

# **“CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE POLVOS Y PELLETS DE ÓXIDOS DE URANIO PARA COMBUSTIBLES NUCLEARES”**

***CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN REACTORES NUCLEARES  
Y SU CICLO DE COMBUSTIBLE***

Alumno: Ezequiel Martin Morzan

Director: Silvana Martin

Mes y año Mayo 2024

## Resumen

Debido a que el combustible nuclear es el corazón del reactor, su caracterización química y física es un componente importante del diseño, y una etapa fundamental del ciclo de combustible. El control de calidad químico proporciona un medio para garantizar que la calidad del combustible fabricado se ajuste a las especificaciones establecidas en el diseño del reactor. Se elaboran especificaciones químicas para los componentes principales y secundarios que afectan las propiedades del combustible y, por tanto, su rendimiento en las condiciones que prevalecen en un reactor en funcionamiento. Cada lote de combustible debe someterse a un exhaustivo control de calidad química en cuanto a trazas de constituyentes, estequiometría y composición isotópica. Los reactores argentinos, tanto de potencia como de investigación, utilizan combustibles de óxidos de Uranio. Por lo tanto, en este trabajo se analizaron distintas alternativas analíticas para determinar con el mayor grado de exactitud y precisión las principales características químicas del material nuclear: Cuantificación de componentes mayoritarios del combustible nuclear (Uranio y Gadolinio), Composición Isotópica de Uranio y determinación de elementos traza como impurezas presentes en el combustible.

La cuantificación de componentes mayoritarios del combustible nuclear es generalmente la determinación de uranio. Sin embargo, en el caso del combustible que se está desarrollando para la central CAREM, se agrega también gadolinio como veneno quemable para mantener un balance neutrónico adecuado en operación. De manera que es necesario conocer la concentración de ambos elementos con un grado de precisión muy difícil de alcanzar para la mayor parte de las metodologías de análisis conocidas. En este trabajo se desarrolló un método de dilución isotópica multivariado que permite evaluar tanto uranio como gadolinio utilizando un espectrómetro de masas por termoionización (TIMS) para determinar las relaciones isotópicas de los analitos y el trazador. Se abordó el desarrollo del método, su cálculo de incertidumbre y su validación.

Además, conocer la composición isotópica del uranio permite asegurar un control sobre el enriquecimiento del material utilizado para la determinación de la fracción de uranio fisil (U-235). Mediante el uso de un espectrómetro de masas TIMS de alta resolución se evaluó el método de evaporación total (TE) para determinar con alta precisión la composición isotópica, realizando una aproximación al cálculo de incertidumbre y su validación con materiales de referencia isotópicos certificados.

Por último, los elementos presentes como impurezas en el uranio pueden alterar las cualidades fisicoquímicas del material en el núcleo del reactor. Es por esto que una determinación exhaustiva de los elementos presentes a niveles de trazas es necesaria para un adecuado control de calidad. Para realizar este análisis es preciso aislar los componentes minoritarios. Para esto, el combustible es digerido con ácidos llevándolo a solución y luego es pasado por una columna de tributil fosfato (TBP) que retiene el uranio presente y permite la elusión de los elementos minoritarios. Esta solución fue analizada mediante fluorescencia de rayos x (XRF) y espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Se evaluó el procedimiento para la determinación de impurezas en materiales de referencia certificados para demostrar su exactitud.

## **Abstract**

Nuclear fuel lies at the heart of a reactor, making its chemical and physical characterization an integral part of reactor design and a crucial stage in the fuel cycle. Chemical quality control ensures that the fabricated fuel meets the specifications outlined in the reactor design. Chemical specifications are established for primary and secondary components that influence the fuel's properties and, consequently, its performance under reactor operating conditions. Each fuel batch undergoes rigorous chemical quality control to assess trace constituents, stoichiometry, and isotopic composition.

The quantification of major fuel components, primarily uranium, is essential. However, in the case of fuel being developed for the CAREM power plant, gadolinium is also added as a

burnable poison to maintain an appropriate neutron balance during operation. Therefore, determining the concentration of both elements with a degree of precision that is challenging to achieve with most known analytical methodologies is necessary. This study presents a multivariate isotope dilution method for evaluating both uranium and gadolinium using a thermal ionization mass spectrometer (TIMS) to determine the isotopic ratios of the analytes and tracer. The method development, uncertainty calculation, and validation are discussed in this section.

Uranium's isotopic composition further ensures control over the enrichment of the material used to determine the fissile uranium fraction (U-235). A high-resolution TIMS is employed to evaluate the total evaporation (TE) method for high-precision isotopic composition determination, along with an uncertainty calculation approach and validation using certified isotopic reference materials.

Impurities present in uranium can alter the material's physicochemical properties within the reactor core. Therefore, a thorough determination of trace elements is crucial for adequate quality control. To perform this analysis, minor components are isolated by digesting the fuel with acids and bringing it into solution. The solution is then passed through a tributyl phosphate (TBP) column, which retains the uranium and allows the elution of minor elements. This solution is subsequently analyzed by X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The accuracy of the method is demonstrated using certified reference materials.

## Índice

|                                                                                          |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Capítulo 1: Introducción</b>                                                          | <b>7</b> |
| 1.1.- Composición isotópica de Uranio                                                    | 8        |
| 1.2.- Espectrometría de Masas                                                            | 9        |
| 1.2.1.- Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (TIMS)                            | 10       |
| 1.2.2.- Metodologías de análisis de relaciones isotópicas en TIMS                        | 13       |
| 1.2.2.1- Metodología convencional                                                        | 13       |
| 1.2.2.2-Evaporación total (TE)                                                           | 15       |
| 1.2.2.3-Evaporación total modificada (MTE)                                               | 17       |
| 1.3. Cuantificación de uranio y gadolinio (ID-MS)                                        | 19       |
| 1.3.1.-Determinación típica de Uranio en combustible nuclear por IDMS                    | 23       |
| 1.3.2.-Determinación de Gadolinio en combustible nuclear por IDMS                        | 23       |
| 1.4.- Determinación de impurezas metálicas (ICP-MS/TXRF)                                 | 24       |
| 1.5.- Objetivos                                                                          | 27       |
| <b>Capítulo 2: Determinación de la composición isotópica de Uranio mediante TE y MTE</b> |          |
| 2.1.- Materiales y métodos                                                               | 29       |
| 2.2.- Gráficos de control                                                                | 30       |
| 2.3.- Estimación de la incertidumbre de las mediciones                                   | 31       |
| 2.4.- Resultados TE vs MTE                                                               | 32       |
| <b>Capítulo 3: Cuantificación de uranio y gadolinio (ID-MS)</b>                          |          |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.- ID-MS multidimensional generalizado                                                   | 37 |
| 3.2.- Estimación de la Incertidumbre del modelo                                             | 38 |
| 3.3.- Simulaciones monte carlo del modelo de IDMS multidimensional                          | 38 |
| 3.3.1.- Simulación monte carlo de la relación Uranio de la muestra<br>y Uranio del trazador | 39 |
| 3.3.2.- Simulación monte carlo de la composición isotópica<br>de Uranio del trazador        | 40 |
| 3.3.3.- Simulación monte carlo de la precisión global del modelo                            | 43 |
| 3.4.- Mediciones reales                                                                     |    |
| 3.4.1.-Procedimiento preparación de muestra                                                 | 44 |
| 3.4.2.- Resultados determinación de uranio por ID-MS                                        | 45 |
| 3.4.2.- Resultados determinación de gadolinio por ID-MS                                     | 47 |
| <b>Capítulo 4: Determinación de impurezas metálicas (ICP-MS/TXRF)</b>                       |    |
| 4.1.-Materiales y métodos                                                                   | 49 |
| 4.1.1.-Preparación de muestra y equipamiento                                                | 49 |
| 4.1.2.-Separación cromatográfica                                                            | 49 |
| 4.3.-Resultados                                                                             | 49 |
| <b>5.- Conclusiones</b>                                                                     | 52 |
| <b>6.- Referencias bibliográficas</b>                                                       | 53 |

## Capítulo 1: Introducción

El control de calidad de los combustibles nucleares desempeña un papel fundamental para garantizar el funcionamiento seguro y eficiente de las instalaciones nucleares. Dentro de la industria nuclear, la producción y utilización de combustible nuclear requieren una supervisión meticulosa para mantener estándares de seguridad estrictos. Las medidas de control de calidad tanto químicas como físicas son componentes integrales de esta supervisión, que sirven como salvaguardias cruciales contra peligros potenciales y garantizan un rendimiento óptimo. Las medidas eficaces de control de calidad química y física son indispensables para mantener la seguridad operativa, la confiabilidad y el cumplimiento normativo dentro de la industria nuclear. Al mantener estándares estrictos durante todo el ciclo de vida del combustible, las partes interesadas pueden mitigar el riesgo de accidentes, prevenir emisiones radiactivas y proteger tanto al personal como al medio ambiente. Además, el cumplimiento de los protocolos de control de calidad mejora la eficiencia y la viabilidad económica de la generación de energía nuclear al minimizar el tiempo de inactividad, optimizar la utilización del combustible y extender la vida útil de los componentes. En última instancia, la supervisión meticulosa proporcionada por los mecanismos de control de calidad química y física recalca su papel fundamental en el mantenimiento del funcionamiento seguro y sostenible de las instalaciones nucleares en todo el mundo.

El análisis físico del combustible nuclear se centra en la integridad estructural y las propiedades mecánicas de los componentes del combustible nuclear. Esto abarca aspectos como la precisión dimensional, la resistencia mecánica y la resistencia al estrés térmico. Se emplean métodos de prueba rigurosos, incluidas técnicas de examen no destructivas y pruebas mecánicas, para evaluar la integridad del elemento combustible y detectar cualquier defecto o anomalía. Garantizar la uniformidad y la coherencia de los atributos físicos es esencial para evitar mecanismos de fallo del combustible, como roturas de revestimientos, grietas de pellets o deformaciones de las barras de combustible, que podrían provocar incidentes de seguridad o interrupciones operativas.

La caracterización química implica el análisis preciso de la composición de los materiales combustibles nucleares tanto en pellets como en polvos. A partir de los resultados, los expertos pueden detectar desviaciones de las especificaciones que podrían comprometer la integridad del combustible o la seguridad del reactor. El control estricto de los parámetros químicos mitiga los riesgos asociados con la corrosión, la degradación de materiales y las reacciones indeseables, manteniendo así la confiabilidad y longevidad de los conjuntos de combustible nuclear.

En este trabajo nos centraremos en los factores principales de control del material nuclear como la composición isotópica, la cuantificación de los elementos mayoritarios y los niveles de impurezas.

### **1.1. Composición isotópica de Uranio**

La composición isotópica del uranio influye directamente en las características de rendimiento del combustible, como la reactividad, el quemado y la economía de neutrones. Los isótopos de uranio, principalmente el uranio-235 (U-235) y el uranio-238 (U-238), tienen diferentes propiedades nucleares. El U-235 es un radionucleido fisible, lo que significa que sufre fisión tras la reacción con neutrones térmicos, mientras que el U-238 es un radionucleido fértil que puede transmutar en plutonio-239 fisionable mediante la captura de neutrones. Ligeras variaciones de sus relaciones pueden afectar el balance global de neutrones en el reactor. Por lo tanto, determinar con la mayor precisión posible la abundancia relativa de estos isótopos en el combustible nuclear es crucial para optimizar el funcionamiento del reactor y lograr las métricas de rendimiento deseadas.

Además, determinar la composición isotópica del uranio es fundamental para optimizar el ciclo del combustible nuclear. El conocimiento de las proporciones isotópicas informa las decisiones relativas a los niveles de enriquecimiento de combustible, los patrones de carga de los reactores, del tratamiento de los combustibles quemados como residuos y las estrategias de reciclaje de combustible. Al adaptar las composiciones del combustible a los requisitos específicos del reactor y a los objetivos operativos, los operadores pueden maximizar la eficiencia en la utilización del combustible, minimizar la generación de desechos y extender la vida útil general de los recursos de combustible nuclear.

