción etérea de los nitratos en medio nítrico y se demostró que la misma es cuantitativa en las condiciones establecidas.-
- 5) Se hace un estudio de las interferencias y se aconseja un método para corregir las mismas.-



*Alfredo Enrique Lagos*  
Res. de Tesis: 823

# FIN

Agradezco al Señor Secretario General de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, Capitán de Navío Pedro E. Iraolagoitia, el apoyo prestado a este trabajo el cual fué realizado íntegramente en el Laboratorio de Química General y Analítica de la Comisión.

Es un grato deber para mí expresar mi reconocimiento al DR. Arturo Cairo por su interés demostrado en la realización de este trabajo y a la Dra. J.F. Possidoni de Albinati por haberme sugerido el tema y guiado durante su realización.

Mi agradecimiento, así mismo, al Dr. José Bach, padrino de esta tesis, por sus oportunos consejos.

I - EL GRUPO III B DEL SISTEMA PERIODICO

1 - Introducción: el subgrupo III B del sistema periódico está formado por los elementos galio, indio y talio que son muy poco abundantes y hasta ahora de escasa importancia industrial. Forman compuestos con el grado + 3 de oxidación y en el caso del talio + 1. Los compuestos + 3 son semejantes a los del aluminio. El carácter ácido de los hidróxidos decrece con el peso atómico en tanto que el potencial de oxidación de los iones aumenta con él.

Estos elementos pierden el primer electrón con facilidad, de ahí que sus compuestos den colores característicos en la llama. Todos fueron descubiertos entre 1860 y 1875 por medio del espectroscopio. Con excepción del galio que tiene su nombre en honor de Francia ( del latín gallia ), los demás llevan nombres que se refieren a líneas de sus respectivos espectros: el talio, del latín thallus, por su línea espectral en el verde y el indio a sus líneas en el azul-índigo.

Tabla N° 1 (1)

Propiedades atómicas y físicas

Elemento	Galio	Indio	Talio
Símbolo	Ga	In	Tl
Peso atómico	69.72	114.76	204.39
Número atómico	31	49	81
Isótopos	69-71	113-115	203-205
Potencial de oxidación de los átomos gaseosos en voltios:			
1 <sup>er</sup> electrón	5,97	5,76	6,07
2 <sup>a</sup> electrón	20,43	18,79	20,32
3 <sup>a</sup> electrón	30,6	27,9	29,7
Radio iónico en los cristales, cm 10 <sup>-8</sup>	0.62	0,81	0,95 (ico) 1,15 (oso)

Tabla N<sup>o</sup> 1 (cont.)

Elemento	Galio	Indio	Talio
Punto fusión, ° C	29,78	156.4	303.5
Punto de ebullición, ° C	2.071	1.450	1.457
Densidad	5.91	7.3	11.85
Resistividad elec. $\Omega$ /cm $10^6$	53 a 0°C	9 a 20°C	18.1 a 20°C
Potencial del electrodo:			
$M = M_{(aq)}^{+++} + 3 e^-$ voltios	+ 0.52	+ 0.34	- 0.72
Principales líneas del espectro, en cm $10^{-8}$	4.172,2	4511,55	3519,37
	4.033,2	4.101,95	3775,89
		3.256,22	5.350,70
		3.039,46	

2 - Estado natural: Los elementos se hallan vastamente distribuidos pero en muy pequeñas cantidades.

El galio es el elemento N<sup>o</sup> 47 en orden decreciente de abundancia: su porcentaje en la hidrosfera y litosfera es del orden de  $10^{-8}$  y las rocas ígneas contienen  $10^{-11}$  % del mismo (2). El galio se concentra en los barros de deshecho de los procesos de obtención y refinación electrolítica de diversos metales y también en los residuos de la destilación de metales volátiles. Así, en los residuos de la destilación del cinc se halla en una proporción de  $0,6 \times 10^{-6}$  g/g de residuo juntamente con indio formando una aleación líquida. El mineral germanita es una de las fuentes más ricas en galio pues algunas muestras contienen hasta 0,5 % del metal (3).

El indio se encuentra en pequeñas cantidades en minerales de cinc. Algunos minerales de cinc y plomo de Mohave County, Arizona, contienen cantidades relativamente grandes de indio (4). En algunas pegmatitas de Utah se ha encontrado indio en una proporción hasta de 2,8 % (5). Por lo general el contenido en indio de los minerales varía entre trazas y 0,1 % y el promedio en rocas ígneas es del orden de  $10^{-11}$  %.

El talio se encuentra en varias especies mineralógicas relativamente raras. El porcentaje promedio de talio en rocas ígneas es del orden de  $10^{-10}$ . Una de las fuentes más importantes de talio son los materiales de condensación de los vapores producidos al tostar las piritas en la manufactura del ácido sulfúrico.

3 - Los metales: Muchas propiedades de los metales se han resumido en la tabla N<sup>o</sup> 1. El galio funde a los 29<sup>o</sup>,78 C y se mantiene líquido con un color blanco de plata en un intervalo de más de 1500<sup>o</sup>. De ahí su posible aplicación en termómetros para altas temperaturas usando tubos de cuarzo.

El indio es un metal de aspecto plateado, tan blando como el plomo, dúctil y maleable. Se lo fabrica es escala comercial y se lo utiliza para cubrir superficies metálicas pues aumenta la resistencia a la corrosión.

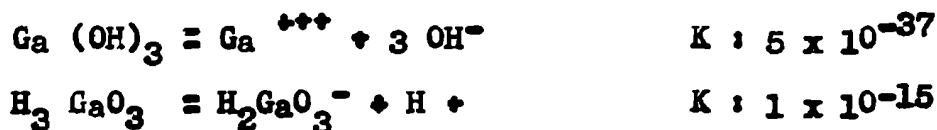
El talio es de color blanco-azulado, maleable, y se deja cortar fácilmente por un cuchillo.

El aire a la temperatura del rojo oxida solo superficialmente al galio, el indio no se oxida a 25<sup>o</sup> C pero al calentarlo arde con llama azul formando el  $In_2O_3$ . El talio a 25<sup>o</sup> C sufre una oxida-

ción superficial pero a altas temperaturas arde dando  $Tl_2O$  y  $Tl_2O_3$ .

Los tres elementos se disuelven fácilmente en ácidos formando las sales respectivas. Estas en el caso del talio son las taliosas.

4 - El ión  $Ga^{+++}$  : El ión  $Ga^{+++}$  es incoloro y sus sales con aniones incoloros son blancas. El  $Ga_2O_3$  se asemeja al óxido de aluminio. El hidróxido,  $Ga(OH)_3$ , precipita por acción de los hidróxidos alcalinos y de amonio y se solubiliza en un exceso de reactivo formando galatos. Los valores aproximados de las constantes de disociación básica y ácida son:



Los sulfatos, nitratos y halogenuros de galio son solubles en agua. El  $S_3Ga_2$  de color blanco precipita en presencia de otros sulfuros como cinc, cobre o arsénico en solución alcalina o muy débilmente ácida.

#### Aislamiento de trazas del ión $Ga^{+++}$ :

Para aislar microcantidades de galio pueden usarse alguno de los métodos siguientes:

a) Extracción del  $GaCl_3$  con eter etílico o isopropílico en solución  $C_1H$ , 1:1. El coeficiente de distribución para el galio entre el éter etílico y solución 6N de  $C_1H$  es de 17 (6). En esta forma puede separarse el galio del aluminio y cinc. Otros elementos extraídos son:  $Fe(3+)$ , Au, Tl (3 +), Ge, Mo, Re, As, Sb y Sn. El indio se extrae muy



poco y el uranio no se extrae.

b) El hidroxiquinoleato de galio puede extraerse con cloroformo. Regulando la acidez y la concentración del reactivo sirve este método para separar el galio de otros elementos (7). Por lo general se prefiere la extracción con éter.

c) Métodos de precipitación: el hidróxido de galio es bastante soluble en amoníaco debiéndose evitar un exceso del mismo al efectuar la precipitación. El  $(OH)_3Al$  es un buen colector del galio debido a la semejanza del pH de precipitación y de los radios iónicos.

d) En medio nítrico 4-5 M el  $Ga^{+++}$  (8) no se extrae con éter, en tanto que el uranio si lo hace.

