

Tesis de Posgrado

Determinación espectrofotométrica de torio con alizarina S, en minerales de baja ley

Suñer, Antonio Armando

1958

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Suñer, Antonio Armando. (1958). Determinación espectrofotométrica de torio con alizarina S, en minerales de baja ley. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0973_Suner.pdf

Cita tipo Chicago:

Suñer, Antonio Armando. "Determinación espectrofotométrica de torio con alizarina S, en minerales de baja ley". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0973_Suner.pdf

RESUMEN

COPIA.

Se describe un método completo de análisis para determinar el contenido de torio en minerales de baja ley. El método es el siguiente:

- 1) Ataque del mineral con ácido fluorhídrico y carbonato de sodio separadamente.
- 2) Extracción del torio con éter etílico.
- 3) Precipitación del torio con yodato de potasio y ácido oxálico, usando ión plata como portador.
- 4) Medición espectrofotométrica usando alizarina 3 como reactivo, en las condiciones de máxima sensibilidad.

El límite inferior de aplicabilidad del método ha sido determinado calculando los factores de eliminación de las interferencias en los diferentes pasos de la marcha analítica.

El método ha sido comprobado midiendo con trazadores radiactivos el porcentaje de recuperación de torio en cada una de las etapas de la marcha analítica. Los resultados obtenidos fueron confirmados espectrofotométrica y/o gravimétricamente. Se ha determinado el contenido de torio en diversos minerales con porcentaje conocido, con resultados satisfactorios. Se da el detalle del método operatorio.-

Res. de Tesis: 973

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION ESPECTROSCOPICA DE TONIO CON
ALIZARINA S, EN MINERALES DE BAJA LEY .

TESIS: 973

Trabajo de tesis
presentado para op-
tar al título de Doc-
tor en Química, por:

ANTONIO ARMANDO SUÑER

FORMA.

Agradecemos al Señor Presidente de la Comisión Nacional De Energía Atómica, Capitán de Navío Don Oscar A. Quintillani, el apoyo prestado a este trabajo el cual fue realizado en los laboratorios del Departamento de Química de la Comisión.

Es un gusto poder por el momento el reconocimiento al Dr. Arturo E. Guiso, padrino de esta tesis, por el interés demostrado en la realización de este trabajo.

Agradecemos al Jefe del Laboratorio de Análisis de Metales Pesados y Tóxicos, Licenciada Milena González su colaboración en el control del método aquí propuesto.-

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE TORIO CON ALIZARINA S. EN

MINERALES DE BAJA LEY

Rango 1 - 0,01 %

INDICE

	Pág.
Cap. I. Introducción.....	1
Cap. II. Discusión y resumen del método.....	3
Cap. III. Parte experimental.....	6
1. Materiales, aparatos y métodos empleados.....	6
2. Fijación de las condiciones óptimas para la medición espectrofotométrica.....	9
3. Comprobación de la recuperación total del torio en cada uno de los pasos de la marcha analítica propuesta.....	10
4. Análisis de minerales.....	19
Cap. IV. Detalle del método.....	20
Cap. V. Bibliografía citada.....	25.



I. INTRODUCCION

El análisis de los minerales que contienen torio es en general difícil, pues éste se encuentra en la naturaleza en baja proporción y asocia a dos grupos de elementos que tienen propiedades químicas parecidas a las suyas: los lantánidos y los otros elementos cuadrivalentes.

Los reactivos que comúnmente se emplean en el análisis de torio se pueden dividir en dos clases: 1ª) los que reaccionan con él en base a las propiedades que derivan de su potencial iónico, y 2ª) los que lo hacen por las propiedades que derivan de su radio iónico. Los reactivos pertenecientes al primer grupo, reaccionan además con los otros elementos cuadrivalentes. Los reactivos del segundo grupo, reaccionan también con los lantánidos. Síncrase a ello que las separaciones que se obtienen no son netas y se comprenderá porqué los métodos analíticos que se usan para determinar torio en minerales, deben incluir laboriosas marchas analíticas de separación de interferencias, lo que conspira contra la precisión, exactitud y seguridad de las determinaciones.

Esta falta de especificidad parece ser solucionada, en parte, por los reactivos modernos del torio: torina y óxido de neotilo. Los métodos de análisis en los que se usan dichos reactivos son más sencillos y seguros que los clásicos, y tienen el único inconveniente que no son fáciles de obtener en nuestro país y su síntesis es relativamente difícil.

La determinación de las reservas de torio en nuestro país, requeriría hacer un elevado número de análisis de minerales. Debido a que dichos análisis pueden ser realizados con los métodos modernos por pocos laboratorios, por la dificultad de obtener los reactivos necesarios, es que se iniciaran estos ensayos para establecer un método de determinación de pequeñas cantidades de torio en minerales, que usara aparatos y reactivos de uso común en un laboratorio de análisis.

De los métodos de análisis que registra la bibliografía, el de EIDM y MELICH (1), que precipita oxalato de torio, para luego atacarlo con permanganato cuyo exceso se mide calorimétricamente, tiene el inconveniente de la solubilidad del oxalato de torio que es del orden de 0,1 mg (2).

La colorimetría del yodo liberado del yodato de torio no tiene sensibilidad suficiente como para analizar minerales de baja ley (3). El ácido perrarsénico es excelente (4), pero es un reactivo no muy común y además resulta muy difícil lavar y filtrar eficientemente el complejo del reactivo con el torio (5). La medición del color desarrollado de los derivados del ácido benzicoico y en especial del *m*-dinitrobenzoico (6), tampoco puede ser adoptado por la falta de exactitud que daría para pequeñas cantidades de torio, la solubilidad del precipitado (7).

La alizarina es un reactivo que une a la facilidad de obtención, una alta sensibilidad, pues en condiciones apropiadas, el complejo torio-alizarina tiene una extinción suficientemente elevada como para leer decenas de gammas de torio en aparatos colorimétricos comunes.

Como la alizarina es un reactivo de coloración muy poco específico, el problema se centró en la elección de una marcha analítica que, al par de recuperar la totalidad del torio en cada uno de sus pasos, eliminara la totalidad de cada uno de los elementos que interfirieran en la medición colorimétrica.

La alizarina puede medir decenas de gammas de torio, de modo que tomando muestra de 0,5 g, se podría determinar contenidos de hasta 0,01 μ . Pero para llegar a este límite, habría que eliminar las interferencias. Es decir, que la marcha analítica debía ser tal que tuviera un factor de eliminación de interferencias (') (FMI) en 10^5 , de modo que cuando se analiza un mineral con el límite inferior de concentración de torio y uno de las interferencias como único otro componente, el método tenga 10 μ de error por falta de exactitud.

En el caso del torio, la bibliografía, permite calcular FMI del orden de 10^2 a 10^3 para los diferentes elementos que en la naturaleza acompañan al torio, en diferentes reacciones de precipitación de sus reactivos comunes. De modo que, si con las reservas dichas anteriormente aceptamos

('). Llamemos factor de eliminación de las interferencias a la relación entre la cantidad de un elemento interferente que hay en el sistema antes de efectuarle la operación de separación (precipitación, solución, extracción, etc.) y la que quede de él, junto con el elemento que se está determinando después de efectuada.-

valores de los FFI del orden de 10^2 para cada etapa de separación de interferencias, podemos prever que un método analítico para determinar hasta 0,01 % de torio en minerales cualesquiera, que use reactivos comunes de torio, debe incluir aproximadamente cuatro etapas de separación: dos para separarlo de los lantánidos y otras dos para separarlo de los cuadrivalentes pues los reactivos son diferentes en cada caso.

El método TILLU y ATHAVALE (9), simplifica mucho las cosas, pues en una operación separa el torio de los lantánidos y cuadrivalentes, precipitándolos con yodato de potasio y ácido oxálico juntos. Los datos experimentales de TILLU y ATHAVALE permiten calcular valores del FFI del orden 10^2 para los cuadrivalentes y de 10^3 para los lantánidos. Por ello hemos adoptado ese método, con una pequeña modificación, como uno de las etapas de la marcha analítica.

Finalmente, otro problema que planteó el método a establecer, era la pequeña cantidad de torio que es necesario pesar. Como los reactivos comunes de separación son de precipitación, debía usarse portadores no isotópicos e incluir la extracción por solventes. Los portadores no isotópicos que registra la bibliografía, son interferentes en la calorimetría con la alizarina y los solventes comunes no extraen cuantitativamente el torio.

II. DISCUSIÓN Y RESUMEN DEL MÉTODO

Adoptando una marcha analítica de separación de interferencias compuesta de los siguientes pasos:

- 1º. Ataques del mineral con ácido fluorhídrico y carbonato de sodio separadamente.
- 2º. Extracción del torio con éter etílico.
- 3º. Precipitación del torio como yodato con plata como portador.

Podemos estimar para dicha marcha los siguientes factores de eliminación de interferencias.

LANTANIDOS	REAPA	CUADRIVALENTES
1	HF	10 ²
10 ² (a)	éter etílico	10 (a)
10 ³ (b)	perclorato	10 ² (b)
10 ⁵	FHI total	10 ⁵

(a). Determinados. Ver parte Experimental.

(b). Calculados de datos de YILLU y ATHAVALE.

En consecuencia, este método podría dar torio hasta 0,01 % en muestras con lantánidos o elementos cuadrivalentes, para el caso que sean otros elementos, la muestra debe tener FHI aún mayores.