Por otro lado, la composición isotópica del uranio en el combustible nuclear tiene implicancias importantes para las preocupaciones sobre la proliferación nuclear. El uranio altamente enriquecido (HEU), caracterizado por una proporción de U-235 mayor al 20% m/m, puede utilizarse para producir armas nucleares. Por el contrario, el uranio poco enriquecido (LEU), utilizado habitualmente en reactores nucleares comerciales, contiene un porcentaje menor al 20% m/m de U-235 y es menos adecuado para la producción de armas. Además, como el U-236 no se encuentra en el uranio natural, su generación proviene de la captura neutrónica del U-235. Entonces, la presencia de U-236 puede indicar procedencia de material nuclear reprocesado, lo cual es información vital para la protección radiológica del personal y a nivel de salvaguardias también. Por lo tanto, la medición precisa de la composición isotópica del uranio ayuda a verificar el cumplimiento de los acuerdos internacionales de no proliferación y previene la desviación ilícita de materiales nucleares.

Por todo lo expuesto, la determinación de la composición isotópica del uranio en el combustible nuclear es esencial para garantizar la seguridad del reactor, optimizar el rendimiento, mitigar los riesgos de proliferación y mejorar la eficiencia del ciclo del combustible. Sirve como parámetro fundamental que guía diversos aspectos de la gestión del combustible nuclear y contribuye al funcionamiento seguro y sostenible de las centrales nucleares. Entonces, debido al grado de precisión requerido se emplea la metodología de espectrometría de masas por ionización térmica que cumple un rol clave en el control de calidad de la composición isotópica del uranio en el combustible nuclear.

## **1.2.- Espectrometría de Masas**

La espectrometría de masas (EM) se ha convertido en una herramienta analítica indispensable en una multitud de disciplinas científicas. Su principio fundamental se basa en la medición de las relaciones masa-carga ( $m/z$ ) de los iones. Al analizar la distribución y abundancia de estos iones, la EM ofrece una gran cantidad de información sobre la composición y estructura de una muestra. Esta sección introductoria proporciona una visión general fundamental de la EM, describiendo sus principios centrales, instrumentación y aplicaciones.

Los principios de su funcionamiento se basan en la conversión del analito en partículas cargadas y su posterior separación en función de sus relaciones masa / carga ( $m/z$ ). El valor  $m/z$  es una propiedad característica de un ion, determinada por su masa y el número de cargas que posee. Al manipular estos iones mediante campos eléctricos y magnéticos dentro de un espectrómetro de masas, la EM los separa de acuerdo con sus singulares firmas  $m/z$ . Los datos resultantes se presentan como un espectro de masas, una representación gráfica de la abundancia de iones frente a  $m/z$ . El análisis de este espectro permite la identificación de compuestos desconocidos, la determinación de pesos moleculares y el esclarecimiento de características estructurales. [1-3]

Un espectrómetro de masas básico consta de tres componentes principales: fuente de iones, analizador de masas y detector.

En la fuente de iones se realiza el proceso de ionización, transformando moléculas neutras de la muestra en iones cargados. Existen diversas técnicas de ionización, adaptadas a las propiedades específicas de la muestra.

El analizador de masas actúa como el corazón del instrumento, separando los iones en función de sus relaciones  $m/z$ . Diferentes tipos de analizadores de masas emplean campos eléctricos y/o magnéticos para lograr esta separación.

El detector registra la abundancia de iones en cada valor de  $m/z$ , generando los datos del espectro de masas.

La EM es una técnica analítica versátil que ofrece alta precisión y exactitud en la determinación de concentraciones y relaciones isotópicas. Gracias a su elevada sensibilidad y aplicabilidad a todos los elementos de la tabla periódica, así como a moléculas grandes como las proteínas, esta técnica resulta ideal para estudiar una amplia gama de fenómenos naturales y desempeña un papel fundamental en la obtención de datos sobre la composición isotópica y la concentración de diversos elementos necesarios en las ciencias nuclear, geológica, ambiental y biológica. De hecho, las técnicas analíticas basadas en EM, como la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) y la espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS), son algunas de las pocas técnicas analíticas disponibles con la capacidad de determinar la abundancia isotópica con la precisión necesaria para satisfacer los requerimientos nucleares [3].

### **1.2.1.- Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (TIMS)**

La Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (TIMS) es una técnica analítica de alta precisión utilizada para la determinación de la composición isotópica [3]. En TIMS, la muestra se coloca sobre un filamento calentado a través de una resistencia. Muy a menudo, se aplica una disposición de dos filamentos. Uno de los filamentos se utiliza para la evaporación del analito por calentamiento térmico y el otro para la ionización de los átomos o moléculas evaporados en la superficie caliente del filamento (ver Figura 1). Esto produce que el analito se vaporice e ionice y sea susceptible de ser analizado. El filamento suele estar hecho de materiales refractarios como renio, tantalio, tungsteno o platino. La elección del material del filamento depende de su alto punto de fusión y elevada función de trabajo electrónico, ya que la formación de iones positivos en TIMS se rige por la ecuación de Saha-Langmuir [4].

La técnica TIMS generalmente emplea iones atómicos o moleculares positivos para analizar elementos de interés en ciencia y tecnología nuclear. Sin embargo, en algunos casos, como el del boro, se utilizan iones negativos para lograr una mayor sensibilidad. La generación de iones negativos requiere una alta afinidad electrónica del elemento o molécula y una baja función de trabajo del material del filamento.

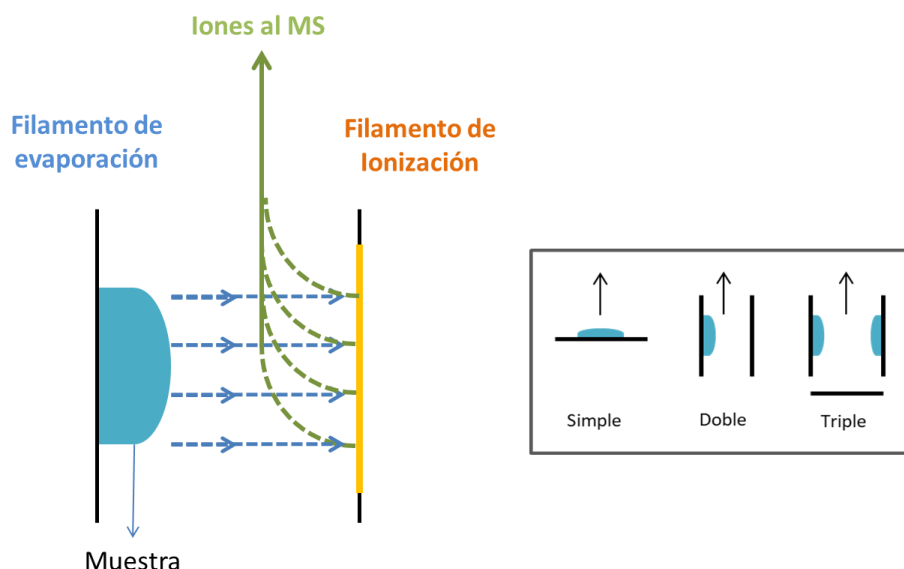


Figura 1 .-Disposición de doble filamento para la evaporación seguida de ionización del analito en la fuente de ionización de un espectrómetro TIMS. Esquemas de diseño de sistemas mono y multifilamento.

La desgasificación previa de los filamentos antes de cargar las muestras de uranio en ellos es un paso que tiene como objetivo reducir las interferencias moleculares e isobáricas en las mediciones por TIMS [5]. La limpieza previa también ayuda a obtener cargas consistentes (gotas de tamaño similar) de la muestra en los filamentos. Cabe destacar que es necesario confirmar la pureza del material del filamento para cada lote, ya que se han observado variaciones entre lotes del mismo fabricante. El diseño del filamento puede ser simple o múltiple. El uso de filamentos dobles o triples permite separar los procesos de evaporación e ionización, ofreciendo flexibilidad al analista para ajustar las temperaturas del filamento y realizar análisis de oligoelementos. También permite controlar la formación de iones atómicos o moleculares para tener en cuenta las interferencias isobáricas mediante metodologías de corrección de elementos interferentes (IEC).

El procedimiento de preparación de la muestra consiste en depositar del orden de unos pocos microlitros de muestra sobre el filamento para depositar, dependiendo del analito, del orden de los pocos microgramos. Luego, la muestra se seca mediante una corriente eléctrica. En ocasiones, se añaden potenciadores de ionización, como gel de sílice-ácido fosfórico, para mejorar la ionización de la especie de interés. Los iones generados se coliman, aceleran y enfocan hacia el analizador de masas a través de una rendija de entrada.

El diagrama de un instrumento de TIMS se muestra en la figura 2. En este instrumento se utiliza un analizador magnético de alta potencia debido a la baja dispersión energética de los iones generados. Los iones de diferente relación masa-carga presentan una trayectoria con distinto ángulo debido a la presencia del campo magnético en el analizador. Luego, son capturados y detectados en un sistema multidetector. Los isótopos mayoritarios (en el caso del uranio, U-238 y U-235) son detectados en detectores de copas de Faraday. El detector de copa de Faraday funciona como un receptor de partículas cargadas. Los iones que chocan contra la copa se neutralizan, creando una pequeña corriente proporcional a la cantidad de iones. Se dedican copas independientes para los diferentes iones a analizar. De esta manera se mide la corriente obtenida en las diferentes copas para determinar la abundancia de isótopos específicos [3].

Para la medición de isótopos minoritarios (en el caso del uranio, U-234 y U-236), los sistemas TIMS modernos incorporan un multiplicador de electrones secundarios (SEM). En este tipo de detector los iones separados por masa impactan en un primer dinodo del SEM, expulsando electrones secundarios. Estos electrones efectúan un efecto cascada a través de dinodos subsiguientes con voltaje creciente, lo que desencadena un proceso de multiplicación electrónica que convierte la débil corriente iónica correspondiente a los isótopos minoritarios, en una corriente electrónica de mayor intensidad. Por lo tanto actúa como detector amplificador.

Aunque el TIMS sea un instrumento de alta resolución, existen casos en el que isótopos con abundancia inferior pueden verse interferidos por las colas de sus vecinos mayoritarios, interfiriendo la medición. Para solucionar esto, se puede utilizar un filtro de energía adicional llamado RPQ para mejorar la sensibilidad de abundancia al final del analizador magnético. Un sistema de Cuadrupolo con Retardo de Potencial (RPQ) actúa como un filtro de energía aplicando un voltaje que solo permite el paso de iones con una energía cinética específica. Los iones con energías mayores o menores experimentan colisiones y se desvían, mejorando la sensibilidad de abundancia, que se refiere a la capacidad de distinguir señales débiles del ruido de fondo de masas vecinas más fuertes.

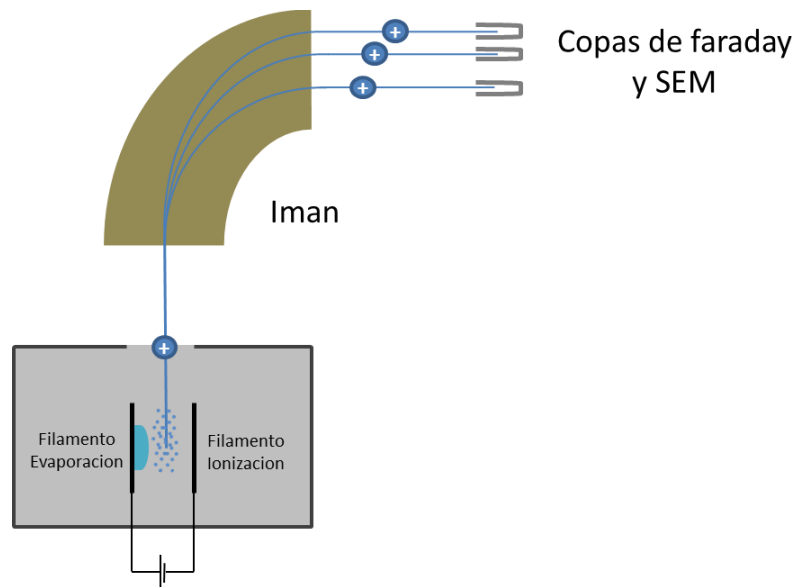


Figura 2.-Diagrama de componentes de un instrumento TIMS

### 1.2.2.- Metodologías de análisis de relaciones isotópicas en TIMS

Las tres metodologías más importantes para la medición de isotopía por TIMS son en orden de aparición: convencional, evaporación total (TE) [6-9] y, más moderna, evaporación total modificada (MTE) [10-11].

#### 1.2.2.1-Metodología convencional

La técnica convencional es la primera históricamente que se utilizó en TIMS. Esta metodología consiste en depositar sobre el filamento de evaporación 5 - 10 ug de muestra. En un principio se utilizaban configuraciones simple filamento pero pronto se cambió a las de doble filamento donde se separa el proceso de evaporación del de ionización, que son las más comunes. Se realiza un calentamiento resistivo del filamento de evaporación y se deja fijo la corriente que circula por el filamento de ionización hasta que se alcanza una señal continua y estable de los iones en el detector.