#### Analítica del ión $Ga^{+++}$ :

El  $Ga^{+++}$  precipita en el tercer grupo de cationes. Puede separarse el  $Ga^{+++}$  de los demás elementos que precipitan en aquel grupo pasándolos al estado de cloruros y extrayendo con éter. Así se separa el galio junto con el hierro férrico, el cual se elimina haciendo una segunda extracción previa reducción del hierro a ferroso. La separación del galio del cinc puede hacerse por precipitación fraccionada del galio con carbonato de sodio a partir de la solución de cloruros.

5 - El ión  $In^{+++}$ : El ión  $In^{+++}$  es incoloro y con amoníaco o hidróxidos alcalinos precipita el  $(OH)_3In$ . Este por calcinación suave da el  $In_2O_3$  que a altas temperaturas pasa  $In_3O_4$ . El hidróxido es muy poco soluble en soluciones de álcali concentrado. Los nitratos, sulfatos y halogenuros de indio son fácilmente solubles. El sulfuro amarillo

$\text{In}_2\text{S}_3$  precipita en medio ligeramente ácido.

Aislamiento de trazas de  $\text{In}^{+++}$ :

Cuatro son los métodos principales para aislar microcantidades de indio:

- a) el sulfuro de indio precipita cuantitativamente en solución débilmente ácida (ácido acético-acetato). En medio 0,3 N, puede provocarse la precipitación del indio, por adsorción sobre elementos del segundo grupo de cationes.
- b) En medio 6 N de  $\text{ClH}$ , el  $\text{Cl}_3\text{I}_\text{N}$  se extrae muy poco por el éter, pero éste extrae al  $\text{Br}_3\text{I}_\text{N}$ , en solución 4,5 N de  $\text{BrH}$ . Juntamente con el indio se extraen los siguientes elementos: Ga, Fe<sup>+++</sup>, Au<sup>+++</sup>, Tl<sup>+++</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Re y poco Zn y Ta. El método ha sido aplicado para extraer cantidades apreciables de indio. Como el coeficiente de partición de los haluros metálicos con el éter depende de la concentración del metal en la capa acuosa, es necesario comprobar el método antes de usarlo para aislar microcantidades de indio.
- c) El hidroxiquinoleato de indio puede ser extraído con cloroformo.
- d) El hidróxido de indio es muy poco soluble en amoníaco. Como colector puede usarse el aluminio.
- e) EN medio nítrico 4-5 M el  $\text{In}^{+++}$  no se extrae con éter etílico (8).

Analítica del ión  $\text{In}^{+++}$

La separación del  $\text{In}^{+++}$  del cinc, principal metal que lo contiene, se hace disolviendo el metal en ácido y precipitando el indio junto al grupo  $\text{R}_2\text{O}_3$  por adición de  $\text{NH}_3$ . El indio se separa disol-

viendo los hidróxidos y precipitando el  $\text{In}_2\text{S}_3$  en medio ligeramente acético.

6 - Los iones  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Tl}^{+++}$ : El óxido talioso,  $\text{Tl}_2\text{O}$ , absorbe fácilmente agua formando el  $\text{OHTl}$  que es una base muy fuerte. Los cloruros, bromuros y ioduros taliosos son muy poco solubles en agua. El sulfuro talioso (p.s.:  $1,2 \times 10^{-24}$ ) precipita en medio neutro o alcalino. El carbonato es muy poco soluble. Se puede ver que el  $\text{Tl}^+$  en la solubilidad de la mayor parte de sus sales se asemeja al  $\text{Pb}^{++}$ , en tanto que por la naturaleza básica de su hidróxido y la falta de capacidad para dar complejos, al K. (9).

El ión  $\text{Tl}^{+++}$  se asemeja al  $\text{Al}^{+++}$ , con la diferencia que su hidróxido no tiene propiedades ácidas. El  $\text{Tl}^{+++}$  es un agente oxidante muy fuerte, toma dos electrones y pasa a  $\text{Tl}^+$ . La reducción al metal necesita de un reductor muy enérgico. El agua caliente es descompuesta por el  $\text{Tl}^{+++}$ , según:



El hidróxido tálico es muy insoluble ( p.s.:  $1,5 \times 10^{-44}$  )

#### Aislamiento de trazas de talio:

Para aislar microcantidades de talio puede utilizarse alguno de los métodos siguientes:

a) métodos por precipitación: la tioanilida en solución tartrato-cianuro e  $\text{OHNa}$  es un precipitante específico del talio. En este medio ningún otro elemento precipita (10).

En materiales que no contengan cantidades excesivas de

metales pesados, el talio puede precipitarse como sulfuro talioso (p.s. :  $1.2 \times 10^{-24}$ ). Precipita cuantitativamente en medio neutro o ligeramente amoniacal. Pueden utilizarse Hg, Pb o Ag como colectores del talio.

La baja solubilidad del cloroplatinato, ioduro, cromato, cobalto nitrito y fosfotungstato taliosos hace posible su uso para la separación del talio.

El  $(OH)_3Tl$  (p.s.:  $1.5 \times 10^{-44}$ ) puede precipitarse con  $NH_3$  o  $OHNa$  en un medio suficientemente oxidante. El  $(OH)_3Fe$ ,  $MnO_2 \cdot nH_2O$  ó  $(OH)_3Al$  se usan como colectores.

b) Métodos de extracción: el talio (1 +) en medio de cianuro puede extraerse con ditizona en solución  $CCl_4$  a pH 9-12, siendo óptimo el pH 11. Se extraen también Pb, Bi y Sn. Para cantidades apreciables de Zn, Hg y Ni ( más de 0,1 g en 50 ml) la extracción es incompleta (11).

Extracción etérea del cloruro: en medio clorhídrico el éter extrae al cloruro de talio. Para macro cantidades de talio (100 mgrs. de talio) la extracción es más eficaz en medio 2 a 4 N (12). Para micro-cantidades de talio, el coeficiente de partición no se torna desfavorable y en consecuencia pueden ser extraídas con éxito.

Extracción etérea del bromuro: en solución acuosa normal de  $BrH$ , el bromuro de talio puede ser extraído por el éter. No hay datos sobre extracción de micro-cantidades por este método.

Para la separación de microcantidades de talio, los métodos de extracción son los más eficaces.

Analítica del talio

La determinación de talio en materiales de condensación de los vapores de tostación de minerales en la industria del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se basa en la baja solubilidad del cloruro talioso, la no precipitación del carbonato talioso por acción de los carbonatos alcalinos, la precipitación del sulfuro talioso por agregado de sulfuro de amonio y la reducción del metal por el cinc. Por lo general al talio se lo precipita y pesa como ioduro talioso.

---

## II - PRINCIPALES METODOS PARA ESTIMAR TRAZAS DE ELEMENTOS

Los constituyentes de una mezcla pueden dividirse en macro y micro de acuerdo a la proporción en que se hallen en la misma. Para los primeros se fija un límite de más de 0,01 % y para los otros menos de ese valor.

Traza en el sentido químico es un componente en muy pequeña proporción. Existe cierta discordancia sobre el valor de la proporción en que debe hallarse un componente para ser considerado traza. Aquí se seguirá el criterio de Hillebrand, que opina que traza es el componente por debajo de 0.02 % o aún 0,01 % (13).