1. Ataque del mineral

En la actualidad se conocen aproximadamente 100 especies mineralógicas que contienen torio en mayor o menor proporción (10). El ataque de los minerales de torio tiene además un segundo inconveniente, pues éste coprecipita en los precipitados hidrolíticos formados en medio ácido por otros elementos (11). Ambos problemas parecen estar solucionados por el método que proponen GRIMALDI y otros (12), que tiene el único inconveniente de su extrema laboriosidad.

El método que se ha adoptado es un ataque del mineral con ácido fluorhídrico. El 98 % del torio -Experiencia N° 1- queda en el residuo de material sin atacar y fluoruros insolubles que luego se funde en la forma habitual con carbonato de sodio.

2. Extracción del torio con éter etílico

El éter etílico no ha sido empleado hasta ahora como solvente del torio. MISCITELLI (13) y WELLS (14), han estudiado la solubilidad del nitrato de torio. KEMMER (15) emplea el éter para eluir el torio absorbido en celulosa y lo agrega a la fase acuosa ácido tartárico, para disminuir el

Rf del circonio, cesandio y titanio.

Se trató de aplicar el método de la extracción un batch y con ese fin fueron realizados ensayos sistemáticos para aumentar la extracción. En la parte experimental se describen los ensayos realizados con el fin de hallar condiciones óptimas que son, alta acidez nítrica, tanto en la fase acuosa como en la etérea. La determinación de FM, de otros elementos, indica que la especificidad del método es análoga a la del óxido de mesitilo.

Una vez neutralizado el extracto, se elimina el éter y agregándole aluminio de portador, se precipita hidróxido de aluminio que arrastra cuantitativamente el torio (Experiencia N° 7). Este precipitado se filtra pero no puede ser lavado, pues FAHEY y FOSTER (16), han observado que pequeñas cantidades de hidróxido de torio no pueden ser lavadas, pues peptizan. Esta precipitación de hidróxidos tiene por fin eliminar las sales de amonio que hay en el medio, que impiden la precipitación total del torio como yodato, que es la etapa siguiente del análisis.

3. Precipitación del yodato de torio con plata como portador

Pequeñas cantidades de torio no precipitan completamente como yodato cuando la acidez del medio es fuerte (17). LEVINE y GRIMALDI (18) lo efectúan en 3 % de acidez nítrica, lo que hace poco efectiva la separación, pues el torio precipita impuro. Hemos encontrado que usando ión plata de portador, la acidez del medio puede elevarse hasta 10 %. ZILLU y ATHAVALE (9), han agregado una modificación a la precipitación con yodato, que consiste en agregarle ácido oxálico al medio, de modo de complejar los elementos cuadrivalentes. El agregado de ácido oxálico no impide la precipitación cuantitativa del torio en la plata aún cuando la acidez del medio es del 10 % (Experiencia N° 8).

La disolución del precipitado se realiza perfectamente con anhídrido sulfuroso. La experiencia N° 9 realizada, indica que en el residuo de yoduro de plata no queda más de 0,1 % del torio inicialmente precipitado.

El uso de ión plata como portador del torio en la precipitación de yodatos, no registra antecedentes bibliográficos.

4. Medición colorimétrica

La alizarina ha sido propuesta desde hace mucho tiempo como reactivo cualitativo del torio (19). MILKEY (20) la ha aplicado a la determinación del torio en soluciones puras de sus sales. SARMA y RAGHAVA RAO (21) la han aplicado a la determinación de torio en monacita, encontrando además, que la composición del complejo torio-alizarina es 1:1, resultado que está en excelente acuerdo con DORTA SCHAEFFI y otros (22).

La medición colorimétrica se hace a pH fijo, lo que se logra con la técnica de RINEHART (23) empleando rojo fenol. En la parte experimental se describen las experiencias realizadas con el fin de hallar las condiciones en que la medición tuviera máxima sensibilidad. El pH y la longitud de onda elegidos resultan de un método de aproximaciones sucesivas seguido para hallar los valores de mayor absorbancia.

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiales, aparatos y métodos empleados

a) Soluciones de torio

Las soluciones de torio fueron preparadas partiendo de nitrato de torio Analar A.R. Como este reactivo tiene una pequeña cantidad de impurezas (2%), principalmente tierras raras, el torio fué precipitado con urotropina, siguiendo la técnica de ISMAIL y HARWOOD (24). El precipitado obtenido fué disuelto en ácido nítrico y llevado a volumen tal que contuviera 1% de ácido. A esta solución se le determinó el título gravimétricamente por precipitación con hidróxido de amonio, y a partir de ella se hicieron las diluciones posteriores.

b) Alizarina S.

Las soluciones de alizarina S fueron preparadas a partir del reactivo B.D.H., tal cual se adquiere en el comercio. El ensayo realizado con alizarina S Merck, dió el mismo resultado que con la B.D.H., excepto que la absorbancia⁽¹⁾ de la Merck, leída contra agua, era mayor. Por ello se usa-

(1). Se emplea el término absorbancia (A_s) definida por la ecuación:

$$A_s = -\log I/I_0$$

como se define en el National Bureau of Standards (25).

con soluciones preparadas con alcarina S D.D.M.

C) Torio marcado

En las experiencias radioquímicas, se usó Th^{232} proveniente de soluciones de nitrato de uranio de pureza nuclear, estacionado más de seis meses con el fin de que se pusiera en equilibrio radiactivo con su hija inmediata, el U_1 (Th^{232}). En los casos que el uranio interfería en las experiencias, fué empleado Th^{232} libre de portador y de uranio, preparado extrayendo con éter etílico el uranio de una solución al 10-20 % de nitrato de uranio de pureza nuclear en equilibrio con Th^{232} , y 2 % de ácido nítrico. En el extraído queda la mayor fracción del torio, el que se lleva a huesos de ácido perclórico para destruir restos de éter y materia orgánica, se diluye y se mide su actividad específica. Este método no es muy eficiente, pues la parte de la actividad beta (del Th^{232}) se disuelve en el éter.

Posteriormente se empleó resina Dowex 50, para separar el Th^{232} del uranio y preparar la actividad libre necesaria, con la siguiente técnica:

Se hacen pasar tres litros de solución de nitrato de uranio de pureza nuclear en equilibrio radiactivo con Th^{232} 0,05 - 0,1 molar y ácido nítrico c.a. 0,05 molar, por una columna de aproximadamente 1 cm² de sección cargada con 10-15 ml de Dowex 50-E-3 (H^+), malla 50-100, a una velocidad de 1 cm/min. Luego se eluye el uranio absorbido con ácido clorhídrico molar a velocidad de 0,2 cm/min., hasta que el efluente no dé reacción de uranio (se necesitan aproximadamente 100 ml). Se lava con 20-30 ml de agua y finalmente se eluye el Th^{232} que queda en la columna con 50 ml de ácido sulfúrico c.a. 10 % a 0,2 ml/min⁻¹. La solución sulfúrica se lleva a huesos para eliminar la mayor fracción de ácido, se diluye y se lleva a volumen para determinar la actividad específica.

Los demás reactivos empleados fueron de calidad análoga a la A.R. de Analar.

Apéndice

En las mediciones espectrofotométricas, se usó un espectrofotómetro

Unicam, modelo SP-500 y celdas de cuarzo de 1 cm, salvo indicación contraria.

Las radiometrías fueron hechas con un tubo Geiger Müller con ventana de aproximadamente 50 mg/cm² (en las experiencias se usaron diferentes tubos) y escalímetro rápido marca Teconitrón.

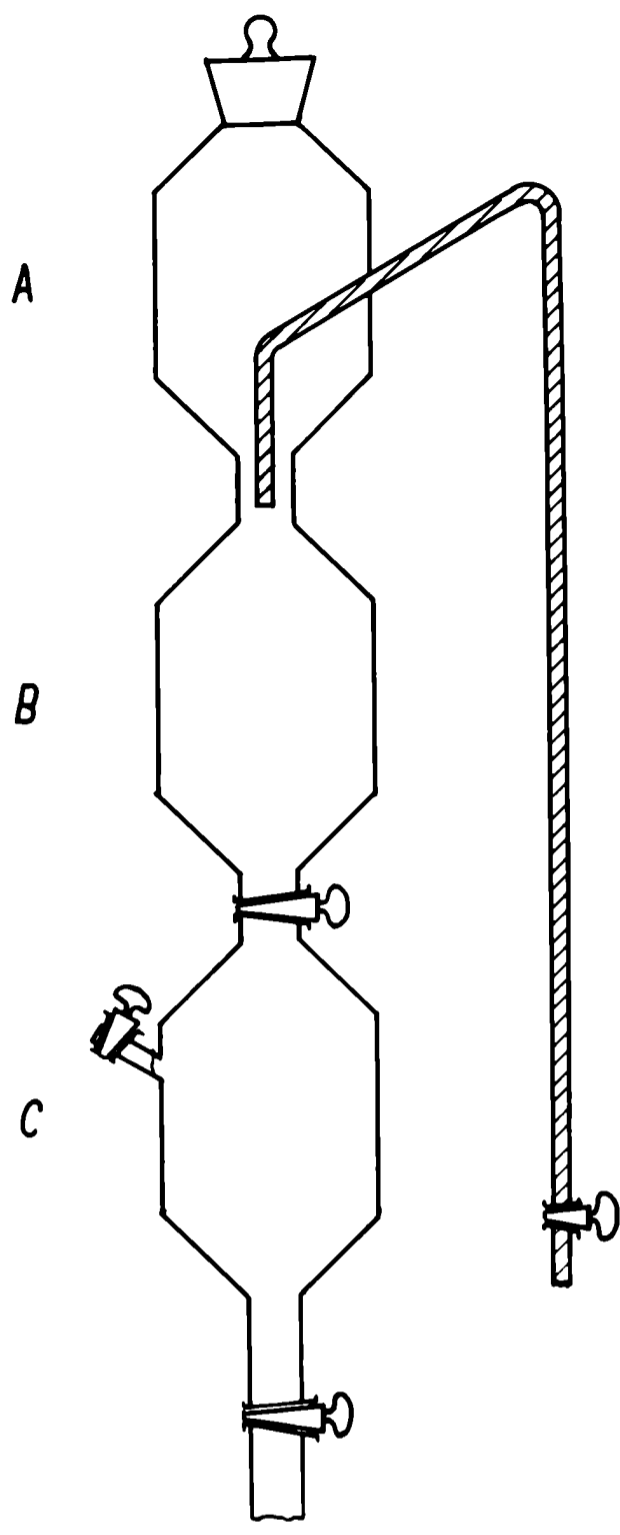
En las mediciones de pH se emplearon aparatos marca Pyc o Cambridge y electrodo de vidrio.