Una vez alcanzado el estado estacionario, se registra a lo largo del tiempo las señales de cada uno de los iones analizados y mediante su relación se puede inferir la isotopía del analito en la muestra.

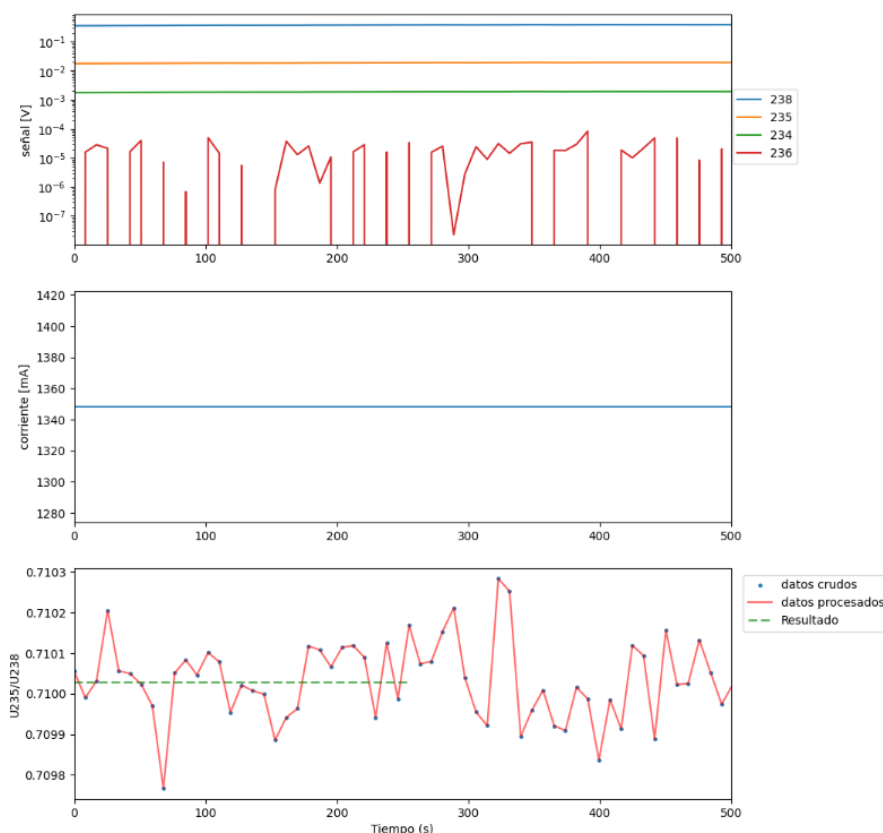


Figura 3.- Gráficos de la respuesta obtenida y operación del TIMS en modo convencional. Arriba, la señal obtenida para los diferentes isótopos del uranio. En medio, la corriente en mA que circula a lo largo del experimento en el filamento de evaporación para mantener constante la señal. y abajo el perfil de la relación isotópica U-235/ U-238

Para solucionar esto se utilizan materiales de referencia certificados de isotopías conocidas del analito a determinar que son analizados utilizando la misma metodología pero con relaciones isotópicas conocidas. A partir de esta medición se puede corregir la relación isotópica calculada para la muestra incógnita empleando una ley de fraccionamiento que relaciona el grado de depleción de las especies isotópicas con un parámetro dependiente del tiempo.

Por otro lado, en un intento de solucionar el problema del fraccionamiento isotópico, se propuso depositar una cantidad menor de analito, para luego calentar el filamento registrando las señales hasta alcanzar una completa evaporación de la muestra. De esta manera el efecto de fraccionamiento se va compensando a lo largo de todo el tiempo de análisis. Esta metodología se conoce como evaporación total (TE).

### 1.2.2.2-Evaporación total (TE)

Típicamente, los análisis de TE emplean una configuración de filamentos dobles, donde la muestra de interés se deposita sobre uno de los dos filamentos del orden de  $0,2 - 0,4 \mu\text{g}$ . El filamento cargado con la muestra (filamento de evaporación) se coloca muy cerca de otro filamento (filamento de ionización, sin muestra). En la configuración final en la que el instrumento TIMS analiza las muestras, la distancia entre los filamentos de evaporación e ionización es de aproximadamente 1 mm. Los filamentos se calientan independientemente entre sí mediante el paso de corriente eléctrica y se miden las señales de los isótopos de interés en copas de Faraday independientes hasta que la muestra se volatiliza completamente.[6-9]

Los pasos involucrados en los análisis TE de una muestra de uranio utilizando filamentos dobles de renio son:

1. La corriente en el filamento de ionización se lleva a un valor suficiente para elevar la temperatura en las inmediaciones del filamento de evaporación a  $1800 - 2000^\circ\text{C}$  (típicamente una corriente de aproximadamente  $5 - 5,3 \text{ A}$  en el filamento de ionización)
2. La señal de Re-187 se utiliza para el enfoque y centrado del pico de la fuente de iones.
3. Se genera una señal de iones de uranio suficiente para el enfoque y centrado del pico que se obtiene mediante el calentamiento controlado del filamento de evaporación (los isótopos mayoritarios son medidos en copas de Faraday y los isótopos minoritarios pueden medirse también en detectores tipo SEM ya que cuentan con mayor sensibilidad).
4. Después del enfoque y centrado de la señal del haz de iones de uranio, la adquisición de datos comienza bajo control por computadora para producir una intensidad de señal de iones sumados predefinida y constante. De manera que a medida que la señal fluctúa, la temperatura del filamento también lo hará para mantener la intensidad de señal constante.
5. La adquisición de datos y el calentamiento del filamento de evaporación continúan hasta que las intensidades de la señal de iones de uranio caen por debajo de un límite inferior predefinido a medida que se agota la muestra. Los pasos de calentamiento del filamento tienen como objetivo recopilar la mayor parte de los datos a una intensidad sumada constante.

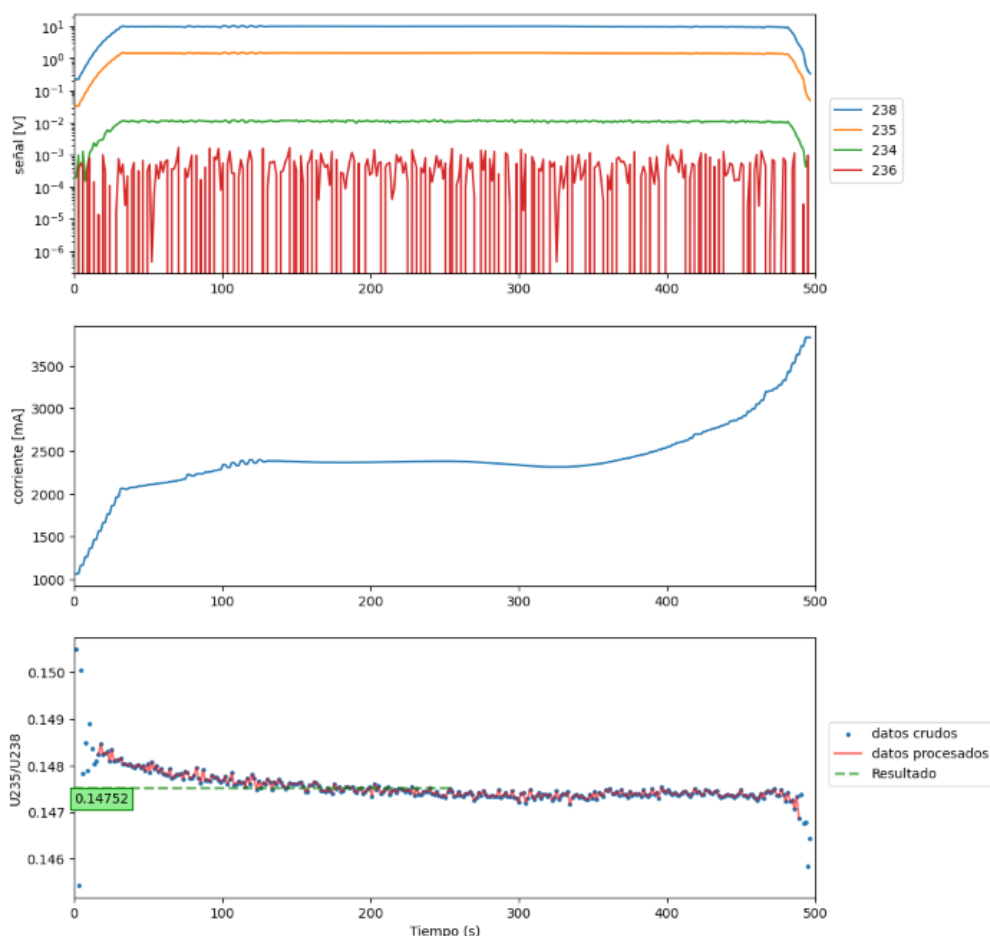


Figura 4.- Gráficos de la respuesta obtenida y operación del TIMS en modo TE. Arriba la señal obtenida por los diferentes isótopos del uranio. En medio está la corriente en mA que circula a lo largo del experimento en el filamento de evaporación para mantener constante la señal. y abajo el perfil de la relación isotópica U-235/ U-238

En la figura 4 se muestra el perfil de liberación de la muestra, el perfil de calentamiento y la típica señal registrada para la relación isotópica ejemplo U-235/U-238. En la figura superior se observa cómo, a diferencia del modo convencional, la señal se comporta como un transiente. Esto significa que se observa la señal incrementarse, mantenerse estable por un periodo de tiempo y luego caer rápidamente cuando la muestra fue consumida totalmente.

La otra diferencia respecto del método convencional se observa en la corriente del filamento de evaporación (figura 4 centro) que va variando para satisfacer el requerimiento de que la señal de los analitos se mantenga estable en 10V en este caso.

Sin embargo, durante el transcurso de las mediciones puede observarse que la relación isotópica para dos isótopos se va modificando a lo largo de la medición, desde más enriquecido en el más liviano hasta más enriquecido en el más pesado. Esto se debe al proceso de fraccionamiento isotópico que se da en la fuente de ionización durante la evaporación y se debe a la ligera diferencia en volatilidad que presentan los distintos isótopos. Los isótopos más livianos se volatilizan en mayor proporción primero produciendo un cambio de la isotopía registrada a lo largo de la medición. Esto impide la correcta determinación de la verdadera relación isotópica por medición directa (ver figura 4 abajo).

La técnica de TE es, teóricamente, la más exacta para elementos mayoritarios porque las correcciones por fraccionamiento deberían ser insignificantes dado que se analiza la totalidad de la muestra [6-10]. Sin embargo, la deriva dependiente del tiempo en la relación isotópica en combinación con cambios en la eficiencia de ionización y la transmisión iónica durante la corrida puede causar sesgos en las medidas de evaporación total. Se han observado sesgos apreciables en bibliografía utilizando materiales de referencia certificados del orden de hasta 0.05% para relaciones de isótopos mayoritarios [21-22]. No obstante, el efecto del fraccionamiento másico en las relaciones isotópicas medidas pueden ser corregidas utilizando un material de referencia certificado como comparador [21-22].

Para analizar la mayor cantidad de muestra posible durante una medición por evaporación total, la integración de las intensidades de los isótopos es realizada sin interrupción hasta que la muestra sea vaporizada completamente. Solo el background electrónico es medido brevemente al final de la corrida, lo cual es insignificante para los isótopos mayoritarios. Pero este procedimiento no permite la correcta corrección del fondo para los isótopos minoritarios, ya que fluctuaciones en el vacío o enfoque de la trayectoria de los iones pueden afectar las mediciones del fondo siendo comparables con las señales de las masas U-234 y U-236 [10-11] lo cual afecta la precisión y la exactitud de estas mediciones.

### **1.2.2.3-Evaporación total modificada (MTE)**

La metodología de MTE difiere en algunos aspectos respecto de TE. Para empezar la muestra cargada en un experimento de MTE es del orden de 2 – 6  $\mu\text{g}$ . Se basa en realizar varios ciclos de medición de TE y entre ellos se miden variables como fondo electrónico, e intercalibración entre copas de Faraday y detectores SEM.