El límite inferior de un análisis de trazas está dado por la sensibilidad del método. En muchos casos la especificidad y sensibilidad son suficientemente altas como para cubrir lo necesario.

Actualmente los métodos más usados para el análisis de trazas comprende los colorimétricos, espectrométricos y polarográficos.

Se puede hacer una breve comparación entre los métodos colorimétricos y espectrométricos.

El análisis colorimétrico se basa en la variación del color de un sistema al variar la concentración de alguno de los componentes. La espectrometría se funda en la medición de la radiación emitida por átomos o moléculas convenientemente excitados.

La espectrometría puede aplicarse, según el medio de excitación, a casi cualquier elemento, aunque con diferente grado de sensibilidad. Los métodos espectrométricos no requieren, en general, separaciones previas trabajosas, siendo en cambio necesarias en la mayoría de los casos en que se utilice colorimetría. Para algunos elementos no

hay métodos colorimétricos, y para otros, los métodos que hay, no son suficientemente sensibles para aplicarlos al análisis de trazas.

La ventaja de la rapidez de la espectrometría se anula a veces por la menor precisión de los métodos. También es necesario reconocer que más fácil es obtener la densidad óptica de una solución coloreada, que la intensidad luminosa de una línea del espectro. De ahí que sean de menor costo los aparatos empleados en colorimetría que los usados en espectrometría.

Los métodos espectrométricos pueden dividirse en: espectrográficos cuando la radiación se mide previa impresión sobre una placa fotográfica y espectrofotométricos cuando la medición se hace mediante fototubos. Tanto la espectrografía como la espectrofotometría se dividen en diferentes tipos, de acuerdo al medio usado para la excitación de los átomos: arco, chispa, llama, etc.

#### La Espectrofotometría de llama:

Una de las más antiguas técnicas espectroscópicas consiste en la obtención de líneas espectrales mediante la excitación de vapores calientes introducidos dentro de una llama. El mechero de bunsen tan común en cualquier laboratorio fué ideado principalmente para la obtención de espectros de llama de los elementos.

La actual espectrofotometría de llama arranca de los trabajos de H. Lundegårdh (14). Aún cuando el método primitivo de Lundegårdh se ha modificado considerablemente, con el objeto de simplificar el aparato, su principio es el mismo y consiste en la introducción de la solución a analizar, en forma constante, dentro de una llama de oxígeno y acetileno o hidrógeno y oxígeno, y por tanto de alto poder calorífico. Los átomos de los elementos contenidos en la solución se

excitan, emitiendo radiaciones de longitudes de onda características, cuya intensidad luminosa se mide fotométricamente, luego de haber seleccionado convenientemente con un prisma una red de difracción o un filtro, la longitud de onda óptima de acuerdo al elemento que se está valorando. Actualmente, en general, se mide la intensidad de la línea del espectro por medio de fototubos; en los trabajos de Lundegårdh la medición se hacía mediante un espectrógrafo con un tiempo de exposición de un minuto. Lundegårdh aplicó su método en la determinación de 32 elementos en diversas soluciones: agua de mar, agua mineral, leche, sangre, suero sanguíneo, jugo de fruta, soluciones de azúcar, fluidos orgánicos, extractos de suelos y tejidos animales y vegetales. Además de la determinación de cationes se emprendió la valoración de los aniones  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  por un método indirecto con una precisión del 5%. A la solución de haluros se agrega una solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  en la que se determina la plata remanente, luego de remover por centrifugación los haluros de plata precipitados. El mismo se utiliza para la determinación de  $\text{SO}_4^{=}$  usando una solución conocida de Sr. En (15) se dan las sensibilidades del método para una serie de elementos. Para algunos de esos elementos las sensibilidades han sido determinadas usando el espectrofotómetro de Beckman en tanto que para los elementos: Cd, Gd, Ga, Au, In, Hg, Pd, Rh, Rb, Ru, Ag, Sr y Tl se dan los valores de Lundegårdh determinados por espectrografía de llama. Es de hacer notar que dentro de estos elementos se encuentran el galio, indio y talio.

---



III - ESTIMACION DE TRAZAS DE GALIO, INDIO Y TALIO POR ESPECTRO-  
FOTOMETRIA DE LLAMA. SU APLICACION AL ANALISIS DE URANIO  
DE PUREZA NUCLEAR

1 - Introducción: En la tabla Nº 2 figuran las secciones eficaces de captura (16) y las tolerancias máximas para el galio, indio y talio, respectivamente considerados como única impureza en el uranio de 99,9% de pureza nuclear y para neutrones de 0.025 e V.

Tabla Nº 2 (17)

Elemento	Sección eficaz de captura ( $\text{cm}^2 \times 10^* 24$ )	Tolerancia máxima g/g
Galio	2,8	$10^{-4}$
Indio	190	$10^{-5}$
Talio	3,3	$10^{-3}$

Se trata de estudiar un método para la estimación de galio, indio y talio en uranio de pureza nuclear.

Las condiciones para que el método de estimación por espectrofotometría de llama cumpla con las necesidades analíticas son las siguientes:

Sensibilidad suficiente: los límites inferiores de estimación deben ser de unas pocas  $\gamma$  para el indio y algo más para el galio y talio (tabla Nº 2).

Especificidad: siendo necesario evitar interferencias de otras radi-

ciones se ha de trabajar con cada elemento a la longitud de onda óptima y con el ancho de ranura, "slit", mínimo compatible con la sensibilidad.

Relación lineal entre la concentración del elemento y la intensidad luminosa de la radiación dentro del margen de concentraciones en que se trabajará.

2: Reactivos: a) soluciones patrón de galio, indio y talio al estado de nitrato y en acidez nítrica 3% preparadas con drogas "spectre pure". La concentración de estas soluciones de 1 mg/ml se determinó gravimétricamente. Las soluciones diluidas se preparan en el momento de usarse a partir de aquellas.

b)  $(\text{NO}_3)_2 \text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  libre de Ga, In y Tl.

c)  $\text{NO}_3\text{H}\cdot\text{Ca}$ .

d) eter etílico: libre de peróxidos y alcohol.

e) agua bidestilada sobre cuarzo.

### 3 - Aparatos:

a) Espectrofotómetro de llama: se empleó el espectrofotómetro de llama Beckman D.U. con el aditamiento para llama (Nº 9200); mechero atomizador para quemar acetileno-oxígeno (Nº 4030); fototubos (Nº 2342-1) especial para llama; fotomultiplicador (1P28).

b) oxígeno y acetileno de tubos comerciales con manómetros y reductores de presión.

c) Bidestilador de cuarzo, "Heraus".

- d) Ampollas de decantación, de cuarzo.
- e) Material volumétrico: pipetas aforadas de 5 - 2 y 1 ml. Matrazas aforadas de 25 ml. Tubos aforados de 3 ml.
- f) Vasos de precipitados de cuarzo de 30 ml.

#### 4 - Procedimiento:

##### Separación del uranio:

Para evitar la contaminación del ambiente con productos provenientes de la dispersión, por el quemador del espectrofotómetro, de la solución que contendría un material radioactivo y tóxico como el uranio, es necesario separar este último del galio, indio y talio y quemar la solución de estos elementos únicamente. La separación debe efectuarse sobre el nitrato de uranilo. Si la muestra es uranio metálico,  $UO_3$  ó  $U_3O_8$  se debe disolver en  $NO_3H$  y llevar justo a sequedad. La cantidad a tratar son 5 g de uranio o su equivalente en  $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$ ,  $UO_3$ ,  $U_3O_8$ , etc.