Las extracciones con éter fueron hechas con una ampolla múltiple muy eficiente que hace que las extracciones se realicen en 30-40 minutos y sin prácticamente ninguna complicación manual. Observando el dibujo se comprende su funcionamiento. La ampolla B, en el aparato usado en las experiencias, tenía capacidad de 60 ml. la ampolla C sirve para corregir el nivel de la fase acuosa, cuando la separación con la fase éter no coincide con el piec del sifón que hay en el estrechamiento entre las ampollas A y B. (Ver figura Nº 1)

Métodos

a) Métodos analíticos: Las determinaciones de control de serie fueron hechas espectrofotométricamente con tartrá (26) o gravimétricamente como oxalato calcinado a óxido (3), según se indique. Para el dosaje de los demás elementos químicos, se indica en cada caso el método seguido. Las determinaciones espectrográficas y polarográficas fueron realizadas por miembros de esos laboratorios de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

b) Métodos radioquímicos: Para la separación del nucleído activo usado, Th²³⁴, se siguieron las técnicas indicadas por SEABERG y KATZ (27). Las condiciones experimentales se ajustaron de modo de obtener en el preparado y en el standard la misma autoabsorción y retrodispersión, pues las radiometrías fueron relativas. Las veces que las experiencias han tenido derivación prolongada, la corrección por la caída de Th²³⁴, si estaba separado del U²³⁸, se ha hecho tomando 24,5 días como su semiperíodo de desintegración. En las experiencias se ha hecho como control, balance de actividades el que ha sumado siempre 100 \pm 5 %.



2. Fijación de las condiciones óptimas para la medición espectrofotométrica

a) Longitud de onda y pH

Fue seguido un método de iteración para determinar el pH y la longitud de onda que den máxima absorbancia (As) al complejo torio-alizarina. A pH 3,0 (1) se midió la variación de As con la longitud de onda- es decir, se determinó el espectro- , encontrándose que el máximo de As (0,234) estaba a 540 milim. En soluciones con la misma cantidad de torio (6,6 mg ThO₂/lt) se determinó la variación de As con el pH, encontrándose el máximo (0,247) a pH 3,4. A éste pH se determinó el espectro definitivo (Ver gráfico Nº 1), encontrándose que el máximo de As (0,250) estaba a 535 milim. Como la diferencia entre los máximos del primer y segundo espectro, no era mayor de 1,5 %, se dió por terminado el proceso, pues una tercera aproximación no aumentaría la sensibilidad.

b) Cantidad óptima de alizarina

Se determinó la absorbancia del complejo en soluciones conteniendo 500 mg/lt de torio y cantidades crecientes de reactivo, obteniéndose los siguientes valores:

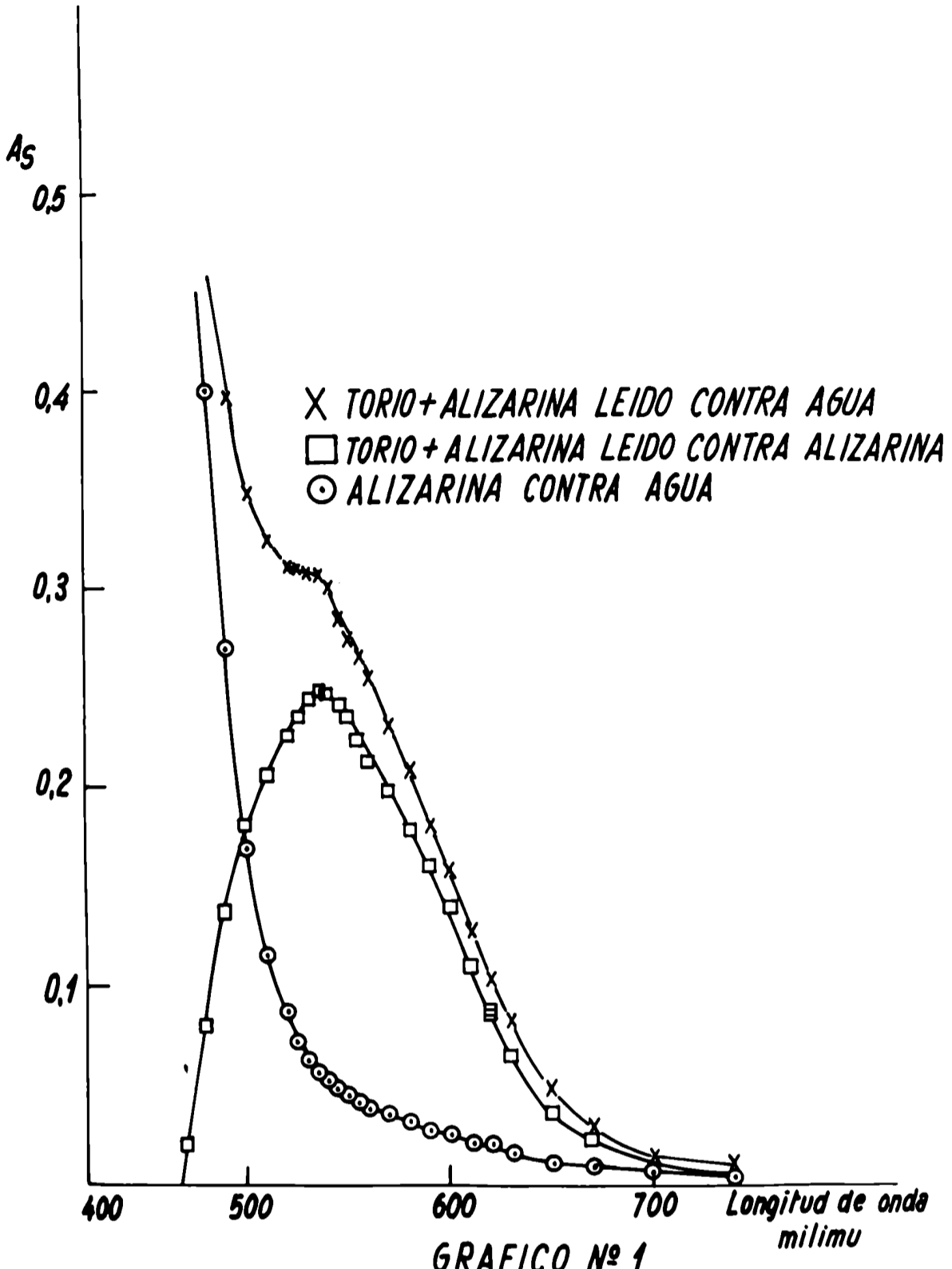
Aliz. S. 0,3 %, ml	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0
As del complejo	0,065	0,148	0,216	0,300	0,344	0,370	0,383	0,382	0,382

c) Influencia de la concentración de buffer

Se midió la absorbancia del complejo, agregando cantidades crecientes de buffer:

ml buffer 2N en 50 ml.	1	3	6	9
As del complejo	0,220	0,229	0,221	0,207

(1). El buffer usado es de ácido acético-acetato de sodio, ambos 2 normal, mezclados en cantidad necesaria hasta obtener el pH indicado. De este buffer se agregó 10 %, a las soluciones neutralizadas al rojo fenol.



d) Estabilidad del color con el tiempo

Los ensayos realizados indican que la medición debe ser hecha dentro de los 90 minutos después de agregado el reactivo.

e) Cumplimiento de la ley de Beer.

En el gráfico N° 2 se representan los resultados de tres series de determinaciones. En él puede verse que el hecho que la recta vaya al origen de coordenadas, indica que el rojo de fenol no influye en la determinación. En otras palabras, que el torio no se compleja con el rojo de fenol en un grado tal que aumente o disminuya en forma detectable la A_s de la solución.

3. Comprobación de la recuperación total del torio en cada uno de los pasos de la marcha analítica

a) Precipitación total del torio como fluoruro

EXPERIENCIA N° 1

Fin de la experiencia: Determinar la concentración necesaria de ácido fluorhídrico para que precipita cuantitativamente el fluoruro de torio.