El ciclo de masas MTE consta de 3 pasos. El primer paso es la integración principal para todos los isótopos. El segundo paso del ciclo de masas se dedica a la intercalibración del SEM frente al arreglo multicolector de la copa de Faraday. Esto se logra midiendo el isótopo (usualmente U-234) primero en una de las copas (en el paso 1) y luego en el SEM (en el paso 2). La eficiencia del SEM es calculada dividiendo las señales medidas en ambos detectores. De esta

manera se corrige la deriva de la señal a lo largo del tiempo de medición. En el paso 3 se miden las intensidades del fondo con el cual se corrigen las mediciones realizadas en el paso 1.

A diferencia de la metodología de evaporación total, en la evaporación total modificada la adquisición de los datos es interrumpida a intervalos regulares para poder realizar mediciones del background electrónico lo que mejora la exactitud de los isótopos minoritarios. En los métodos modernos de MTE se suele utilizar un programa de calentamiento en bloques, donde cada bloque usualmente incluye 5 ciclos de masas de los descritos arriba. Cada bloque se utiliza para controlar todas las acciones de calentamiento del filamento durante todo el proceso de adquisición de datos. Dentro de los primeros bloques, el filamento de evaporación se calienta bloque a bloque hasta alcanzar la intensidad objetivo deseada, seguido de un calentamiento entre bloques hasta que la muestra se haya evaporado por completo. Las mediciones completas suelen ser de 10 – 20 bloques.

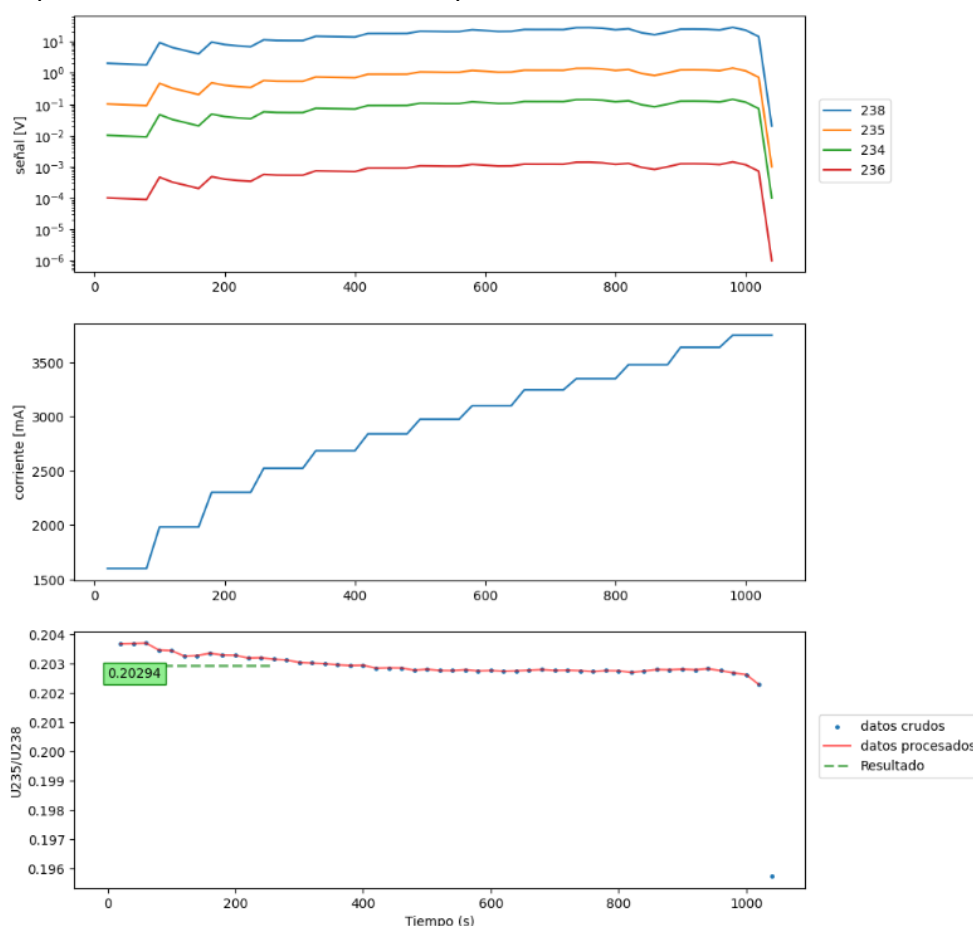


Figura 5.- Gráficos de la respuesta obtenida durante la operación del TIMS en modo MTE. Arriba la señal obtenida para los diferentes isótopos del uranio. En medio, la corriente en mA que circula a lo largo del experimento en el filamento de evaporación para mantener constante la señal. y abajo el perfil de la relación isotópica U-235/ U-238

Todo este procedimiento lleva a una mayor precisión y exactitud de las mediciones principalmente de los isótopos minoritarios. Como contrapartida, todas las interrupciones para medición de fondo de las copas de faraday detectores SEM, con el procedimiento de intercalibración conlleva el aumento de los tiempos de medición.

En el capítulo 2 de este trabajo se desarrollará la medición de la composición isotópica de uranio en el combustible nuclear por TIMS. Se utilizaron dos metodologías para el análisis: la evaporación total (TE) y la evaporación total modificada (MTE). Se compararon ambas metodologías para evaluar la performance y la aplicabilidad a los diversos requisitos del combustible.

### **1.3. Cuantificación de uranio y gadolinio (ID-MS)**

La determinación precisa del contenido total de uranio en el combustible nuclear es de suma importancia para garantizar la seguridad operativa, el cumplimiento normativo y la utilización eficiente de los recursos dentro de la industria nuclear. La precisión de los métodos analíticos utilizados para la cuantificación del uranio influye directamente en aspectos críticos de la gestión del combustible y el rendimiento del reactor. En primer lugar, una cuantificación precisa garantiza el cumplimiento de estrictas normas de seguridad y requisitos de licencia establecidos por las autoridades reguladoras. Al evaluar de manera confiable las concentraciones de uranio en los conjuntos combustibles, estos métodos ayudan a prevenir accidentes de criticidad y mitigar los riesgos de radiación, salvaguardando el bienestar del personal, el público y el medio ambiente. La determinación precisa del uranio respalda protocolos rigurosos de control y garantía de calidad durante todo el ciclo de vida del combustible nuclear. Desde la adquisición de materias primas hasta la gestión del combustible gastado, estos métodos permiten un seguimiento exhaustivo de las concentraciones de uranio, garantizando uniformidad, coherencia y cumplimiento de especificaciones estrictas. Esto, a su vez, minimiza el riesgo de defectos en los elementos combustibles, degradación del rendimiento o interrupciones operativas, reforzando así la confiabilidad y seguridad de la generación de energía nuclear.

La cuantificación total del uranio en el combustible nuclear es una tarea analítica crítica que exige métodos de medición altamente precisos. Esta precisión es vital por varias razones. En primer lugar, garantizar la carga correcta de combustible en el núcleo del reactor es esencial para lograr la potencia de salida deseada y mantener un funcionamiento seguro. Una subcarga reduce la generación de energía, mientras que una sobrecarga puede provocar un sobrecalentamiento y posibles problemas de seguridad. La cuantificación precisa del uranio

permite determinar la cantidad exacta de material fisible cargado, garantizando una operación eficiente y segura del reactor.

Por otro lado, la cuantificación precisa permite realizar cálculos precisos de la quema del combustible, es decir, el porcentaje de material fisible consumido. Esta información es crucial para programar la recarga de combustible gastado con combustible nuevo en el momento óptimo, manteniendo así la operatividad del reactor. Asimismo, posibilita el monitoreo y ajuste de los niveles de potencia del reactor a lo largo de todo el ciclo del combustible.

Por último, la cuantificación exacta del uranio reviste importancia desde la perspectiva de la seguridad y la responsabilidad nuclear. Permite una contabilidad precisa de todo el material en las instalaciones del ciclo del combustible, evitando la desviación para fines no autorizados. Del mismo modo, contribuye al cumplimiento de las salvaguardias internacionales contra la proliferación de armas nucleares.

Todo esto contribuye a que los métodos analíticos para la cuantificación de uranio cumplan un rol fundamental dentro de la industria nuclear. Históricamente el método más utilizado para la determinación del contenido de uranio en combustible nuclear es la titulación de Davies-Gray que implica una titulación potenciométrica del uranio [12].

En la actualidad, para contabilizar con precisión la cantidad de uranio en materiales fisibles, se prefieren tres métodos principales de análisis: la titulación de Davies y Gray (D&G), la espectrometría de masas con dilución isotópica (ID-MS) y la gravimetría. Estos métodos también son los elegidos para determinar la cantidad exacta de uranio elemental al preparar y emitir materiales de referencia y estándares de materiales de prueba.

Un aspecto común de estos métodos es que sus resultados pueden rastrearse directamente a las unidades básicas del Sistema Internacional (SI) o, de manera indirecta, a través de estándares de mayor nivel. En particular, el método ID-MS se considera un método primario porque sus resultados se pueden rastrear a la unidad mol del SI.

En la metodología de ID-MS se toma una pequeña porción de la muestra que se quiere analizar y se diluye en una solución con un trazador. Este trazador es un material estándar con una composición isotópica diferente a la muestra, preferentemente consta de un solo isótopo que no esté presente en la muestra. Luego, se analiza la composición isotópica de la mezcla muestra/trazador mediante espectrometría de masas para determinar la cantidad de analito en la muestra original como se muestra en la figura 6.

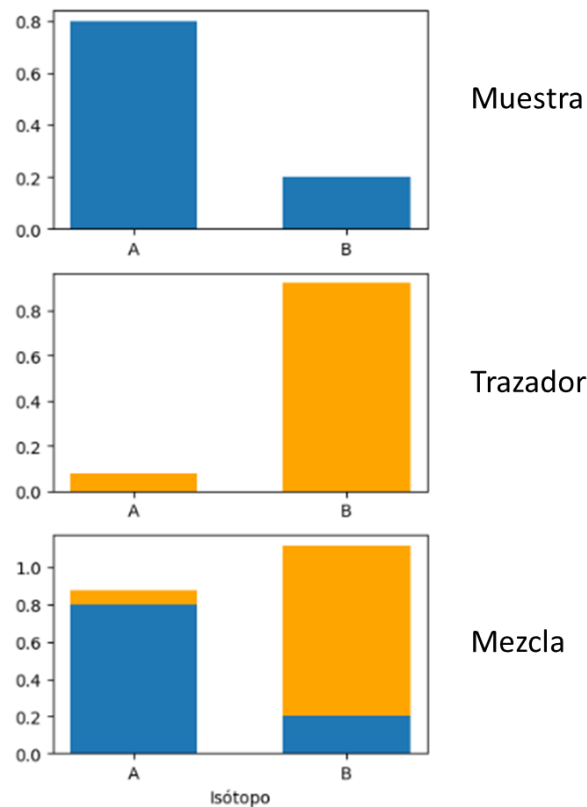


Figura 6.- ID-MS fundamento esquematizado: La adición de una cantidad conocida de trazador isotópico enriquecido a la muestra diluye este enriquecimiento, de allí el nombre del método. Midiendo la composición isotópica resultante, es posible conocer la cantidad de analito en la muestra.

Utilizando la ecuación [1]

$$C_s = C_t \frac{m_t}{m_s} \frac{W_s}{W_t} \frac{A_t^b}{A_s^a} \left( \frac{R_m - R_t}{1 - R_m R_s} \right) \quad [1]$$

Donde a y b son los isótopos del analito. El subíndice s indica el parámetro en la muestra, el subíndice t el parámetro en la solución de trazador y el subíndice m el parámetro en la mezcla. C representa las concentraciones, m la masa, W el peso atómico, A la abundancia y R el ratio de abundancia definido como  $R = A^b / A^a$ .

Si el analito muestra una composición isotópica natural, los valores de  $W_s$ ,  $A_s$  y  $R_s$  pueden tomarse directamente de los valores de referencia de la IUPAC con sus incertidumbres asociadas. Si el analito muestra abundancias no naturales, como las que se encuentran en muestras nucleares, o abundancias desconocidas, la composición isotópica de la muestra debe determinarse en otro experimento.

Cuando el trazador está certificado, también se conocen los valores de  $N_t$ ,  $W_t$ ,  $A_t^b$  y  $R_t$  con sus valores de incertidumbre asociados. De acuerdo con esto, sólo será necesario determinar experimentalmente  $R_m$  ya que  $m_s$  y  $m_t$  también se miden al comienzo del procedimiento ID-MS.