La separación del uranio se efectúa por extracción etérea, comprobándose que en la capa acuosa quedan cuantitativamente el galio, indio y talio (8). Las condiciones más cómodas de trabajo es la extracción etérea sobre fase acuosa ácida nítrica 4-5 M. siendo en estas condiciones el coeficiente de extracción 2,3. La separación se efectúa en la siguiente forma: se transfieren los cristales de nitrato de uranilo a una ampolla de decantación de cuarzo, agregando 3 ml de agua bi-distilada, 2 ml de  $NO_3H$  y 20 ml de éter libre de alcohol y peróxidos. Se agita durante 1 minuto, se deja decantar y se separa la capa etérea. Se repite la extracción con porciones de 20 ml de éter agregando antes

de cada una 2 ml de ácido nítrico para reponer el ácido que se ha disuelto en el éter de la extracción previa. Las extracciones que en el caso de 5 g uranio no pasan de 5 se repiten hasta que el éter de una extracción se separe incoloro.

La capa acuosa, libre de uranio, y los lavados de la ampolla, con agua bidestilada, se pasan a un vaso de cuarzo de 30 ml evaporando el líquido hasta 1 ml de volumen, el que se lleva a 3 ml en un tubo aforado apropiado.

Esta solución es la que se usa para efectuar las lecturas.

#### Lecturas en el espectrofotómetro.

Las condiciones de lectura son las siguientes:

- a) longitudes de onda y ancho de ranura correspondiente a cada elemento.
- b) las presiones de los gases para el quemador: 15 lb/pulg<sup>2</sup> para el oxígeno y 3 lb/pulg<sup>2</sup> para el acetileno, obteniéndose así una llama de baja luminosidad propia.
- c) llave selectora de la resistencia de carga en 2 (22 meg.  $\Omega$ )
- d) fotomultiplicador en full.
- e) sensibilidad en máximo (límite en el sentido opuesto a las agujas del reloj).

Las lecturas se hacen siempre inmediatamente después de llevar a 0 la corriente base ("dark current") para un blanco de agua bidestilada.

5. Parte Experimental

a) Espectrofotometría de llama del galio, indio y talio.

Espectros de llama del galio, indio y talio

Galio: para obtener el espectro del galio se usa la solución patrón de galio y se representan las intensidades luminosas en T % en función de  $\lambda$ .

La concentración de la solución es de 1 mgr de galio/ml y las condiciones de lectura son:

fotomultiplicador: full

sensibilidad: límite en el sentido opuesto a las agujas del reloj.

ancho de ranura: 0.05 mm.

llave selectora: 1

$P_{O_2}$ : 15 lb/pulg<sup>2</sup> ;  $P_{C_2H_2}$  : 3 lb/pulg<sup>2</sup>

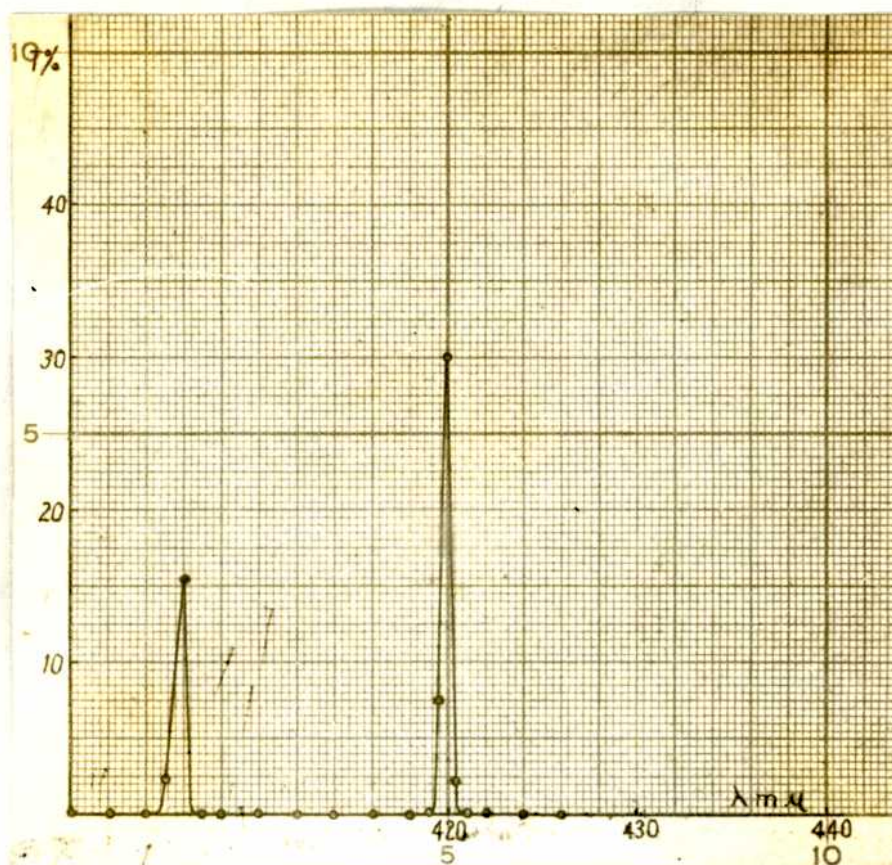
Los resultados obtenidos que figuran en la Tabla N<sup>o</sup> 3 fueron representados en el gráfico N<sup>o</sup> 1.

Tabla N<sup>o</sup> 3

$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
400	0
402	0
404	0
405	2,3
406	15,5
407	0
408	0
410	0
412	0
414	0

$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
416	0
418	0
419	0
419,5	7,4
420	30
420,5	2,2
421	0
422	0
424	0
426	0

Gráfico N° 1



Indio: el espectro del indio se obtuvo con la solución patrón de 1 mgr de indio/ml de solución y las condiciones de lectura son:

fotomultiplicador: full.

sensibilidad: límite en el sentido opuesto de las agujas del reloj.

ancho de ranura: 0.05 mm.

llave selectora: 1

$p_{O_2}$ : 15 lb/pulg<sup>2</sup> :  $p_{C_2H_2}$ : 3 lb/pulg<sup>2</sup>

Los resultados obtenidos que figuran en la tabla N° 4 fueron representados en el gráfico N° 2.