Se precipitan 0,5 mg de ThO_2 con el agregado de 2280 cuentas/minuto de Th^{234} (solución de U^{238}) en concentración variable de ácido fluorhídrico. Se calienta a baño maría durante 20 minutos, se deja enfriar una hora y se filtra con papel de banda azul. Se mide la actividad del precipitado. Los resultados están representados en el gráfico N° 3.

Resultado: Precipitando con ácido fluorhídrico el 30 % (30 volúmenes de ácido fluorhídrico concentrado + 70 volúmenes de agua) se obtiene una recuperación no menor del 95 % del torio.

EXPERIENCIA N° 2

Fin de la experiencia: Comprobar que en el filtrado del ataque inicial del mineral, no pasan cantidades apreciables de torio.

Mineral M-1 con actividad beta no detectable. El límite de detección con el sistema usado, por gramo de mineral, corresponde a 40 microgramos Th^{232} como dióxido, en equilibrio secular con sus hijas.-

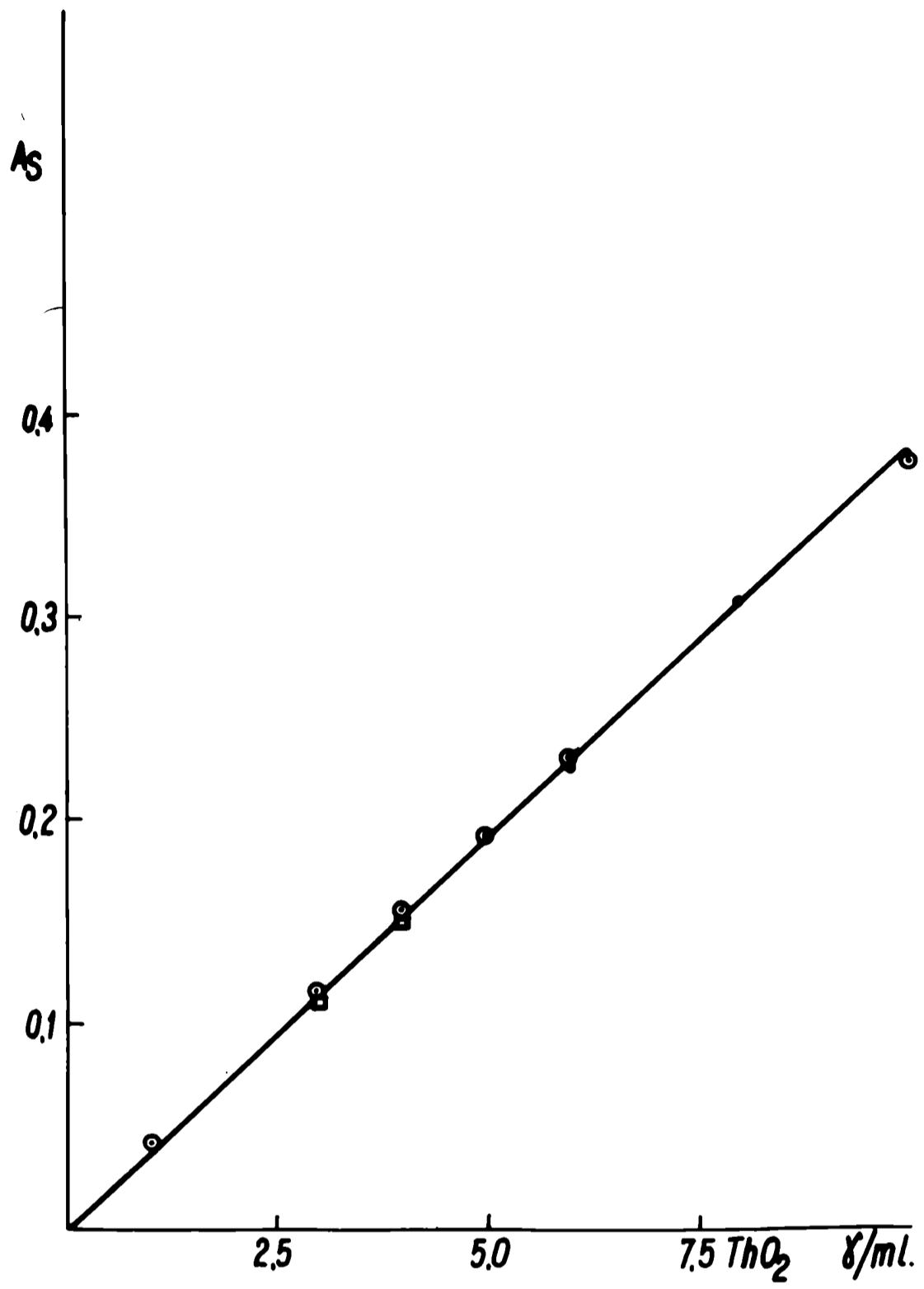


GRAFICO Nº 2

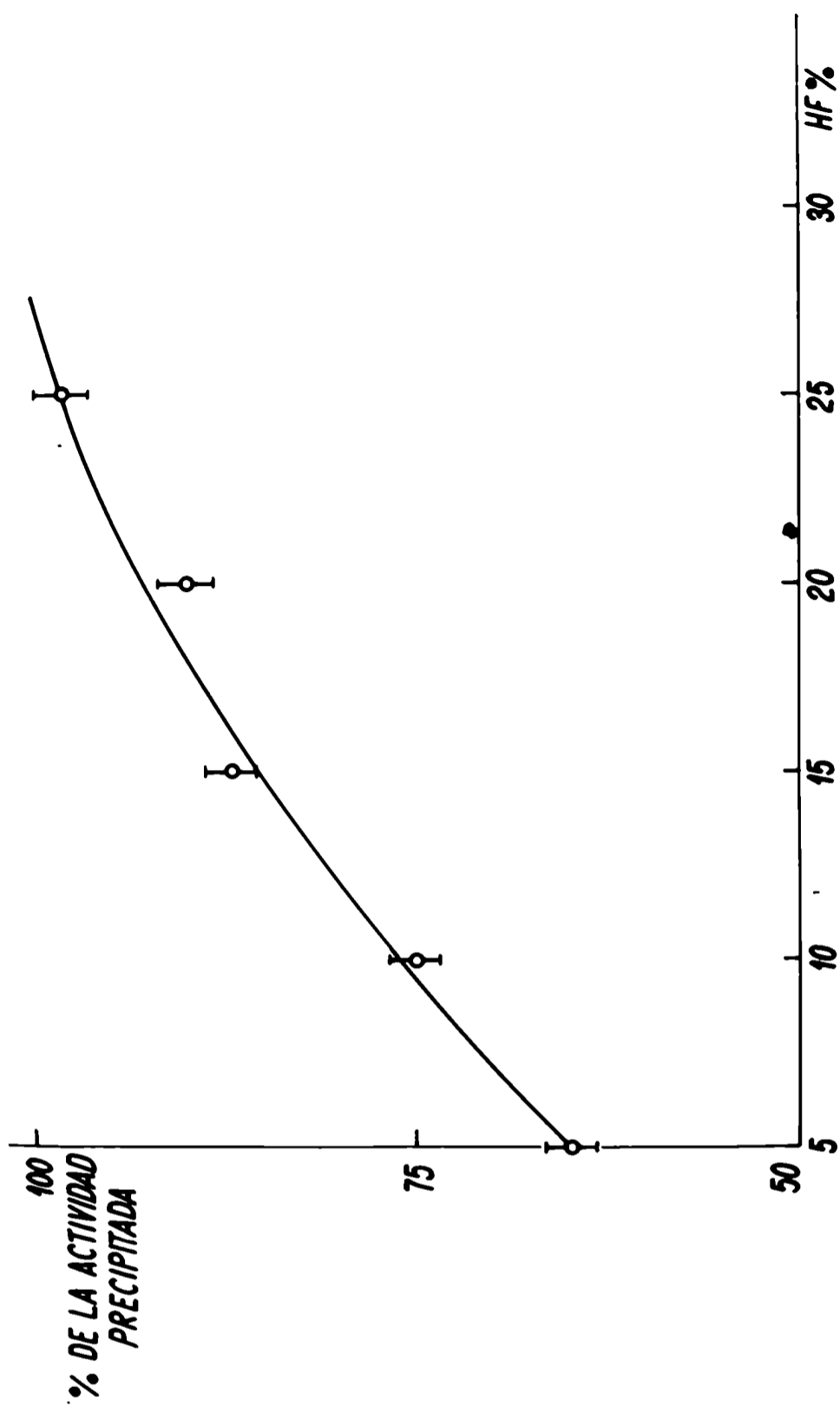


GRAFICO Nº 3

0,5 g de N-1 más 50 microgramos de ThO₂ más 3550 más 60 cuentas/minuto de Th²³², fueron atacados con ácido fluorhídrico, filtrado y lavado, según la técnica del Cap. IV, quedando un residuo y un filtrado.

Residuo: Mineral no atacado, más fluoruros con Th²³² y Th²³⁴ más otros fluoruros. ⁶usé calcinado, fundido con carbonato de sodio y precipitado en medio nítrico con ácido fluorhídrico y lantano de portador, dos veces. Promedio de la suma de actividades: 3.620 ± 60 cuentas/minuto.

Filtrado: Se llevó a humos de ácido sulfúrico, se calcinó, fundió con carbonato de sodio y disolvió, se precipitó en medio nítrico con lantano de portador:

actividad precipitada.....	105 ± 6 c/min.
Crecimiento del Th ²³² del U ²³⁸	<u>35 ± 3 c/min.</u>
Actividad del Th que no precipitó:	70 ± 9 c/min.