Cuando el trazador no esté certificado, se deberá medir previamente su composición isotópica y calcular su concentración realizando un experimento ID-MS inverso. Para ello, se mezcla el trazador con un estándar de abundancia natural de concentración certificada y se mide mediante TIMS.

Tomando  $C_t$  como desconocido y  $C_s$  como conocido, el ID-MS inverso se puede definir utilizando la ecuación [2] en el que el subíndice "n" indica el material de referencia de abundancia natural.

$$C_t = C_n \frac{m_n}{m_t} \frac{W_t}{W_n} \frac{A_n^b}{A_t^a} \left( \frac{1 - R_m R_s}{R_m - R_t} \right) \quad [2]$$

ID-MS es entonces un método primario de análisis ya que no depende de la construcción de una curva de calibración como la mayoría de las metodologías analíticas modernas, y es directamente trazable al sistema internacional de unidades (SI).

Por otro lado, ID-MS compensa las pérdidas de sustancia en la manipulación de la muestra una vez que se ha equilibrado con el trazador. Por lo tanto, no es necesario realizar correcciones de recuperación para procedimientos de separación no cuantitativos. Además, no se requiere el control de los volúmenes finales después de los procedimientos de separación/preconcentración. La medida final es la composición isotópica del elemento/compuesto en la mezcla y este parámetro es independiente de la concentración.

Otra ventaja importante de ID-MS es el hecho de que se compensan los efectos de la matriz. Cualquier factor que aumente o disminuya la sensibilidad del analito afectará de la misma manera al elemento enriquecido/compuesto marcado empleado. Entonces, en la práctica, la composición isotópica determinada será independiente de la matriz.

Todo esto hace que la medición de composiciones isotópicas normalmente esté libre de deriva de la señal y también es mucho más precisa que la medición de intensidades absolutas. Por tanto, en general, los procedimientos ID-MS son más exactos y precisos que cualquier otro procedimiento analítico.

### 1.3.1.-Determinación típica de Uranio en combustible nuclear por ID-MS

En el caso de la determinación del contenido de uranio, usualmente se utiliza U-233 como trazador ya que no se lo encuentra en muestras de combustible de uranio. Las relaciones medidas para el trazador más utilizado y la muestra se pueden observar en la figura 7.

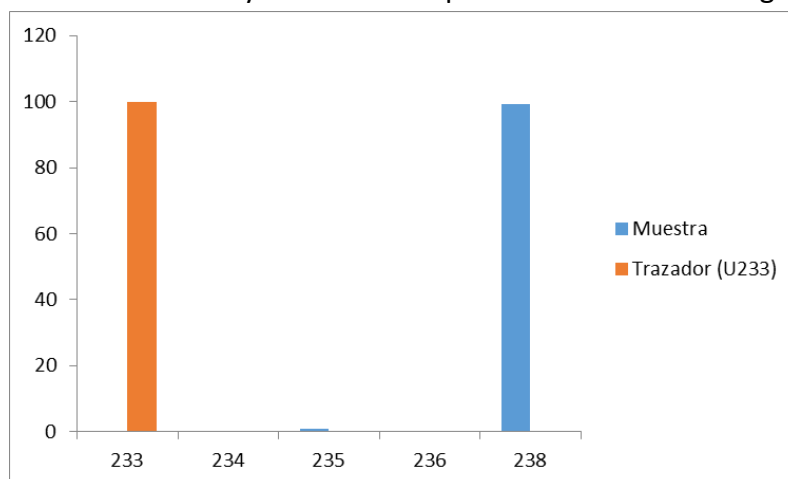


Figura 7.- Composición isotópica de la muestra de uranio natural (azul) y el trazador más utilizado actualmente de U-233 (Naranja)

La desventaja de esta metodología es que el trazador monoisotópico es muy caro y difícil de conseguir y para algunos elementos no es posible conseguir que la señal del trazador no se encuentre presente en la muestra. Entonces, en el afán de utilizar un trazador que no esté presente en la muestra se utilizan radionucleidos inestables que tienen un periodo de utilización activa. Esto hizo, que se realicen esfuerzos en emplear trazadores más fáciles de conseguir y se utiliza uranio enriquecido como trazador [13-16].

### 1.3.2.-Determinación de Gadolinio en combustible nuclear por ID-MS

Por otro lado, el gadolinio se utiliza como veneno neutrónico quemable en pastillas de combustible. El gadolinio natural está formado por los isótopos 152, 154, 155, 156, 157, 158 y 160, con abundancias de 0,2%, 2,18%, 14,8%, 20,47%, 15,65%, 24,84% y 21,86%, respectivamente. Dos de ellos, Gd-155 y Gd-157, tienen secciones transversales de captura de neutrones térmicos extraordinariamente altas, de 61.000 y 254.000 barns, respectivamente. El Gadolinio se incorpora al óxido de uranio como un modo de atenuar la reactividad en algunas posiciones específicas del núcleo del reactor. Es por esta razón que es igualmente crítico conocer con altos niveles de precisión la cantidad de gadolinio agregado.

Sin embargo, la metodología descrita previamente es difícil de generalizar para cualquier patrón isotópico de cualquier elemento. Dentro de los elementos problemáticos de analizar utilizando esta metodología se encuentra el Gadolinio ya que presenta 7 isótopos naturales y el isótopo 157, que es el más fácil de obtener purificado, contiene impurezas de 156, 158 y 160. Se muestra en la figura 8 que no se encuentran señales aisladas y existe un alto grado de solapamiento de las señales de muestra y trazador. Esto complejiza la aplicabilidad de las ecuaciones 1 y 2 por la gran cantidad de solapamientos.

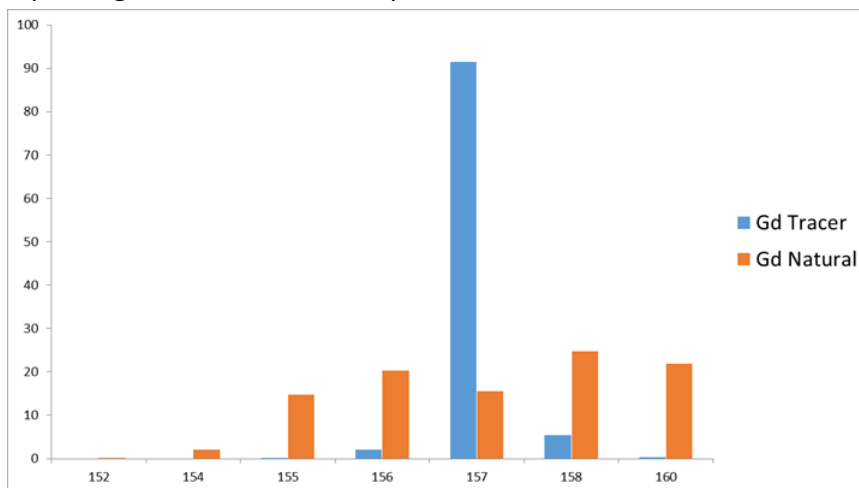


Figura 8.- Composición isotópica de la muestra de gadolinio natural (naranja) y el trazador conseguido (Azul).

En el capítulo 2 del trabajo se muestra el desarrollo de un modelo generalizado de resolución de mezclas para dilución isotópica utilizando un modelo de calibración multivariada. Se desarrolló una nueva estrategia multivariada para la metodología de dilución isotópica, que incorpora simulaciones de señales y resultados reales para determinar la relación trazador-muestra más precisa y se examinan los coeficientes de correlación entre las señales de la muestra y del trazador para mejorar la precisión y confiabilidad en la cuantificación [17].

#### 1.4.- Determinación de impurezas metálicas (ICP-MS/TXRF)

La determinación de impurezas metálicas es otro factor clave a determinar en los combustibles nucleares ya que pequeños excesos de algunos elementos pueden alterar el comportamiento neutrónico esperado del combustible, alterar las propiedades físicas del pellet de uranio, impedir la recuperación y procesamiento de los residuos de combustible nuclear gastado, e incluso incrementar la actividad del combustible gastado.

Los elementos traza son incorporados al combustible durante las operaciones de producción/fabricación de combustibles nucleares, como la extracción de minerales, la molienda y la peletización, se produce la incorporación de impurezas elementales traza. La cantidad de dichas impurezas que se pueden tolerar en los combustibles para el funcionamiento seguro de los reactores, es muy específica. En la literatura se encuentra una descripción detallada de las diversas impurezas y su efecto sobre las características del combustible durante el funcionamiento del reactor [23-25]. Es por esta razón que se miden una gran variedad de posibles elementos metálicos, con estrictos límites permitidos en el combustible nuclear. El control de calidad químico de dicho combustible se utiliza para garantizar que cumpla con las especificaciones requeridas. Para dicho control de calidad químico, se utilizan habitualmente varias técnicas bien establecidas, como la espectroscopia de absorción atómica (AA), la espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), y la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [11,24,25].

Los elementos traza más críticos son B, Cd, Li, Ag y algunas tierras raras debido a que presentan una sección eficaz de captura neutrónica bastante elevada y pueden disminuir de forma considerable el flujo neutrónico afectando el comportamiento del núcleo del reactor. Por otro lado, elementos como el vanadio pueden afectar la recuperación química de uranio desde el combustible nuclear gastado ya que interfiere con las operaciones de aislamiento. Además, si estas impurezas se encuentran en proporciones mayores pueden interferir con la estructura cristalina del pellet haciéndolo más frágil, impidiendo que cumpla con los requisitos físicos necesarios para una estadía en el reactor y comprometiendo la seguridad del elemento combustible. Por último, se encuentra el riesgo de que los elementos traza presentes se activen incrementando la radiación emitida por el combustible gastado presentando un mayor riesgo radiológico en su posterior manejo.

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se ha convertido en una técnica analítica indispensable en diversos campos científicos, gracias a sus excepcionales ventajas analíticas: La técnica de ICP-MS permite detectar elementos presentes en concentraciones extremadamente bajas, incluso a nivel de trazas o ultra-trazas, lo que la convierte en una herramienta ideal para analizar muestras complejas con bajos niveles de impurezas. Al mismo tiempo que puede detectar casi todos los elementos de la tabla periódica, incluyendo metales, semimetales, algunos no metales y elementos radiactivos, lo que la hace una técnica versátil para una amplia gama de aplicaciones. Además, esta técnica presenta una mínima interferencia química, lo que significa que las señales de los elementos de interés no se ven afectadas por la presencia de otros elementos en la muestra en una amplia variedad de matrices de muestra, incluyendo sólidos, líquidos, gases y materiales biológicos. Es por esta razón que la técnica de ICP-MS se ha convertido en una técnica de referencia analítica ya que

ofrece una combinación única de sensibilidad, precisión, versatilidad y facilidad de uso que la convierte en una herramienta analítica poderosa para una amplia gama de aplicaciones en diversos campos científicos.

Por otro lado, la fluorescencia de rayos X (XRF) presenta varias ventajas analíticas, como la capacidad analítica multielemental no destructiva, el análisis de diferentes tipos de muestras, incluidos metales y no metales, y matrices diversas de importancia tecnológica. Sin embargo, la XRF convencional tiene un límite de detección comparativamente más alto y requiere estándares de calibración con matriz coincidente debido al severo efecto matriz [26-28]. La fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), una variante de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF), ha demostrado ser una técnica analítica de elementos traza muy eficiente, con límites de detección comparables (incluso a veces mejores) a otras técnicas analíticas de trazas bien establecidas. La principal ventaja de la TXRF para materiales radiotóxicos, forenses, biológicos y preciosos es la necesidad de una cantidad de muestra muy pequeña y la no consumición de la muestra durante el análisis [26-28]. El análisis por TXRF está libre del efecto matriz y tiene un límite de detección competitivo.

Sin embargo, cuando se desea analizar las impurezas metálicas presentes en una matriz de uranio mayoritariamente, es necesario separar los elementos que se encuentran en pequeñas proporciones en esa matriz de uranio, sin importar la técnica analítica empleada. Esto se debe a que la gran abundancia de uranio interfiere con las mediciones en todas las metodologías analíticas. En TXRF se debe a interferencia espectral directa ya que la cola del pico tan alto de uranio se solapa con muchas de las señales de los analitos que se desean determinar. Además, dependiendo de la matriz se pueden producir depósitos sólidos durante la etapa de secado de la muestra y formación del film que alteren las propiedades reflectivas de la muestra interfiriendo en la señal. En el caso de las otras técnicas espectroscópicas, la concentración tan alta de uranio produce una deficiencia en la nebulización que altera la cinética de desolvatación y atomización de los analitos, además un elemento en tan altas concentraciones produce efectos de supresión de la ionización sobre los elementos minoritarios, entre otros efectos indeseables.