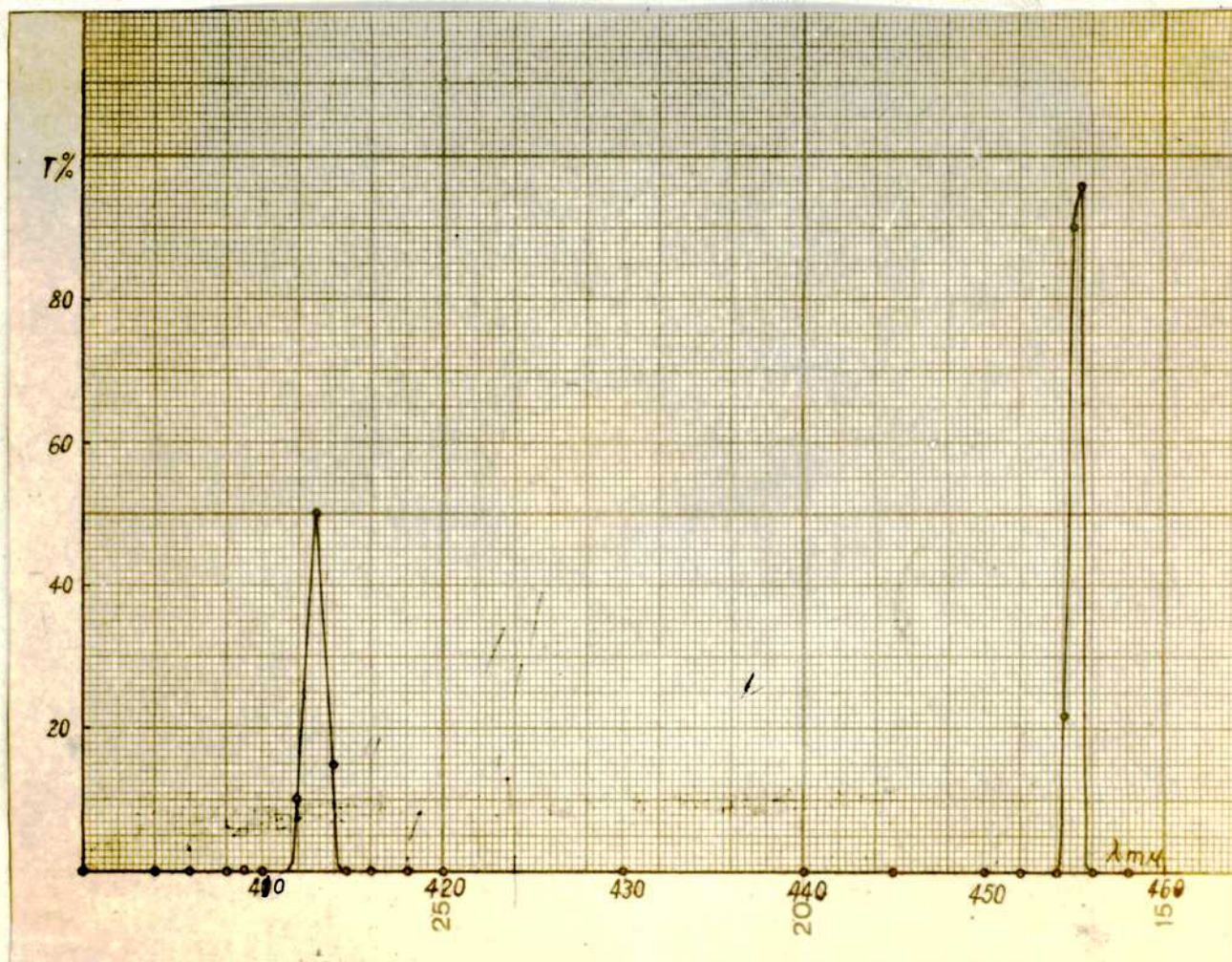
Tabla Nº 4

$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
400	0
404	0
406	0
408	0
409	0
410	0
412	10
413	50

$\lambda$ (m $\mu$ )	T%
414	15
414.5	0
416	0
418	0
420	0
430	0
440	0
445	0

$\lambda$ (m $\mu$ )	T%
450	0
452	0
454	0
454.5	22
455	90
455.5	96
456	0
458	0

Grafico Nº 2



Talio: el espectro del talio se obtuvo con la solución patrón del elemento que contiene 1 mgr de talio/ml y las condiciones de lectura son:

fotomultiplicador: full

sensibilidad: límite en el sentido opuesto a las agujas del reloj.

ancho de ranura: 0.05 mm.

llave selectora: 1

$P_{O_2}$  : 15 lb/pulg<sup>2</sup>;  $P_{C_2H_2}$  : 3 lb/pulg<sup>2</sup>/<sub>4</sub>

Los resultados obtenidos que figuran en la tabla Nº 5 fueron representados en el gráfico Nº 3.

Tabla Nº 5

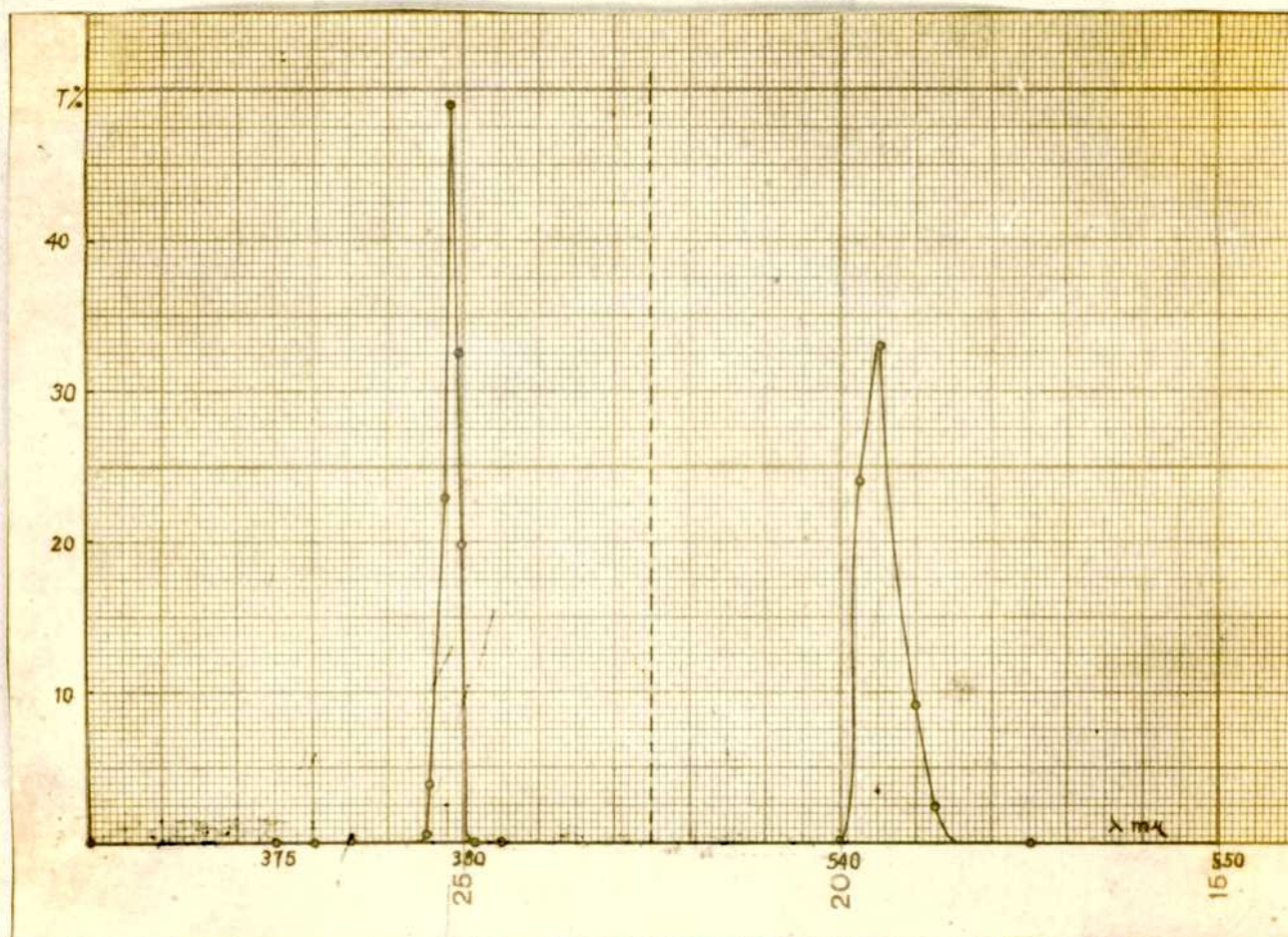
$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
370	0
375	0
376	0
377	0
379	0.4
379.1	3.8

$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
379.5	23
379.7	49.0
379.9	33.5
380	20
380.3	0
381	0
530	0
535	0

$\lambda$ (m $\mu$ )	T %
540	0
540.5	24.0
541	33.0
542	9.1
542.5	2.4
543	0
544	0



Gráfico Nº 3



La forma de los espectros permite usar anchos de banda sumamente pequeños lo que es ventajoso para evitar la influencia que debido a la gran sensibilidad del aparato tienen las fluctuaciones de la llama. Además la forma y ubicación de los picos permiten predecir la no interferencia de un elemento en la determinación de los restantes.