Sumación: Precipita el 98 % del torio.

Balanza de actividades:

Actividad agregada.....	3.550 ± 60 c/min.
Actividad recuperada(3620+70)....	3.690 ± 62 c/min.
Actividad recuperada %.....	104 ± 3,5

b) Extracción del torio con éter etílico

Los ensayos previos realizados usando nitrato de amonio como agente salting out dieron resultados erráticos que se atribuyeron a la diferente fuerza iónica, que tenían las soluciones extraídas. En las experiencias radioquímicas realizadas con soluciones de fuerza iónica constante y concentración de ácido nítrico variable, se comprobó que se extrae tanto más torio, cuanto mayor es la acidez nítrica de la fase acuosa. Además se comprobó que el coeficiente de distribución^(*) es mayor cuando aumenta la relación volumen de fase acuosa a volumen de fase etérea. Se interpretó esto suponiendo que es mayor la solubilidad del torio con el éter, cuando aumenta

(*) Medido como el cociente de la concentración de torio en la fase etérea, y la concentración de torio en la fase acuosa.

la acidez de la fase etérea.

EXPERIENCIAS RADIOQUÍMICAS

Fin de las experiencias: Estudiar sistemáticamente la influencia que la acidez nítrica en la fase acuosa, la acidez nítrica en la fase etérea y la concentración del agente salting out, tienen en el grado de extracción del torio.

Las soluciones extraídas tenían la siguiente composición:

^{232}Th 0,100 mg
 ^{234}Th $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ en cantidad suficiente para medir aproximadamente 3,000 cuentas/minuto.
 H_2O_2 1 ml de soln. 30 %
 $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ c.a. 0,5 N.
Acido tartárico..... 1 g.
Volumen fase acuosa..... c.a. 60 ml.
Éter..... 4 extracciones de 40 ml y 3 minutos de agitación e/u.

El éter de cada uno de las fases fué evaporado, y una vez ajustada la acidez al 15 %, se precipitó el torio con hipofosfato de sodio y 10 mg de circonio como portador. Se filtró con papel coloidal y se midió la actividad del preparado con un tubo de Geiger y escalímetro. En el filtrado se realizó una segunda precipitación y filtración. La actividad del segundo precipitado fué siempre menor que el 10 % de la del primero.

La suma de la actividad del extracto más la del extraído, concordó con la actividad agregada con un error menor del 10 % (aproximadamente 5 %). La actividad agregada se determinó en una alícuota con la misma técnica descrita. A cada resultado se le agrega el cálculo del error estadístico de la radiometría correspondiente.

EXPERIENCIA N° 2: Influencia de la acidez de la fase acuosa.

En las condiciones descriptas más arriba, se extrae con éter al 15% (15 volúmenes de ácido más 85 volúmenes de éter) constante, soluciones con concentraciones variables de ácido nítrico en la fase acuosa. Los

resultados se consignan en el gráfico 29 b.

EXPERIENCIA 22 La influencia de la acidez en la fase sólida.

Se hacen los ensayos en las condiciones de la experiencia anterior, pero a concentración constante igual a 90 % de ácido nítrico en la fase acuosa y acidez nítrica variable en el éter, se obtuvieron los resultados:

HNO_3 % en éter	15	20	25
Actividad agregada g/min.	3.163 ± 44	3.163 ± 44	3.163 ± 44
Actividad extraída g/min.	2.305 ± 40	2.302 ± 42	2920 ± 40
Actividad en fase acuosa g/min.	1.100 ± 20	610 ± 20	972 ± 20
Actividad recuperada g/min.	3.305 ± 60	3.002 ± 62	3.092 ± 60
% turba extraída	70 ± 2	76 ± 2	80 ± 2
Balanza de actividad, %	104 ± 3	95 ± 4	98 ± 3

EXPERIENCIA 23 La influencia de la concentración de nitrato de aluminio.

Se hacen los ensayos en las condiciones óptimas encontradas en las experiencias anteriores: fase acuosa con 90 % de ácido nítrico y concentración variable de nitrato de aluminio, extraídas con éter ácido.

$(\text{NO}_3)_3 \text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ moles/lit.	0,5 (a)	1,0	o.a. 1,5 (b)
Actividad agregada g/min.	3.163 ± 44	3.007 ± 42	3.007 ± 40
Actividad extraída g/min.	2.520 ± 34	2.530 ± 30	2.745 ± 30
Act. residual en fase acu.	972 ± 22	390 ± 20	260 ± 22
Actividad recuperada	3.092 ± 56	2.920 ± 50	3.005 ± 52
% turba extraída	80 ± 2	84 ± 2	91 ± 2
Balanza de actividad %	98 ± 4	97 ± 3	100 ± 3

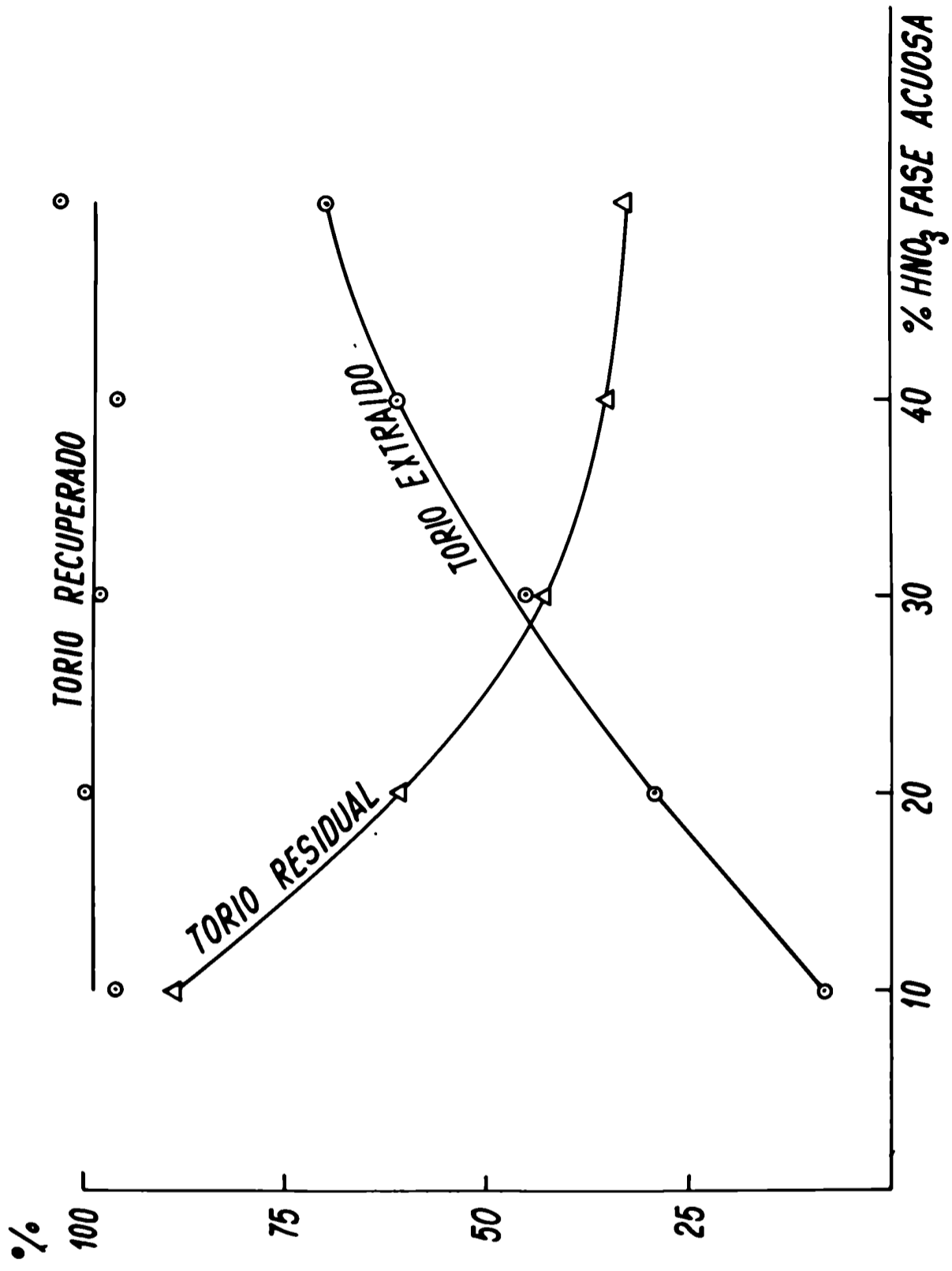


GRAFICO N° 4

- (a) Datos de la experiencia Nº 3, que se agregan para comparación.
 (b) Inicialmente todo el nitrato de aluminio no se disuelve, pero en curso de las extracciones se vá disolviendo.

EXPERIENCIA Nº 5: Influencia del número de extracciones.