Para separar las impurezas metálicas del uranio del combustible nuclear se suelen utilizar columnas rellenas de un material que adsorbe selectivamente uranio en determinadas condiciones químicas, dejando circular el resto de los analitos de interés. Las columnas que se suelen utilizar para retener uranio son columnas tipo UTEVA, TEVA o TBP [23,24,30,31]. El procedimiento general se muestra en la figura 9. Luego que las impurezas son eluidas son analizadas por las metodologías analíticas de análisis de trazas antes mencionadas.

En el capítulo 4 de este trabajo, se muestra la detección y cuantificación de trazas de contaminantes metálicos, mostrando el procedimiento químico para la disgregación del

combustible, aislamiento de los elementos traza y posterior análisis mediante espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X (TXRF).

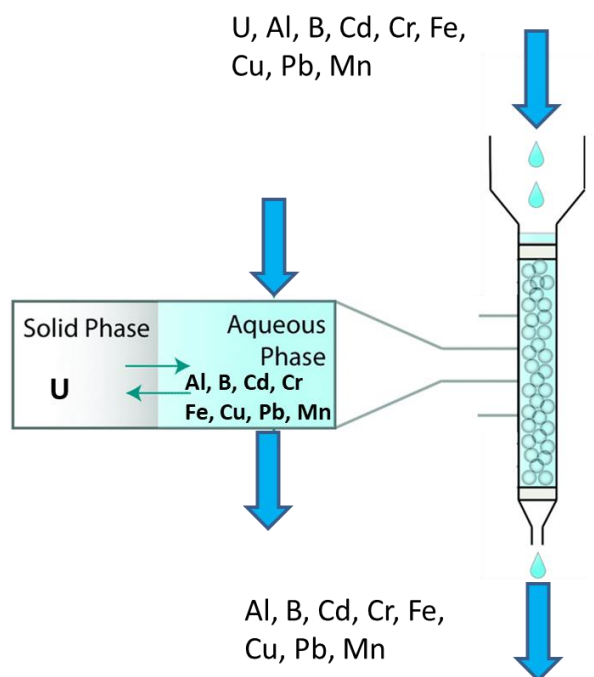


Figura 9.- Esquema del procedimiento de aislamiento de trazas metálicas de la matriz de uranio.

### 1.5.- Objetivos

El objetivo general de este trabajo fue el diseño de una metodología multi técnica para caracterizar químicamente y de la manera más completa posible, polvos y pellets de uranio para combustibles nucleares. Para lograr una caracterización acorde a las exigencias de exactitud y precisión que el análisis y control de los combustibles nucleares demanda, el objetivo general fue desagregado en objetivos específicos que guiaron el desarrollo en etapas de este trabajo y que se resumen a continuación:

- Determinar la composición isotópica del uranio mediante Espectrometría de masas por ionización térmica, estudiando y comparando las estrategias de evaporación total y evaporación total modificada y su impacto en la precisión de las determinaciones.

- Cuantificar uranio y gadolinio mediante ID-MS, implementando un modelo generalizado de resolución de mezclas para dilución isotópica a través de un modelo de calibración multivariada y establecer cuáles son las relaciones óptimas trazador-muestra y la composición isotópica del trazador que maximizan la precisión de los resultados.
- Evaluar la exactitud y precisión del método de separación cromatográfica de las impurezas a niveles traza en columnas de TBP y cuantificarlas por dos técnicas independientes (ICP-MS y FRX) en materiales de referencia certificados de matriz, validando la metodología por comparación de los resultados.

En las distintas etapas se trabajó con materiales de referencia certificados, evaluando la exactitud expresada como sesgo a partir de los resultados y derivando de allí el cálculo de incertidumbre.

## Capítulo 2: Determinación de la composición isotópica de Uranio mediante TE y MTE

### 2.1.- Materiales y métodos

Para determinar la composición isotópica de uranio por TE o MTE, el proceso de preparación de la muestra a partir de polvo de uranio se muestra en la figura 10.

Si la muestra recibida es un pellet es necesaria la fractura del sinterizado para producir polvo en un sistema de prensado donde se obtienen fragmentos de la pastilla. Una vez obtenido el polvo (o los fragmentos más chicos de una pastilla) de uranio se pesa una cantidad adecuada de muestra

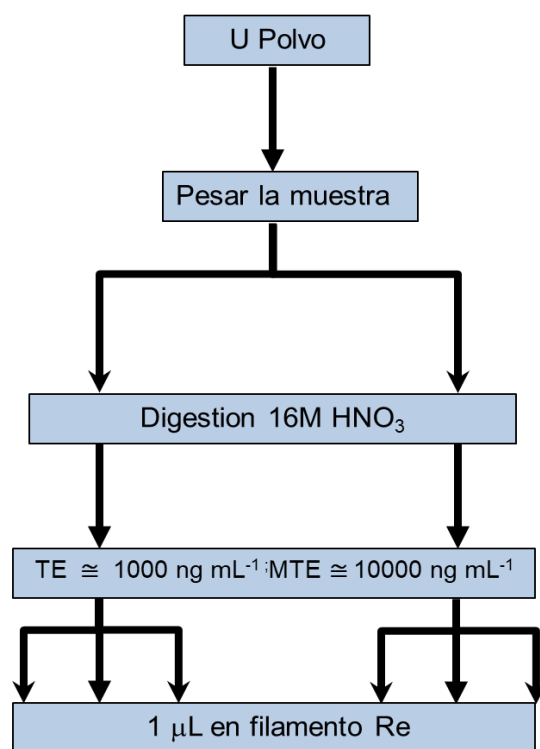


Figura 10.- esquema de preparación de muestra para análisis por TE o MTE

Se colocan dos fracciones de muestra en vasos inertes de teflón y se agrega aproximadamente 15 mL de ácido nítrico 16M a cada uno. Se coloca el vaso tapado con un vidrio de reloj del mismo material sobre una plancha calefactora y se calienta a temperatura moderada (70 - 80°C) hasta disolución total del polvo. Una vez alcanzada la disgregación total se trasvasa el líquido cuantitativamente a un matraz apropiado para alcanzar una concentración de 1000 ng mL<sup>-1</sup> para la metodología de TE o 10000 ng mL<sup>-1</sup> para ser analizado por la metodología de MTE. luego se deposita 1ul de esta solución por triplicado en tres filamentos de renio desgasados y se realiza una rampa de temperatura sobre un potencióstato para asegurar

la adherencia del depósito: 0.5 A hasta secado de la muestra, 1,5 A por 1 minuto, 2,2 A por 10 segundos. Luego, se arma el sistema de evaporación-ionización colocando un filamento de renio limpio a 1 mm de distancia del filamento de evaporación en el carrousel del instrumento.

Se utiliza el instrumento de TIMS marca Thermo Scientific, modelo Triton Plus. Los filamentos son previamente desgasados en vacío a una corriente de 4,5 A durante 20 minutos.

## 2.2.- Gráficos de control

Para asegurar la calidad de los resultados obtenidos, en cada tanda de medición se agregan materiales de referencia certificados de composición isotópica lo más cercana posible a las muestras a analizar. Los resultados de las mediciones de estos materiales de isotopía conocida son registrados en el tiempo en forma gráfica para poder evaluar el grado de concordancia de las mediciones que se están realizando con las que se realizaron en el pasado en lo que se conoce como cartas o gráficos de control.

En un gráfico de control el eje x representa la escala temporal (el día en el que se realizó el análisis) y el eje y corresponde al resultado de dicho análisis. Una vez que se alcanzó la suficiente cantidad de análisis previos (usualmente cercano a 20 o 30 mediciones anteriores) se pueden calcular parámetros estadísticos correspondientes a la distribución de probabilidad de dichos resultados como son la media y la desviación estándar. Entonces, asumiendo una distribución de tipo gaussiana, el 95% de los resultados debería encontrarse entre la media menos dos veces el desvío estándar y la media más dos veces el desvío estándar. De la misma manera, el 99,9% de los resultados debería encontrarse entre la media menos tres veces el desvío estándar y la media más tres veces el desvío estándar. Por esta razón, al gráfico de control se le agregan líneas que marcan dichos límites.

En la figura 11, además de las mediciones se marca con una línea verde el valor certificado del material de referencia, la media de la distribución con una línea punteada de color verde y los límites de dos y tres desvíos estándar en color amarillo y rojo respectivamente. Los límites marcados en amarillo se conocen como *límites de alerta*, si una medición llegase a caer entre las líneas amarillas y las rojas alertarían sobre un posible cambio en la distribución de probabilidad de los resultados, lo que correspondería a una posible falta de consistencia con los valores previos. En principio, esta situación puede pasar 5 de cada 100 medidas lo cual no es extraño. Si el suceso anterior se repite más de dos veces consecutivas o si el resultado cae por fuera de las líneas rojas ya se considera un límite de acción. Donde ya existen pruebas estadísticas que sugieren una falta de consistencia con resultados anteriores que son necesarias correcciones para obtener nuevos resultados.

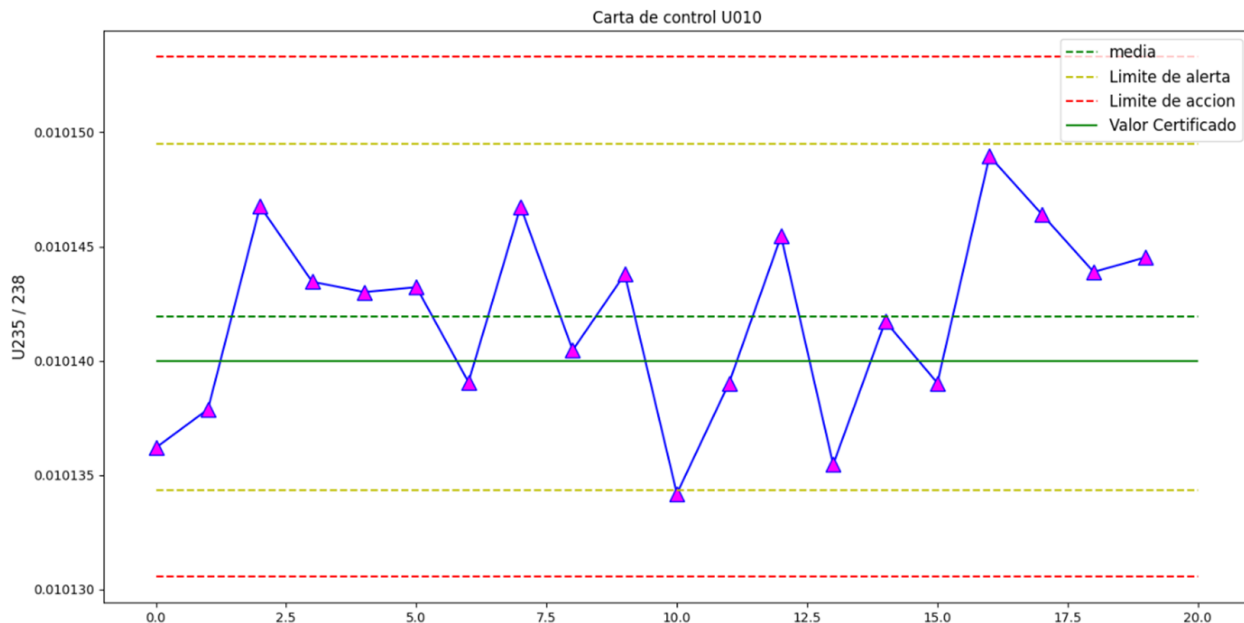


Figura 11- Carta de control de la relación U235/U238 en el material de referencia certificado U010.

Estos registros se utilizan en el laboratorio de espectrometría de masas como parte del control de calidad del análisis de isótopos de uranio para la metodología de evaporación total que es la que se utiliza de rutina. Sin embargo, MTE aún no se realiza rutinariamente en el laboratorio de modo que aún no existen este tipo de registros.

### 2.3.- Estimación de la incertidumbre de las mediciones

Mediante las cartas de control no solo se lleva a cabo un control estricto de la variabilidad de los resultados del instrumento, sino que también sirve para realizar una estimación de la incertidumbre por la metodología de Nordtest [33]. Las hipótesis de la incertidumbre por Nordtest consideran que la incertidumbre global es producto de un factor que considera la reproducibilidad intermedia de la metodología y un factor que considera el sesgo global de la metodología. Luego ambos se suman cuadráticamente para estimar la incertidumbre global. En la figura... Pueden verse todos los datos necesarios para estimar la incertidumbre por esta metodología.