La baja intensidad luminosa de las radiaciones emitidas por los elementos galio, indio y talio, comparadas con las correspondientes a los alcalinos y alcalino-terreos hace posible prever la in-

terferencia de estos en la determinación de aquellos. Además será necesario estudiar la posible interferencia de otros elementos que emitan radiaciones de longitudes de onda cercanas a las óptimas del galio, indio y talio.

En los gráficos 2, 3 y 4 se observa que: el galio presenta un pico principal a 420 m $\mu$  y uno secundario a 406 m $\mu$ , el indio tiene un pico principal a 455,5 m $\mu$  y otro secundario a 413 m $\mu$  y el talio tiene un pico principal a 379.7 m $\mu$  y uno secundario a 541 m $\mu$ .

En la tabla N<sup>o</sup> 6 figuran las longitudes de onda para el galio, indio y talio:

Tabla N<sup>o</sup> 6

Elemento	$\lambda$ óptima (m $\mu$ )
Galio	420
Indio	455.5
Talio	379.7

### Curvas de calibración

Se trata de comprobar la relación lineal entre las concentraciones de los elementos en la solución a analizar y las intensidades luminosas, dentro de un cierto margen. Para cada elemento, las condiciones de lectura se buscaron experimentalmente tales, que se consiguiera una alta sensibilidad compatible con una elevada precisión y exactitud de los datos obtenidos. Esto significa fijar en cada caso tales valores para las variables de lectura que se consigan elevadas

intensidades en la escala de transmitancia del aparato para bajas concentraciones del elemento en la solución problema, y en sucesivas determinaciones, para una misma solución, valores de intensidades con un bajo margen de variación.

Galio: se trabaja con soluciones de 20-40-60-80 y 100  $\gamma$  Ga/ml de solución, preparadas a partir de la solución patrón.

Las condiciones de lectura son:

$\lambda$  : 420 m $\mu$

fotomultiplicador: full

sensibilidad: límite en el sentido opuesto de las agujas de reloj.

ancho de ranura: 0,1 mm.

llave selectora: 1

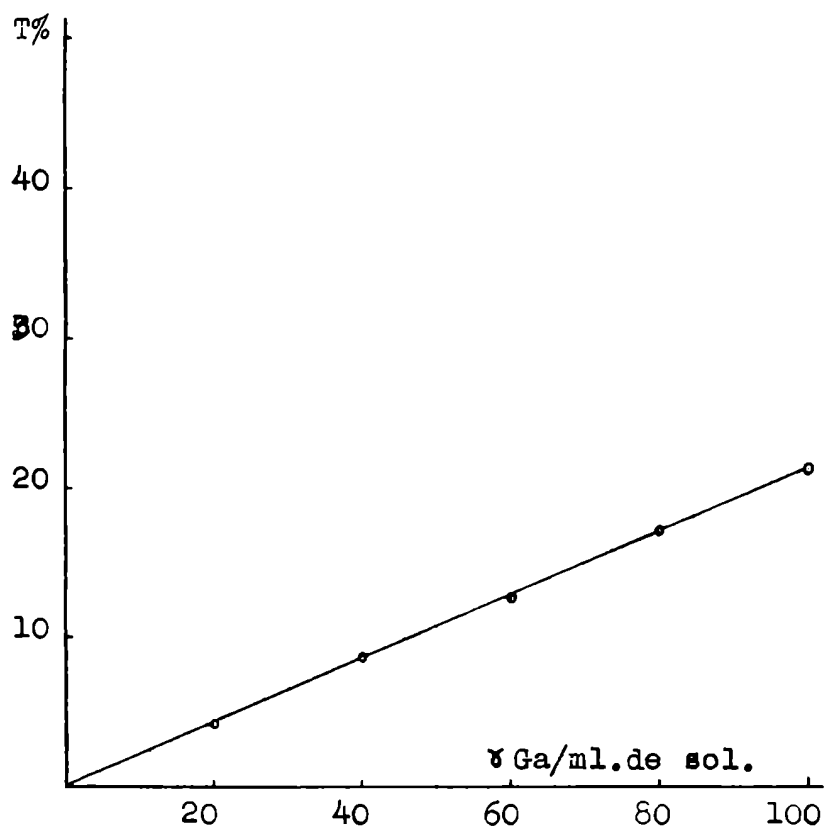
$P_{O_2}$  : 15 lb/pulg<sup>2</sup> ;  $P_{C_2H_2}$  : 3 lb/pulg<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos que figuran en la tabla N<sup>o</sup> 7 fueron representados en el gráfico N<sup>o</sup> 4.

Tabla N<sup>o</sup> 7

$\gamma$ /ml	T %
20	4,2
40	8,6
60	12,7
80	17,2
100	21,4

Gráfico Nº 4



Indio: Se trabaja con soluciones de 20-40-60-80 y 100 γ de In/ml de solución, preparadas a partir de la solución patrón.

Las condiciones de lectura son:

$\lambda$  : 455.5 m  $\mu$

fotomultiplicador: full

sensibilidad : límite en el sentido opuesto de las agujas del reloj.

ancho de ranura: 0,1 mm

llave selectora: 1

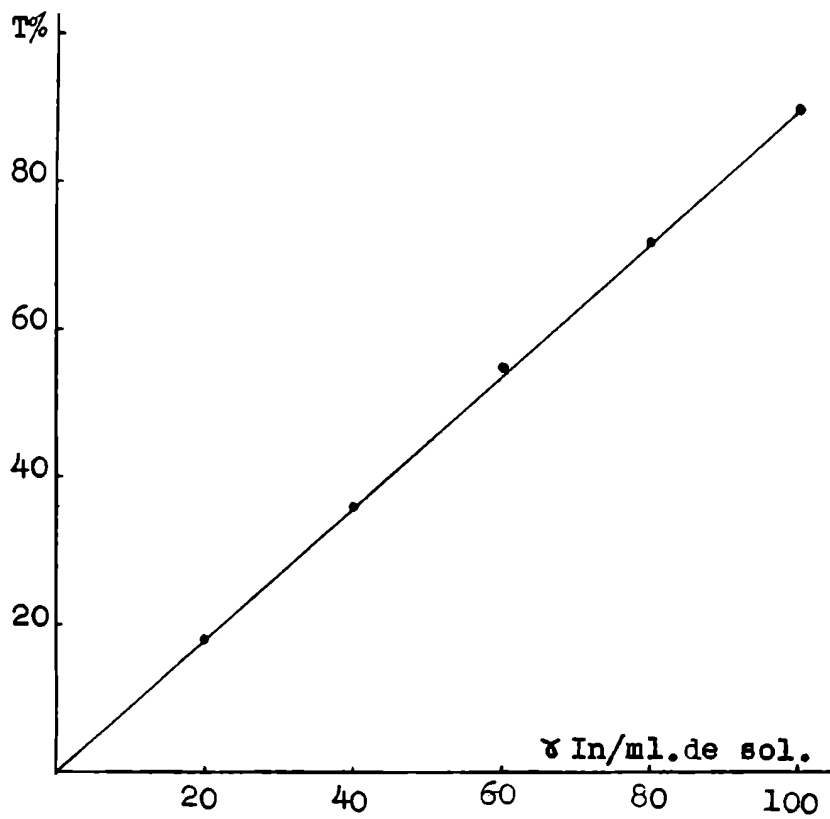
$p_{O_2}$  : 15 lb/pulg<sup>2</sup> ;  $p_{C_2H_2}$  : 3 lb/pulg<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos que figuran en la tabla N<sup>o</sup> 8 fueron representados en el gráfico N<sup>o</sup> 5.