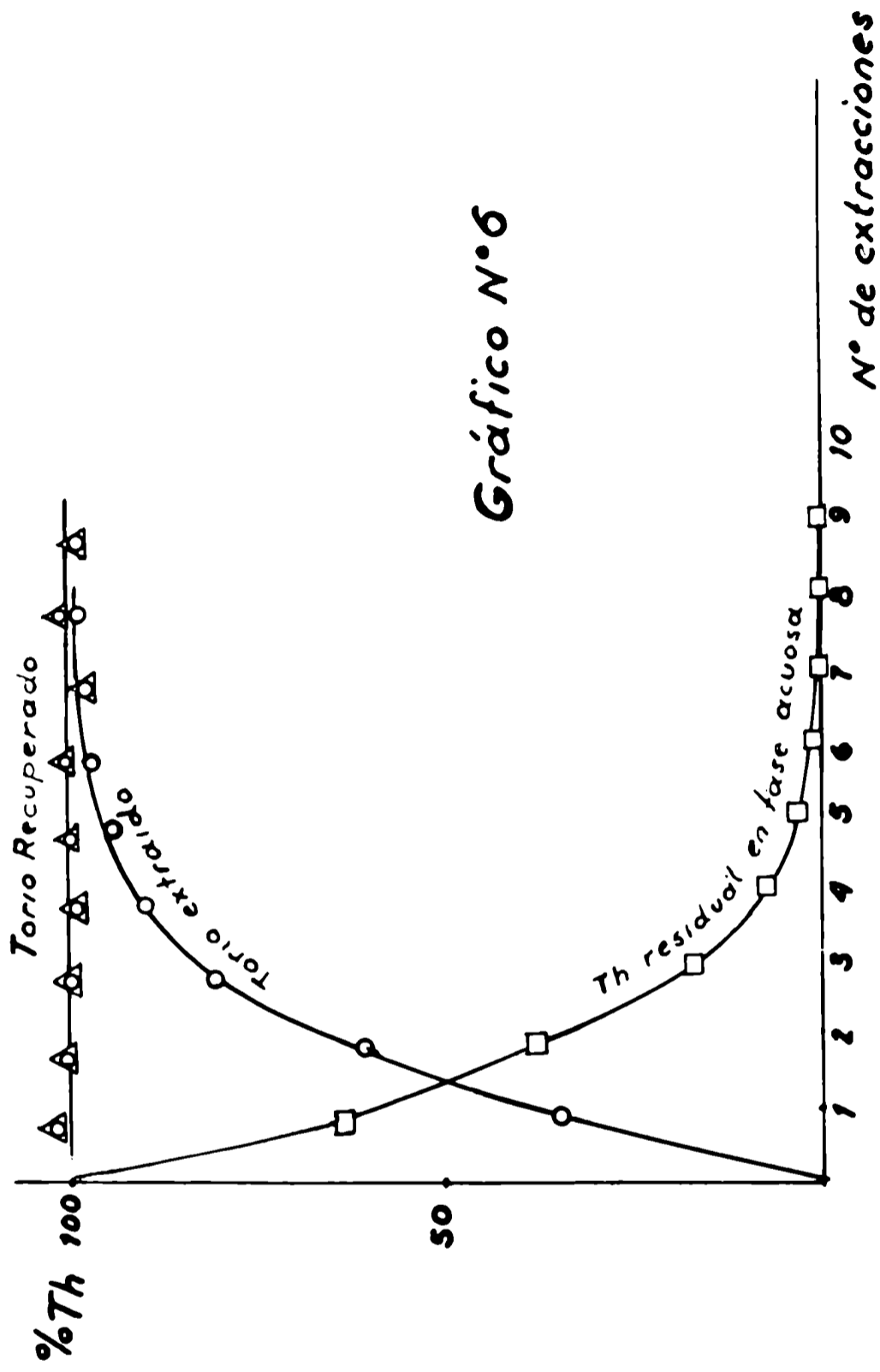
En las condiciones establecidas en las experiencias anteriores se determina el número de extracciones necesarias para extraer cuantitativamente el torio. Los resultados se registran en el gráfico Nº 6. Es de notar que haciendo 6, 7, 8, y 9 extracciones, queda de residuo en la fase acuosa 61, -13, -menos de 3, - y menos de 3 cuentas por minuto respectivamente, habiéndose partido en cada caso de 3730 cuentas/minuto.

Resultado: De los datos obtenidos se observa que con seis extracciones de 40 ml cada una, se extrae más del 98 % del torio existente en la solución; en consecuencia, quedan fijadas las condiciones siguientes para la extracción con éter:

FASE ACUOSA	FASE ETÉREA
HNO ₃ : 30 % V./V. sol.	HNO ₃ : 25 volúmenes
Volumen: 60 ml	Éter: 75 volúmenes
(NO ₃) ₃ Al. 9 H ₂ O: 1,5 molar	Vol.de e/extracción: 40 ml.
H ₂ O ₂ : 1 ml de Sol. 30 %	Nº de extracciones: 6
Acido Tartárico: 1 g.	

EXPERIENCIA Nº 6: Extracción de cantidades mayores de 0,1 mg torio.

Se extraen con éter nítrico diferentes cantidades de torio, en las condiciones óptimas fijadas por las experiencias anteriores. El extracto se neutraliza con hidróxido de amonio: se evapora el éter y luego de eliminar las sales de amonio por calcinación, el residuo es fundido con piro-sulfato de potasio y se determina el torio espectro fotométricamente con torín por el método de THOMSON (26) o gravimétricamente precipitando como oxalato y calcinación a óxido (27)



ThO ₂ agregado mg	ThO ₂ recuperado mg	ThO ₂ recuperado %	Determinación
0,200	0,192	96	torín
1,00	0,98	98	torín
5,00	4,90	98	Gravimétricamente
10,0	9,65	97	Gravimétricamente
15,0	13,1	87	Gravimétricamente
25,0	18,3	73	Gravimétricamente

Resultados: En las condiciones que se trabajó, no se extrae más de 10 mg de torio. Este hecho debe tenerse en cuenta al efectuar las determinaciones.

Extracción de otros elementos con éter nítrico:

Se extraen las cantidades indicadas de cada elemento, con la técnica y condiciones de extracción óptimas indicadas. Se agregan los factores de interferencias calculados de los datos dados por LEVINE y GRIMALDI (25), para la extracción con óxido de mesitilo.

	Cantidad agregada mgs.	% Extraído	Método de determinación	EEL éter ácido	FEL óxido de mesitilo(x)
ThO ₂	01, - 10	98	Varios	1	1
UO ₂	100	100	Vol. Johns	1	1
ZrO ₂	100	14	PO ₄ , ZrO ₂	7	1,3
Ce ⁴⁺	80	0,4	H ₂ O ₂ y Ce ₃ Na ₂	200	60
In	100	0,4	Espectrograf.	250	25
Y	100	0,8	Espectrograf.	120	10
La	100	1	Grav. Oxalatos	100	

(continuación)

	Cantidad agregada mg.	% extraído	Método de determinación	FEL éter ácido	FEL óxido de mesitilo(x)
Al	3000	0,1	Grav. Al ₂ O ₃	1000	1000
Sn	100	2,2	Polarográfico	45	63
Mn	100	1,3	Polarográfico	75	no determinado
Po	200	0,75	S.C.N.	130	25
Ti	100	2,0	Evap.humos SO ₂ ,N ₂ y H ₂ O ₂	50	310
Se	50	1	Espectrográficas	50	no determinado
Pb	100	0,2	Polarográfico	500	no determinado

(x) Determinados por GRIMALDI (25).

c) Totalidad de la precipitación del torio con el hidróxido de aluminio

Los extractos de éter no pueden evaporarse sin ser neutralizados pues provocan a veces violentas explosiones. La neutralización aumenta enormemente las sales de la solución y en ese medio el yodato de torio no precipita cuantitativamente; hemos encontrado que si la concentración de nitrato de amonio es 20 %, precipita como yodato el 90 % del torio y cuando tiene 40 % de dicha sal, la cantidad de torio que precipita como yodato, aún teniendo ión plata como portador, es menor del 30 %. Por ello es necesario eliminar las sales de amonio del medio, lo que se hace precipitando el hidróxido de aluminio que arrastra el hidróxido de torio.

EXPERIENCIA Nº 7

c) Ensayo radioquímico

Se precipita 50 mg de aluminio, 100 microgramos de Th²³² y 2840 cuentas/minuto de Th²³⁴, libre de uranio (la solución contiene 30 % de nitrato de amonio), a viraje de rojo de fenol. Se filtra por papel de banda azul, no se lava y el precipitado se disuelve en ácido nítrico, precipitando en

esta solución nítrica en torio con hipofosfato de sodio y circonio de portador, midiendo la actividad del precipitado. En el filtrado de la precipitación de hidróxidos, se eliminan sales de amonio, se lleva a humos de ácido perclórico y se precipita el torio con hipofosfato de sodio y circonio de portador, midiéndole la actividad del precipitado.

Actividad agregada.....	2.840 ± 35 c/min.
Actividad que precipitó con aluminio.....	2.832 ± 35 c/min.
Actividad que no precipitó con el aluminio.....	6 ± 1 c/min.
Actividad recuperada.....	2.833 ± 36 c/min.
Porcentaje de la actividad que precipita con el hidróxido de aluminio.....	99,8% ± 0,04 %
Balace de actividad.....	102 % ± 3 %

b) Ensayo espectrofotométrico

Se precipita en forma análoga a la anterior 100 microgramos de óxido de torio, el precipitado se disuelve con ácido nítrico, se lleva a humos de ácido perclórico y se determina el contenido de torio con torín, según la técnica de THOMSON (26).