La componente de la reproducibilidad intermedia puede calcularse a partir del desvío estándar de los resultados obtenidos ( $SD(Rw)$ ). El sesgo medio (Sesgo) es la diferencia entre la media de las mediciones (línea verde punteada en los gráficos de control) y el valor de referencia del certificado (línea verde sólida). Haciendo el desvío estándar de las diferencias de los resultados individuales y el valor certificado, se obtiene el desvío de los sesgos ( $SD_{sesgo}$ ), n

es el número de mediciones en días y condiciones independientes. Por último el material de referencia certificado presenta una incertidumbre de la concentración de referencia ( $u(C_{ref})$ ). Estos datos se reemplazan en la ecuación ... para poder realizar una estimación de la incertidumbre.

$$u(R)^2 = SD(Rw)^2 + (\overline{sesgo})^2 + \frac{S_{sesgo}^2}{n} + u(C_{ref})^2 \quad [3]$$

Posteriormente se calcula la incertidumbre expandida con una confianza del 95%, multiplicando el valor de la incertidumbre combinada por un factor de cobertura de  $k=2$ .

Sin embargo, como se mencionó anteriormente estos registros solo se llevan en el laboratorio para TE. Por lo tanto, aún no se puede estimar la incertidumbre utilizando esta metodología por MTE. En este trabajo la incertidumbre de los resultados obtenidos por MTE se calcula según la ecuación:

$$IC_{95\%} = T_{\alpha=0.05, gl=n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad [4]$$

Donde IC es el intervalo de confianza estimado con un 95% de confianza.

## 2.4.- Resultados TE vs MTE

Para evaluar la precisión y la exactitud de las metodologías analíticas se emplearon seis materiales de referencia certificados de pastilla de combustible nuclear (CRM-129A) y de polvo de uranio (U010, CRM-125A, U200, U500 y U900) cuyas abundancias isotópicas certificadas se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1.- Valores de abundancias isotópicas de materiales de referencia certificados en pastillas y polvos de combustible nuclear utilizados en la validación de las metodologías analíticas y los resultados de las mediciones por TE y MTE con sus respectivos intervalos al 95% de confianza .

| CRM     |          | Valor de referencia |           | TE          |           | MTE        |           |
|---------|----------|---------------------|-----------|-------------|-----------|------------|-----------|
| 234/238 | CRM 129A | 5,3350E-05          | ± 3,9E-08 | 5,33000E-05 | ± 5,0E-08 | 5,3363E-05 | ± 2,2E-09 |
|         | U010     | 5,4655E-05          | ± 5,5E-08 | 5,45000E-05 | ± 1,4E-08 | 5,4637E-05 | ± 5,5E-08 |
|         | CRM 125A | 3,9130E-04          | ± 3,8E-07 | 3,91463E-04 | ± 1,6E-07 | 3,9138E-04 | ± 1,9E-07 |
|         | U200     | 1,5643E-03          | ± 1,6E-06 | 1,56363E-03 | ± 1,4E-07 | 1,5640E-03 | ± 1,6E-06 |
|         | U500     | 1,0422E-02          | ± 1,0E-05 | 1,04301E-02 | ± 1,5E-06 | 1,0426E-02 | ± 6,0E-06 |
|         | U900     | 8,9382E-02          | ± 8,9E-05 | 8,93867E-02 | ± 5,0E-05 | 8,9384E-02 | ± 7,0E-05 |
| 235/238 | CRM 129A | 7,2614E-03          | ± 3,9E-06 | 7,26702E-03 | ± 3,3E-06 | 7,2642E-03 | ± 3,6E-06 |
|         | U010     | 1,0140E-02          | ± 1,0E-05 | 1,01419E-02 | ± 4,1E-06 | 1,0141E-02 | ± 7,1E-06 |
|         | CRM 125A | 4,2301E-02          | ± 2,5E-05 | 4,23210E-02 | ± 1,8E-05 | 4,2311E-02 | ± 2,7E-06 |
|         | U200     | 2,5126E-01          | ± 2,5E-04 | 2,51137E-01 | ± 2,3E-04 | 2,5120E-01 | ± 2,4E-04 |
|         | U500     | 9,9997E-01          | ± 1,0E-03 | 1,00097E+00 | ± 2,3E-03 | 1,0005E+00 | ± 1,6E-03 |
|         | U900     | 1,0375E+01          | ± 1,0E-02 | 1,03646E+01 | ± 3,5E-03 | 1,0370E+01 | ± 6,9E-03 |
| 236/238 | U010     | 6,8799E-05          | ± 6,9E-08 | ND          | ± ND      | 6,8776E-05 | ± 6,9E-08 |
|         | CRM 125A | 4,0754E-06          | ± 4,7E-09 | 4,12774E-06 | ± 1,4E-08 | 4,0764E-06 | ± 3,2E-09 |
|         | U200     | 2,6566E-03          | ± 2,7E-06 | 2,65941E-03 | ± 4,6E-06 | 2,6560E-03 | ± 4,2E-06 |
|         | U500     | 1,5188E-03          | ± 1,5E-06 | 1,51992E-03 | ± 1,5E-06 | 1,5194E-03 | ± 1,5E-06 |
|         | U900     | 3,8272E-02          | ± 3,8E-05 | 3,82741E-02 | ± 5,0E-05 | 3,8273E-02 | ± 4,4E-05 |

Para representar de una manera más visual estos resultados se puede graficar el porcentaje de diferencia del valor obtenido por cada una de estas metodologías de medición en TIMS respecto del valor certificado en el material de referencia. Esta información se muestra en las figuras 12 - 14 donde la línea horizontal negra corresponde al valor de referencia (desvío porcentual igual a cero), las líneas amarillas indican el intervalo de confianza del material de referencia, los puntos y barras de error azules corresponden a los intervalos de confianza obtenidos por TE, y los puntos y barras rojas, a los intervalos de confianza obtenidos mediante MTE.

En las figuras 12 - 14, para todos los isótopos y todos los materiales de referencia se puede observar un alto grado de concordancia entre los valores medidos por ambas metodologías y los valores de los materiales de referencia certificados, lo cual habla de la exactitud de ambas metodologías. En cuanto a la precisión general de la espectrometría de masas por ionización térmica, pueden observarse valores de diferencias porcentuales del orden de 0,1 - 0,2 % típicamente, lo cual es muy superior a metodologías analíticas secuenciales de determinación de composición isotópica (ICP-MS monocolelector). Las características de alta precisión y exactitud hacen de TIMS un instrumento indispensable en el control de calidad de los combustibles nucleares.

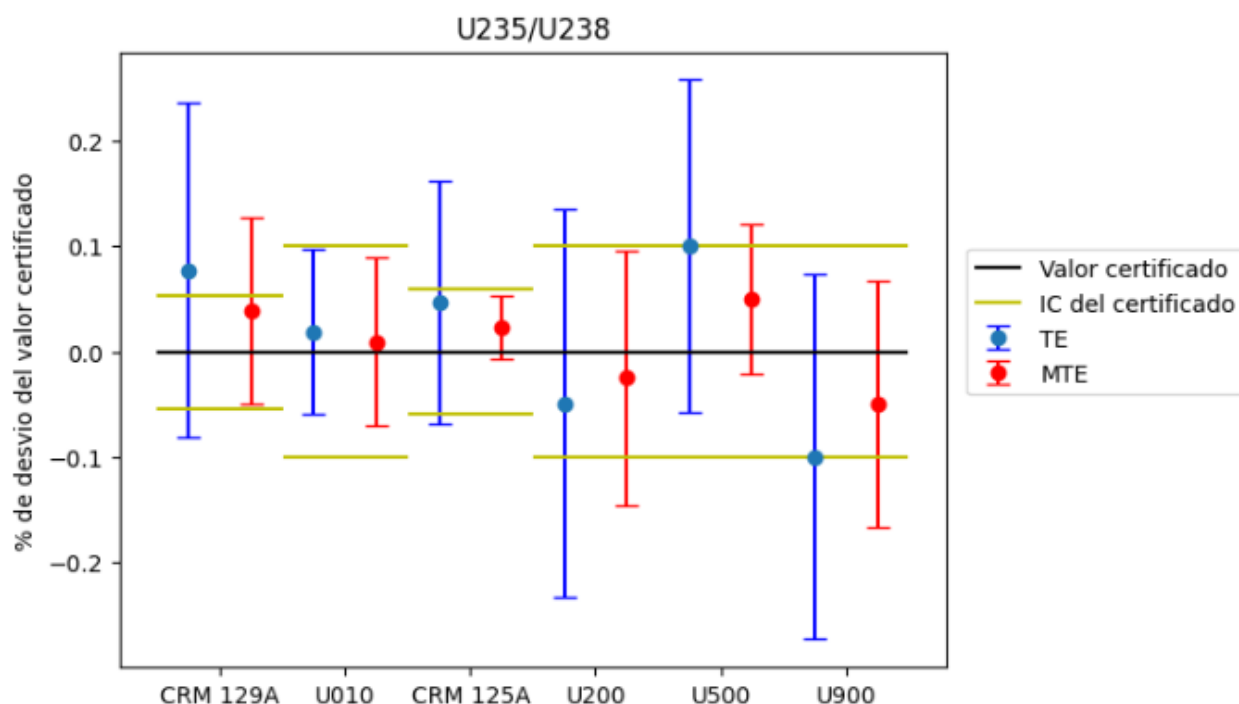


Figura 12.- Diferencia porcentual en la determinación del intervalo de confianza al 95% del ratio U-235/U-238 por TE (color azul) y MTE (color rojo) para seis materiales de referencia certificados. La línea negra representa el valor certificado y las líneas amarillas el intervalo de confianza al 95% del valor certificado

En la figura 12 se observan los resultados de la determinación del ratio U-235/U-238 por ambas metodologías, puede observarse un amplio solapamiento entre las distribuciones de los valores de referencia y las determinaciones realizadas por ambas metodologías. Como se ve en la tabla 1, en todos los materiales de referencia certificados hay una proporción de U-235 que puede medirse sin dificultad en copas de Faraday y por lo tanto no hay una ganancia en precisión por determinar el U-235 por MTE o por TE. En la determinación del ratio U-235/U-238 ambas metodologías tienen una precisión y exactitud semejantes.

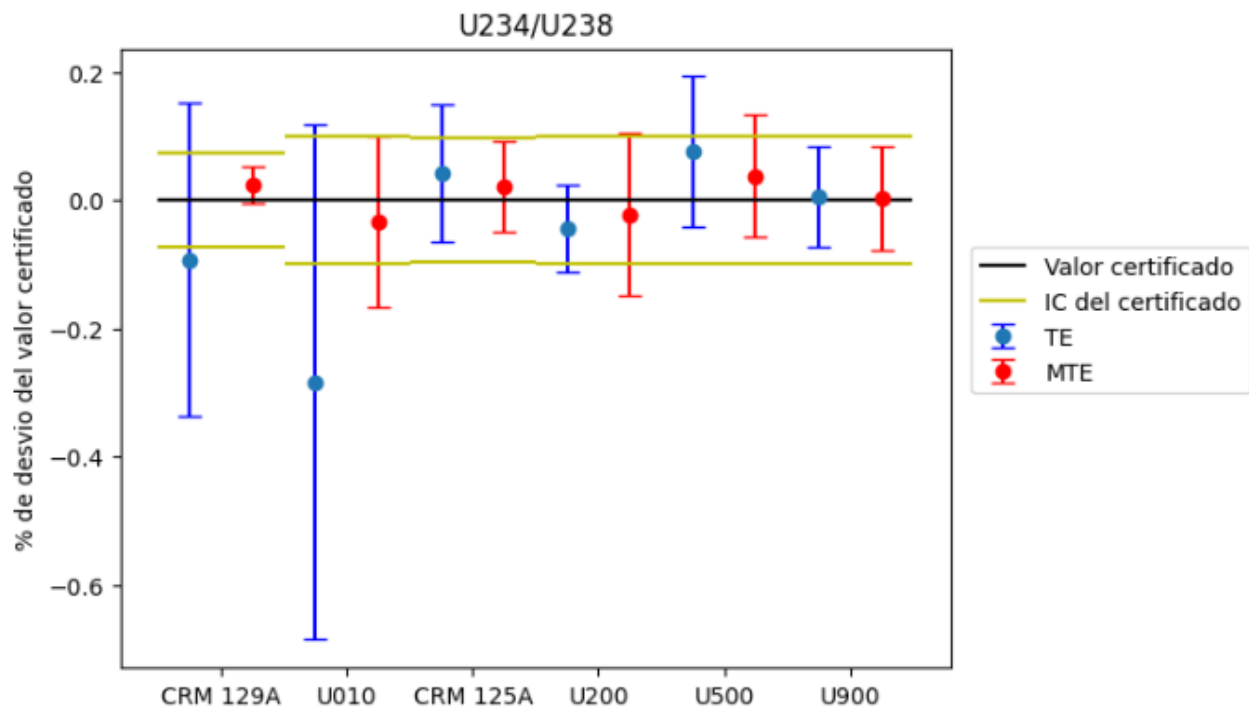


Figura 13- Diferencia porcentual en la determinación del intervalo de confianza al 95% del ratio U-234/U-238 por TE (color azul) y MTE (color rojo) para seis materiales de referencia certificados. la línea negra representa el valor certificado y las líneas amarillas es el intervalo de confianza al 95% del valor certificado