Tabla N<sup>o</sup> 8

$\gamma$ /ml	T %
20	18
40	36
60	55
80	72
100	90

Gráfico N<sup>o</sup> 5



Talio: se trabaja con soluciones de 20-40-60-80 y 100  $\gamma$  de talio/ml de solución preparadas a partir de la solución patrón.

Las condiciones de lectura son:

$\lambda$  : 379.7  $m\mu$

fotomultiplicador: full

sensibilidad : límite en el sentido opuesto de las agujas del reloj.

ancho de ranura: 0.1 mm.

llave selectora: 1

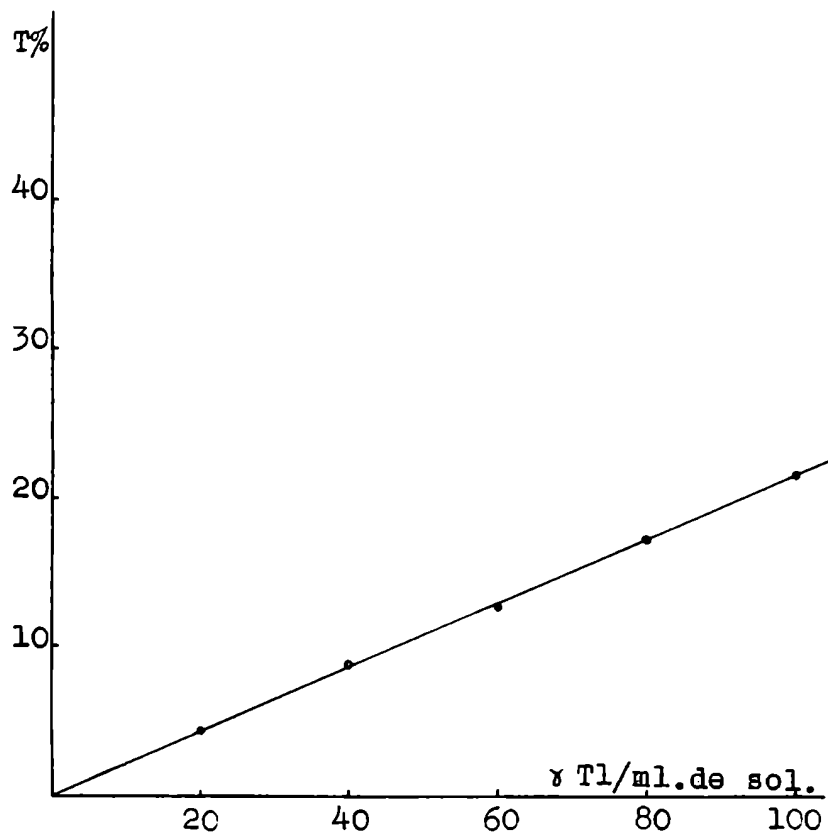
$P_{O_2}$  : 15 lb/pulg<sup>2</sup>;  $P_{C_2H_2}$  : 3 lb/pulg<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos que figuran en la tabla N<sup>o</sup> 9 fueron representados en el gráfico N<sup>o</sup> 6.

Tabla N<sup>o</sup> 9

$\gamma$ /ml	T %
20	4,4
40	8,7
60	12,7
80	17,2
100	21,5

Gráfico Nº 6



Los gráficos obtenidos demuestran que dentro de los límites de concentración experimentados, existe una relación lineal entre las concentraciones y las intensidades luminosas obtenidas.

Además, del análisis de los gráficos surge que es posible alcanzar los límites inferiores de detección que figuran en la tabla Nº 10. (\*)

Tabla Nº 10

Elemento	Límite inf. de detección ( γ /ml)
Galio	1
Indio	0,2
Talio	1

(\*) Los gráficos 4, 5 y 6 han sido obtenidos operando con la llave selectora en 1. Operando en 0,1 pueden detectarse cantidades 10 veces menores.

Interferencias recíprocas

Se prepara una solución de galio, indio y talio que contiene 100  $\gamma$  de cada uno por ml de solución y se lee a las longitudes de onda óptimas de cada elemento, obteniéndose los valores de la tabla N<sup>o</sup> 11.

Tabla N<sup>o</sup> 11

Elemento	$\gamma$ /ml real	$\gamma$ /ml obten.
Galio	100	100
Indio	100	100
Talio	100	100

Se preparan tres soluciones de galio, indio y talio de 100  $\gamma$  de metal por ml de solución cada una y se leen a su longitud de onda óptima y a la de los otros elementos obteniéndose los siguientes valores:

Tabla N<sup>o</sup> 12

Elemento	$\gamma$ /ml real	$\gamma$ /ml obten. 420 m $\mu$	$\gamma$ /ml obten. 455.5 m $\mu$	$\gamma$ /ml obten. 379.7 m $\mu$
Galio	100	100	0	0
Indio	100	0	100	0
Talio	100	0	0	100



Esto prueba lo que se predijo al observar la forma de los espectros de llama de los tres elementos que no hay interferencia recíproca entre ellos.

### Aplicación

Se ha demostrado que hay una relación lineal entre las concentraciones y las intensidades luminosas, luego, leyendo la intensidad luminosa de la muestra desconocida, la de un tipo de concentración conocida y la de un blanco de agua bidestilada, es posible mediante simple relación calcular la concentración del desconocido. Esta manera de hacer las lecturas elimina los errores debidos a: variaciones de la corriente base, ("dark current") durante una serie de lecturas y además variaciones de la sensibilidad del aparato.

De acuerdo a lo anterior se han analizado una serie de muestras preparadas ex-profeso, obteniéndose resultados aceptables:

Muestra I

Elemento	$\gamma$ /ml real	$\gamma$ /ml obtenido
Galio	100	100
Indio	100	97
Talio	100	100

Muestra II

Elemento	γ/ml real	γ/ml obtenido
Galio	100	100
Indio	100	100
Talio	100	100

Muestra III

Elemento	γ/ml real	γ/ml obtenido
Galio	100	100
Indio	10	10
Talio	100	100

Muestra IV

Elemento	γ/ml real	γ/ml obtenido
Galio	100	100
Indio	100	100
Talio	10	9

b) - SEPARACION DE LOS ELEMENTOS GALIO, INDIO Y TALIO DEL URANIO

Se utilizó un nitrato de uranilo libre de galio, indio y talio. A 5 g de uranio, como nitrato de uranilo, se agregan cantidades conocidas de galio, indio y talio y ácido nítrico hasta una concentración 4-5 M. Se hacen 5 extracciones con porciones de 20 ml de eter cada una, agregando después de cada extracción 1 ml de ácido nítrico, a la capa acuosa, para restablecer su acidez. La fase acuosa se pasa a un vaso de precipitados de cuarzo de 30 cc, se evapora hasta casi sequedad, se enrasa a 3 ml en un tubo aforado adecuado, quemando la solución en el Beckman. Las lecturas obtenidas, corregidas con un blanco, se comparan con tipos de concentración conocida.

Se probó el método de separación obteniéndose los siguientes valores:

Muestra I

Elemento	γ agregadas	γ recuperadas
Galio	2500	2500
Indio	2500	2500
Talio	2500	2500

Muestra II

Elemento	γ agregadas	γ recuperadas
Galio	100	100
Indio	100	97
Talio	100	100

Muestra III

Elemento	γ agregadas	γ recuperadas
Galio	100	100
Indio	100	100
Talio	100	100

Muestra IV

Elemento	γ agregadas	γ recuperadas
Galio	100	100
Indio	50	50
Talio	100	100

Muestra V

Elemento	γ agregadas	γ recuperadas
Galio	500	500
Indio	50	50
Talio	1000	1000

Las cantidades agregadas de galio, indio y talio, lo han sido sobre 5 g de uranio en forma de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Los resultados obtenidos permiten asegurar que la separación del uranio del galio, indio y talio por extracción etérea es eficaz.

c) Interferencias.