Torio agregado.....	100 microgramos
Torio recuperado.....	98 " "

d) Totalidad de la precipitación del torio en el yodato de plata

EXPERIENCIA Nº 8

Influencia de la acidez:

Se precipitan 2190 cuentas por minuto de Th^{234} más 165 microgramos de torio y 25 mg de plata, ambos como nitrato, con yodato en concentración constante del 4 % y acidez nítrica variable, en un volumen total de 100 ml. se agregan 10 ml de solución saturada de ácido oxálico; se filtra, se lava con solución al 1 % de yodato de potasio en ácido nítrico al 10 %

y se mide la actividad del precipitado. Al filtrado se le destruye el yodato con anhídrido sulfuroso, se lleva a humos de ácido sulfúrico y se precipita el torio con ácido fluorhídrico y lontano de portador, y se mide la actividad del precipitado. Los resultados se consignan en el gráfico N°5.

e) Influencia de la concentración de yodato de potasio.

Se trató de llegar a la precipitación cuantitativa, aumentando la concentración de yodato. Se obtuvieron los siguientes resultados:

$\text{K}_2\text{I}_2\text{O}_8$ %	4	6	8
Torio % precipitado	88 ± 2	95 ± 2	101 ± 2
Torio % en el filtrado	12 ± 1	$1 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,08$
Torio recuperado	100 ± 3	$96 \pm 2,2$	101 ± 2

Resultado.

De las dos series de experiencias realizadas, se llega a la conclusión de que se puede lograr la precipitación cuantitativa del torio cuando el medio tiene 10 % de ácido nítrico y 8 % de yodato de potasio.

f) Totalidad de la disolución del torio precipitado con el yodato de plata

Se precipitan como yodato, 10 mg de torio como nitrato, y 4.000 ± 60 cuentas/minuto aproximadamente de Th^{232} , con la técnica del Cap. IV. Se lava, se disuelven los yodatos y al residuo formado de yoduro de plata, se le mide su actividad, que da menos de 4 ± 1 cuentas/minuto.

Resultado: Por este tratamiento se disuelve no menos del $99 \pm 0,03$ % del torio inicialmente precipitado.-

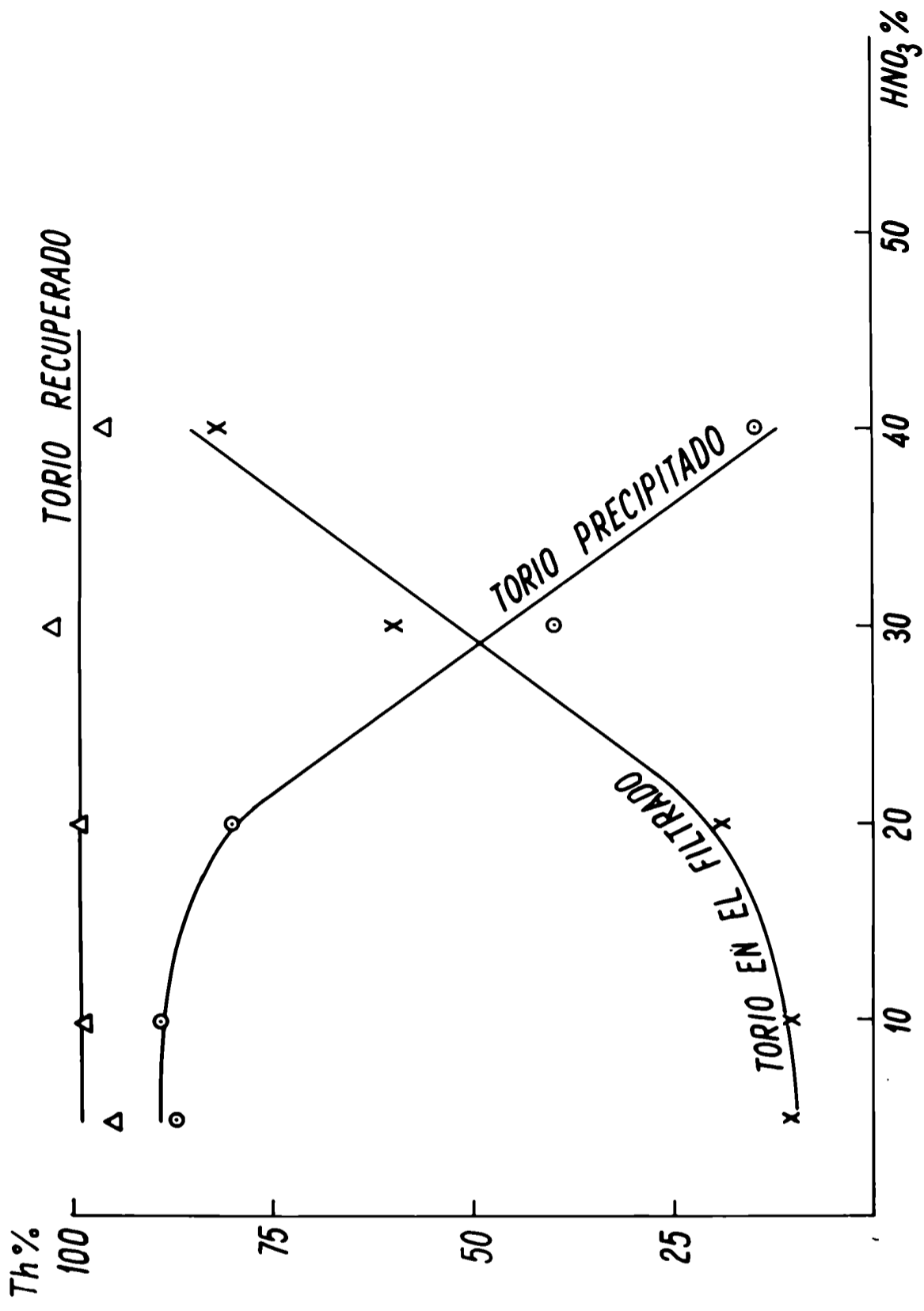


GRAFICO N° 5

4. Análisis de minerales y mezcla sintética

Muestra N°	ThO ₂ %		
	Gravim. (28)	Torin (26)	Alisarina
2931	1.2	- -	1.07 1.12
A.A.	0.6	- -	0.60 0.77
INB	0.1 (a)		0.085 0.090
S.A.	0.004 (b)	- -	0.002 0.002
S.A. Th	0.027 (c)	- -	0.024 0.024
Soluci.	136 (d)	- -	120 110
9619 (e)	- -	0,33	0,36 - -
2674 (e)	- -	0,53	0,55 0,55
2670 (e)	- -	0,53	0,55 0,56
2641 (e)	- -	0,41	0,43 0,44
2642 (e)	- -	0,37	0,39 0,40
2643 (e)		0,41	0,42 - -
2644 (e)		1,10	1,10 1,08

(a). Standard radiométrico de óxido de torio, del Lab. de New Brunswick.

(B). Mineral sin actividad beta. Su contenido en torio es menor del 0,004 % de óxido de torio.

(c). Mineral S.A. al que se le agregó nitrato de torio en cantidad suficiente como para dar ese desaje.

(d). Mezcla de 33 mg de circonio, titanio, uranio, estaño, cesandio, vanadio, indio, neodimio, praseodimio y 66 mg de cerio, hierro, lantano y plomo, a la que se le agregó 136 microgramos de óxido de torio en forma de nitrato.

(e). Con el fin de controlar la aplicabilidad del método personal encargado de los análisis de rutina del Laboratorio de Minerales de Uranio y Torio de la Comisión Nacional de Energía Atómica, determinó el contenido de torio de estos minerales.-

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados y expuestos en la parte Experimental, permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- 1) La precipitación del torio como fluoruro es mayor del 95 %, cuando el medio contiene 10 % de ácido fluorhídrico.
 - 2) Con solución de ácido nítrico en éter se puede extraer cuantitativamente el torio de una solución acuosa 1,5 molar de nitrato de aluminio y 70 % en volumen de ácido nítrico.
 - 3) En las condiciones señaladas en 2), no se extraen con el éter nítrico cantidades apreciables de : titanio, tierras raras, aluminio, hierro, itrio, ceranio, indio, plomo, bismuto y estaño.
 - 4) Se ha encontrado que empleando ión plata como portador, se logra precipitación cuantitativa del torio como yodato, aún en ácido nítrico al 10 %.
 - 5) Las condiciones de máxima sensibilidad para la medición calorimétrica con alizarina son longitud de onda: 5350 Angstroms y pH 3,4.
 - 6) Los resultados obtenidos analizando diversos minerales indican buena concordancia entre el método propuesto de la alizarina y el método del torín (26).
-

IV. DETALLE DEL METODO

Reactivos necesarios

1. HF 40 % v/v.
2. HF 5 % v/v.
3. HNO₃ concentrado
4. HNO₃ (1 + 1)
5. HNO₃ (1 + 4)
6. HNO₃ (10 + 90)
7. H₂ SO₄ concentrado.
8. Anoníaco concentrado.
9. Solución de NH₄ OH 1 M.
10. Eter nítrico: 75 volúmenes de éter + 25 volúmenes HNO₃, 14 M.
11. CO₃Na₂, anhidro.
12. Solución 0,2 N de CO₃Na₂ de elevada pureza.
13. (NO)₃ Al. 9 H₂O, cristales.
14. Solución de nitrato de aluminio que contenga 10 mg Al/ml.
15. Solución 16 % de IO₃K en HNO₃ 10 %.
16. " " 1 % de IO₃K con HNO₃ 10 %.
17. " " NO₃ Ag. Ca. 0.1 M.
18. " " HCL (5 + 95).
19. " " HCL (1 + 99).
20. Anhídrido sulfuroso.
21. ClO₄H concentrado.
22. Solución de rojo de fenol 0,2 %.
23. Buffer pH 3,4 - Acético - Acetato de sodio 2N.
24. Alisarina 8 solución ca. 0,3 %.
25. Acido tartárico.
26. Febhidrel.
27. Solución saturada de ácido oxálico.