El método descrito podría usarse directamente sobre uranio siempre que los elementos galio, indio y talio fueran las únicas impurezas. En efecto, el proceso de separación del Ga, In y Tl del uranio es eficaz, la espectrofotometría de llama alcanza los límites necesarios y no existen interferencias mutuas entre los elementos que se determinan. Pero es posible que otros elementos presentes en el uranio emitan radiaciones de las longitudes de onda usadas en la determinación del Ga, In y Tl y puedan interferir en la valoración de estos.

Por eso ha sido necesario medir las intensidades luminosas emitidas por una serie de elementos a las longitudes de onda óptimas del Ga, In y Tl. Esta serie de elementos comprende no solo aquellos que emiten radiaciones cercanas a las del Ga, In y Tl sino también la casi totalidad de los detectables en el Beckman con llama de oxígeno-acetileno.

En la tabla N° 13 se reúnen las determinaciones hechas con soluciones de cada elemento preparadas con drogas "spectre pure" y de concentraciones tales que cada solución tiene en la unidad de volumen la tolerancia máxima del respectivo elemento, como única impureza, en 1 g de uranio.

En la tabla N<sup>o</sup> 14 se indica la cantidad máxima de cada elemento estudiado, que contenida en el uranio, no interfiere en la espectrofotometría de llama del galio, indio y talio.

En la tabla N<sup>o</sup> 15 figuran los resultados de la siguiente experiencia: se han repetido las determinaciones sobre los elementos que interfieren y sobre tipos de galio, indio y talio y mediante una simple relación se ha calculado, en cada longitud de onda, a cuantas  $\gamma$  del elemento Ga, In ó Tl equivalente las intensidades de cada uno de los elementos interfirientes conociendo la intensidad luminosa del tipo cuya longitud de onda óptima es aquella a la que se está trabajando.

Usando mezclas preparadas artificialmente se ha comprobado la aditividad de las radiaciones de Ga, In o Tl y cada uno de los elementos que interfieren. Basándose en esto para el caso que los elementos que interfieren se encuentren en concentraciones mayores que las toleradas por la fotometría del Ga, In y Tl (tabla N<sup>o</sup> 14) será necesaria una corrección que consiste en lo siguiente:

- a) Leer a las longitudes de onda óptimas para los elementos interferentes.
- b) Si estos están presentes en la muestra leer soluciones tipo de los mismos a sus respectivas longitudes de onda y a las correspondientes al galio, indio y talio.
- c) Calcular la luminosidad que a la  $\lambda$  de los tres elementos a valorar sería debida a las interferencias presentes en las concentraciones en que estas se encuentran.
- d) Descontar estos valores de los obtenidos para galio, indio y talio.

Tabla 12

Elemento	Tl	Ga	In	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	La	Fe	Cd	Cr	Bo	Ko
Tolerancia g/g	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>
Sol. empleada g/ml	1000	100	10	50	100	100	1000	50	1000	1000	100	1000	1000	100	10	100	10	100
Tx a 379.7 mμ	315	0	0	0	1	1	0	0	28,5	10,0	0	0	0	0,9	0	0	0	0
Tx a 420 mμ	0	24	0	0	1	1,1	3,1	0	2,0	6,5	0,7	2,8	2,0	0,3	0	0	0	0,2
Tx a 455.5 mμ	0	0	9	0	1,0	1,3	4,5	0	2,4	0	0,4	7,2	4,6	2,1	0	0	0	0,2

Elemento	Mn	Hn	B	Cu	Ag	Tl	V	Al	Sb	As	Pb	Hg	Pt	Pd	Bi	Ni	Zr
Tolerancia g/g	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
Sol. empleada g/ml	100	10	10	100	10	100	100	1000	100	100	10 mg/ml	10	100	100	100	100	100
Tx a 379.7 mμ	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0
Tx a 420 mμ	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0
Tx a 455.5 mμ	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0

**Tabla 14**

Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs	Rg	Ca	Sc	Ba	La	Re	Cd	Cr	Co	Mn	Ni
Tolerancia	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
1/2 ml presen- tes que no interf. fot. TI	50	100	100	1000	50	500	750	100	1000	1000	100	10	100	10	100	100
1d 1d para el Ca	50	100	100	300	50	500	200	100	500	500	100	10	100	10	100	100
1d 1d para el In	50	50	33	100	50	200	50	100	50	100	20	10	100	10	100	100

Elemento	Ka	B	Cu	Ag	Tl	V	Al	Sb	Zn	Pb	Hg	Pt	Pd	Bi	Nd	Zr
Tolerancia	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
1/2 ml presen- tes que no interf. fot. TI	10	10	100	10	100	100	1000	100	100	10mg /ml.	10	100	100	100	100	100
1d 1d para el Ca	10	10	100	10	100	100	1000	100	100	10mg /ml.	10	100	100	100	100	100
1d 1d para el In	10	10	100	10	100	100	1000	100	100	10mg /ml.	10	100	100	100	100	100





d) Conclusiones

Se propone un método para la estimación de galio, indio y talio por espectrofotometría de llama, y su aplicación al dosaje de esos elementos en el uranio y sus compuestos.

- 1) Se obtuvieron los espectros del galio, indio y talio.
  - 2) Se construyeron curvas de calibración de esos mismos elementos.
  - 3) Se estudia la separación del uranio del galio, indio y talio por extracción etérea de los nitratos en medio nítrico, y se demostró que la misma es cuantitativa en las condiciones establecidas.
  - 4) Se hace un estudio de las interferencias y se aconseja un método para corregir las mismas.
-

BIBLIOGRAFIA

- (1) Latimer, W.H., Hildebrand, J.H. "Reference book of Inorganic Chemistry". 3<sup>a</sup> Ed. 1951. The Macmillan Co. pág. 149.
- (2) Clarke y Washington. Proc. Nat. Acad. Sci., 8, 108 (1922)  
Noddack y Noddack, Z. Angew. Chem., 49, 2 (1936)
- (3) Thomas y Pugh, J. Am. Chem. Soc. 125, 819 (1925)  
Browning, Am. J. Sci., 41, 351 (1916)
- (4) Tyler, "Minor Metals". Minerals Yearbook, 1940, Washington, D.C., U.S. Bureau of Mines, 1941.
- (5) Romeyn. J. Am. Chem. Soc., 55, 3899 (1933)
- (6) Grahame, D.C., Seaborg, G.T., J. Am. Chem. Soc., 60, 2524 (1938)
- (7) Lacroix, S. Anal. Chim. Acta, 1, 260 (1947)
- (8) Broussieres, G. Comunicación privada.
- (9) Mellor. "Modern Inorganic Chemistry". 1941 Longmans Green, London pág. 673.
- (10) Sandell, E.B. "Colorimetric Determination of Trace of Metals", 2<sup>a</sup> Ed., 1950. Interscience Publishers, Inc. New York, pág. 562.
- (11) Haddock, L.A., Analyst, 60, 394 (1935)
- (12) Wada, I., Ishii, R., Bull. Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo, 13, 264 (1934)
- (13) Hillebrand, W.F. "The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks". U.S. Geol. Survey Bull., 700, 32 (1919).  
Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F. "Applied Inorganic Analysis", 1929, Wiley, New York.

FOIA

- (14) Lundegardh, H. "Die Quantitative Spektralanalyse der Element", Carl Fisher, Jena, 1934.
- (15) Gilbert, P.T. Jr., Hawes, R.C. y Beckman, A.O. Anal. Chem. 22, 772-80 (1950).
- (16) Glasstone, S. "Sourcebook on Atomic Energy. 1950.
- (17) Mattauch, J., Flammersfeld, "Isotopenbericht". 1949.

*Y. B.*

*Aluqrs*

---