1. Ataque del mineral

1. Pesar en cápsula de platino 500 \pm 1 mg de mineral molido a menos de malla 200 (a) (1)
2. Agregar ácido fluorhídrico 1 y evaporar a seco en baño maría.
3. Agregar 18 ml de 1 y 40 ml de agua; calentar a baño maría 20 minutos. Dejar enfriar durante 1 hora.
4. Filtrar con papel banda azul y lavar con solución de ácido fluorhídrico.²
5. Pasar el papel de filtro con el precipitado a la cápsula y agregar 5 ml de ácido nítrico 3 y 1 ml de ácido sulfúrico 7; calentar suavemente para destruir el papel de filtro. Evaporar a seco y calcinar al rojo sombra.
6. Agregar 3-4 g de carbonato de sodio 11 y fundir durante 20 minutos.
7. Pasar la cápsula con el fundido a un vaso de pptados. con 100 ml de ácido nítrico 5 y dejar en ebullición incipiente 10 minutos.
8. Filtrar por papel banda blanca y lavar con ácido nítrico 5 caliente.
9. Calcinar el papel de filtro a 500° y pesar las cenizas (b).
10. Evaporar el filtrado a 5 mm (c).

2. Extracción con éter.

1. Pasar la solución a la ampolla de extracción; regular la composición del medio de modo que la concentración final sea 50 % de ácido nítrico y 1,5 molar en nitrato de aluminio. (a, b).
2. Agregar 2 % de ácido tartárico y 1 ml de perhidrol.
3. Realizar 6 extracciones con éter 10, cada una con un volumen tal que sea alrededor del 70 % de la fase acuosa.

(1) Las letras entre paréntesis se refieren a las notas aclaratorias que figuran al final del capítulo.-

4. Recibir cada una de las fracciones de éter en vaso de precipitados de 500 ml que contiene 100 ml de agua.
5. Neutralizar al rojo de fenol el éter y agua con hidróxido de amonio 9 y agregar ácido nítrico hasta ligera acidez.
6. Eliminar el éter, evaporando al baño maría.
7. Agregar 5 ml de solución de aluminio 14 y 3 gotas de rojo de fenol.
8. Precipitar en caliente el aluminio agregando solución 9 gota a gota hasta que el indicador vire al amarillo.
9. Dejar en digestión 20 minutos.
10. Filtrar con papel banda blanca. No lavar.
11. Disolver el precipitado con ácido nítrico y regular la acidez al 15 %.

3. Precipitación de Yodatos

1. Agregar a la solución 3 ml de nitrato de plata 17. Iniciar un blanco de reactivos. (a).
2. Precipitar agregando lentamente y con agitación un volumen igual de solución 15 (b) y 10 ml de ácido oxálico 27.
3. Dejar reposar 2 horas.
4. Filtrar por banda azul, lavando con solución 16.
5. Pasar el papel de filtro con el precipitado a vaso de precipitados que contiene 30 ml de ácido clorhídrico 18. Hervir un minuto. Hacer pasar anhídrido sulfuroso 2 minutos. Diluir a 90 ml. Llevar a ebullición. Pasar anhídrido sulfuroso 2 minutos. Dejar enfriar. Filtrar con papel banda azul. Lavar con ácido clorhídrico 19.
6. Agregar 2 ml de ácido perclórico 21 y llevar a sequedad en baño de arena.
7. Agregar 5 gotas de 21,5 ml de agua y llevar a humos.

4. Medición espectrofotométrica

1. Agregar 0.05 ml de rojo de fonal al blanco de reactivos y cada una de las determinaciones.
2. Neutralizar con carbonato de sodio 12, agitando bien para facilitar el desprendimiento de anhídrido carbónico y volver al amarillo con solución 19.
3. Pasar a matras aforado de 50 ml lavando con 3 fracciones, cada una de 1 ml de buffer 3,4 de pH (a).
4. Agregar solución de alizarina en cantidad suficiente (b). Llevar a volumen, dejar desarrollar el color no menos de 30 minutos y leer a 535 milimicras calculando el contenido de torio con curva de calibración o con un estándar.

NOTAS AGILABATORIAS

Al ataque del mineral

- a) Es muy importante que el mineral esté perfectamente molido, para facilitar el ataque con ácido fluorhídrico.
- b) En este paso no debe quedar residuo, pues puede contener torio; de haber cenizas, comenzar de nuevo moliendo más eficientemente la muestra y fundiendo cuidadosamente con carbonato. En caso de persistir residuo, ensayar sulfato de bario en la muestra; de no haberlo, precipitar el torio como fluoruro agregando ácido fluorhídrico en la etapa 7 y proceder a disolver el fluoruro, es decir, repetir desde 3. Si el residuo es sulfato de bario, eliminar sulfatos por metátesis con carbonato de sodio al 10 % hirviendo, filtrar, disolver con ácido nítrico 3 y seguir como en 10.
- c) Controlar que en el filtrado, al cabo de un tiempo, no deposite un polvo blanco muy fino, pues éste puede contener torio. De haberlo, filtrar y lavar con agua destilada como en 10.

A la precipitación con NH_3

- a) En la parte experimental se encuentre el esquema de un tipo de ampolla usada que resulte muy eficiente.
- b) En esta parte se se disuolvió el nitrato de aluminio, pero en el curso de las extracciones se va disolviendo.
- c) A veces se forma en la parte inferior del éter una emulsión que es lenta para romperse. Agregándole una gota de agua se rompe fácilmente y que nota la interfase.

A la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

- a) En este momento debe iniciarse paralelamente con los demás pasos del análisis en blancos de reactivos. No es necesario hacerlos antes, pues los blancos de reactivos hechos desde el principio del análisis y a partir de esta etapa dan valores aproximadamente iguales, del orden de 0.030 mg.
- b) El yodato de potasio debe disolverse en caliente.

A la precipitación por $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- a) Conviene hacer la neutralización, travesado y lavado, vaso por vaso para que no quede mucho tiempo el borbido precipitado, lo que haría que fuera más difícilmente soluble en el acetato.
- b) Esta parte del análisis se puede ser dada en detalle, pues cada análisis debe determinar la cantidad óptima de alícuotas y la curva de calibración de su operato de medida.

B I B L I O G R A F I A

1. RIDER, B.F. and MELLON, M.G. Anal.Chim.,Acta 2, 370-6, (1948).
2. KALL, H.L. and GORDON, L. Quantitative Insolubility of Thorium Oxalate. Anal. Chem., 25, 1276-78, (1953).
3. RODDEN, G.J., Analytical Chemistry of the Manhattan Project. Mc Graw-Hill Book Co, 1950.
4. FRIMALDI, F.S. and FAIRCHILD, J.G., Rept. A-2907, (1945)
5. CAPACCIOLI, J., comunicaci3n personal.
6. Cita (3), p3g. 178.
7. Cita(3).
8. National Bureau of Standards, Letter Circular 15-357.
9. TILLU, M.M. and ATHAVALE, V.T., Anal. Chem., Acta 11, 62,(1954).
10. WEISS FROEDEL, J. and FREISCHNER, M., Geolog. Survey Cir. 194.
11. FOSTER, M.D., STEVENS, R.E., CRIMALDI, F.S., SCHLESI, W.G. and FLEISCHER, M., Geolog. Survey Bull. 1006, p3g. 12.
12. Idem 11.
13. MISCIATTELLI, P., Atti. acad. Lincei 7, 1019-24, (1928).
14. WELLS, R.G. and WASH, Acad. Sci. 22, 146-48, (1930).
15. KINGSER, H.F., The Analyst, 27, 78 (1952).
16. FARREY, J.J. and FOSTER, M.D., Geolog. Survey Bull. 1006, p3g 177.
17. HILLENBRAND, W.F. and LINDELL, S.E., Applied Inorganic Analysis, 2da. Ed., p3g. 533, J. Wiley.
18. Cita (16), p3g. 174.
19. PAVELKA, F., Mikrochemie 1/2, 199-20 (1926). GA. 21, 2632 (1927).
20. MILKEY, R.G., Anal. Chem. 26, 1800, (1954).
21. SARMA, D.V.N. and RAGHAVA RAO, B.H.S.V., Anal.Chem. Acta 13, 142-49, (1955).
22. DORGE SCHAFFPI, Von X., HURKELER, H., und TREADWELL, W.D., Helv. Chim. Acta 24, 797, (1951).
23. KINNHART, R.W., Anal. Chem. 26, 1820 (1954).
24. ISMAIL, A.M. and HARWOOD, H.F., Analyst 62, 185, (1937).
25. LEVINE, H. and CRIMALDI, F.S., Geological Survey Bull. 1006, p3g. 180.
26. THOMASCH, P.F., PHERRY, M.A. and BYERLY, W.M., Anal. Chem. 21, 1239, (1949).
27. SEABURG, S.T. and KATZ, J.J., The actinide elements, Mc Graw-Hills Book Co. (1954).
28. RODDEN, G.J. and TREDONING, Manual of Analytical Methods for the determination of uranium and thorium in their ores. New Brunswick Lab.

Antonio Serrano