La figura 13 muestra la determinación del ratio U-234/U-238 por ambas metodologías. Puede observarse un amplio solapamiento entre las distribuciones de los valores de referencia y las determinaciones realizadas por ambas metodologías. Sin embargo, los materiales de referencia CRM 129A y U010 presentan una baja proporción del isótopo U-234 que trae aparejado una mayor incertidumbre en su determinación en copas de Faraday y su consecuente disminución de la precisión. Esto provoca que los intervalos de confianza para estos valores se amplíen, a diferencia de lo que ocurre en MTE que debido a sus correcciones internas durante la medición produce resultados más consistentes y su incertidumbre es bastante menor. Sin embargo, para el resto de los materiales de referencia (que contienen una cantidad más apreciable del isótopo 234) no se observa esa diferencia en precisión.

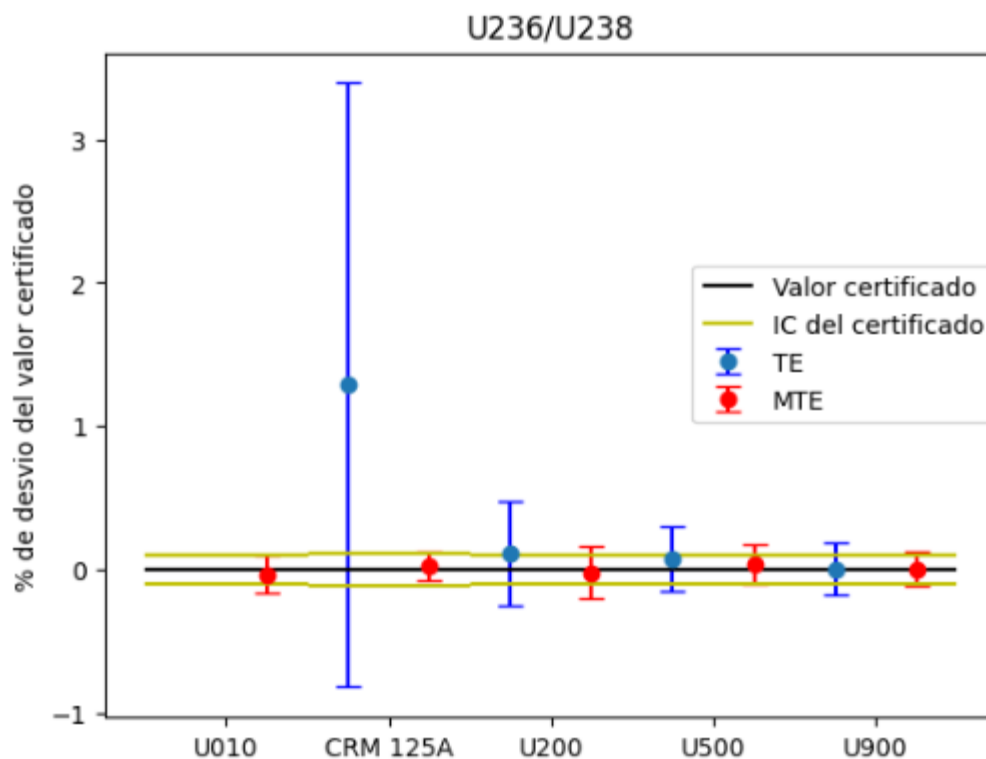


Figura 14.- Diferencia porcentual en la determinación del intervalo de confianza al 95% del ratio U-236/U-238 por TE (color azul) y MTE (color rojo) para cinco materiales de referencia certificados. La línea negra representa el valor certificado y las líneas amarillas el intervalo de confianza al 95% del valor certificado

La figura 14 muestra la determinación del ratio U-236/U-238 por ambas metodologías. En este caso, también puede observarse un amplio solapamiento entre las distribuciones de los valores de referencia y las determinaciones realizadas por ambas metodologías. El isótopo 236, en los materiales de referencia CRM 129A y U010, ya no puede ser medido por TE. La abundancia de este ion es tan baja que la sensibilidad de la copa de Faraday no alcanza para la determinación de U-236. Sin embargo, por la metodología de MTE no hay inconveniente en la determinación debido a que se utiliza un detector SEM que posee una mayor sensibilidad. En el caso del CRM125A (y en menor medida U200) puede observarse que, aunque puede detectarse, la abundancia es tan baja que se está trabajando sobre los límites inferiores de capacidad de la copa de Faraday, lo cual conlleva un aumento de la incertidumbre. En contraposición, MTE presenta una alta precisión en todo el rango de medición.

## Capítulo 3: Cuantificación de uranio y gadolinio (ID-MS)

### 3.1.- ID-MS multidimensional generalizado

La instrumentación analítica existente en un equipo moderno de TIMS permite la medición precisa de la distribución isotópica completa de los analitos. Entonces, no es necesario limitar la metodología de dilución isotópica a solo dos masas.

Para un determinado isótopo  $i$  se cumple:

$$A_m^i = x_s A_s^i + x_t A_t^i \quad [5]$$

Siendo  $A$  las abundancias del isótopo  $i$ . Los subíndices  $m$ ,  $s$  y  $t$  corresponden a la mezcla de trazador y muestra, a la muestra y al trazador, respectivamente.  $X$  es la fracción molar ( $X_s = N_s / (N_s + N_t)$ ). Cuando se plantea la ecuación 5 para un sistema de múltiples isótopos ( $i$ ) de manera matricial se puede demostrar la ecuación 6.

$$\begin{bmatrix} A_m^1 \\ A_m^2 \\ A_m^3 \\ \dots \\ A_m^{n-1} \\ A_m^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_s^1 & A_t^1 \\ A_s^2 & A_t^2 \\ A_s^3 & A_t^3 \\ \dots & \dots \\ A_s^{n-1} & A_t^{n-1} \\ A_s^n & A_t^n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_s \\ x_t \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ \dots \\ e^{n-1} \\ e^n \end{bmatrix} \quad [6]$$

El vector a la izquierda de la igualdad, es el vector de las abundancias isotópicas de la mezcla ( $Y$ ) y es el obtenido experimentalmente al medir. La matriz de las abundancias isotópicas de la muestra y el trazador ( $A$ ) se puede conocer a partir de la medición de las relaciones isotópicas para ambos de manera independiente. El parámetro a determinar en un experimento de IDMS es el vector  $X$ , que es el vector de las fracciones molares de la muestra y el trazador en la mezcla. El último vector, es el vector de errores y es el que modela la falta de ajuste de la regresión lineal múltiple. El objetivo de la regresión lineal múltiple es encontrar  $x_s$  y  $x_t$  tal que minimice el vector de errores.

De manera que, este sistema puede resolverse empleando el modelo de regresión lineal múltiple, cuya solución es:

$$X = (A^T x A)^{-1} x (A^T x Y) \quad [7]$$

Donde el superíndice  $T$  es la transpuesta de la matriz y el superíndice  $-1$  representa la inversa de la matriz. Una vez conseguido el resultado de este vector se puede calcular la

concentración de la muestra ( $C_{mtra}$ ) en moles de analito por g de muestra, empleando la ecuación 8.

$$C_{mtra} = \frac{X_s}{X_t} \frac{m_t}{m_{mtra}} C_t \quad [8]$$

Donde  $m_t$  es la masa de solución de trazador,  $m_{mtra}$  es la masa de muestra y  $C_t$  es la concentración de trazador. Como se explicó en la sección 1.3, puede suceder que a menudo no se tenga un valor de concentración del trazador de referencia. En estos casos es necesario emplear una dilución isotópica inversa donde se mezcla el trazador con un material de referencia certificado del analito a determinar y así poder calcular la concentración del trazador. Siguiendo el mismo razonamiento que para el método directo de ID-MS, la ecuación 9 nos permite conocer la concentración del trazador ( $C_t$ ) utilizado en la metodología de ID-MS directa.

$$C_t = \frac{X_t}{X_{cal}} \frac{m_{cal}}{m_{traz}} C_{cal} \quad [9]$$

### 3.2.- Estimación de la Incertidumbre del modelo

La incertidumbre de esta metodología de medición se estima empleando la guía GUM [34] donde la incertidumbre global puede calcularse a partir de la suma cuadrática de las derivadas parciales de la fórmula de concentración de la muestra respecto de cada una de las variables multiplicado por el valor de incertidumbre de cada variable. Como se muestra en la ecuación 10.

$$u(Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 u^2(X_i)} \quad [10]$$

### 3.3.- Simulaciones monte carlo del modelo de ID-MS multidimensional

Para comprobar las características de este modelo de determinación de concentración mediante dilución isotópica, previamente a la realización de experimentos, se decidió explorar el comportamiento del modelo ante diferentes aspectos simulando posibles resultados obtenidos mediante TIMS. En esta etapa buscamos averiguar cómo afectan a la precisión y exactitud de las medidas, dos parámetros críticos en ID-MS: la relación muestra a trazador y la

composición isotópica del trazador respecto de la composición isotópica de la muestra. El primer parámetro es un parámetro cuantitativo que nos permitirá determinar la proporción de muestra a trazador que deberá existir en la mezcla a analizar para que los resultados sean de la mayor precisión posible. El segundo parámetro es un parámetro cualitativo que nos permitirá evaluar la posibilidad de empleo de una composición isotópica dada, como trazador y su efecto en la precisión y exactitud de las mediciones.

Como analito ejemplo se utilizó el uranio, ya que es el analito que se desea cuantificar con alta precisión, el de mayor importancia y el del cual se pueden conseguir muestras de diversas composiciones isotópicas bien diferentes entre sí. En todos los casos simulados se excluyó al isótopo 236 debido a su baja abundancia en todas las muestras y en los trazadores, lo cual produce una dificultad en la medición precisa por TE como se muestra en el capítulo anterior.

### **3.3.1.- Simulación monte carlo de la relación Uranio de la muestra y Uranio del trazador**

Para este experimento de simulación se planteó un escenario donde se analiza una muestra de uranio natural típica y se emplea como trazador U-233. Este escenario se muestra en la figura 15 donde se observan los patrones isotópicos de la muestra y el trazador respectivamente, que se utilizaron para realizar las mezclas simuladas.

Se simularon 200 mezclas entre relaciones que van desde 100 veces más trazador que muestra hasta 100 veces más muestra que trazador, o lo que es lo mismo, una relación de Uranio total de la muestra a Uranio total del trazador entre 0,01 y 100. A todas las mezclas se le adiciona ruido independiente e idénticamente distribuido (i.i.d) de acuerdo a los valores observados en TIMS.

Estas mezclas se resolvieron utilizando el modelo de IDMS multidimensional y los resultados se muestran en la figura 15. En la parte derecha de esta figura puede observarse la diferencia porcentual que se encontró entre el resultado obtenido y el valor simulado para las distintas mezclas virtuales y las barras de error que corresponden a la incertidumbre asociada al resultado calculado. A la izquierda se observa el valor de incertidumbre obtenido para las diferentes mezclas simuladas. Puede observarse en esta figura que la zona óptima de relaciones entre muestra y trazador se encuentra cuando el uranio proveniente del trazador se agrega en igual cantidad que el uranio proveniente de la muestra. para ambos lados de este punto se incrementa la incertidumbre y empeora la exactitud. Sin embargo, puede encontrarse una zona óptima de precisión y exactitud para relaciones que se encuentran entre 0.01 y 10.

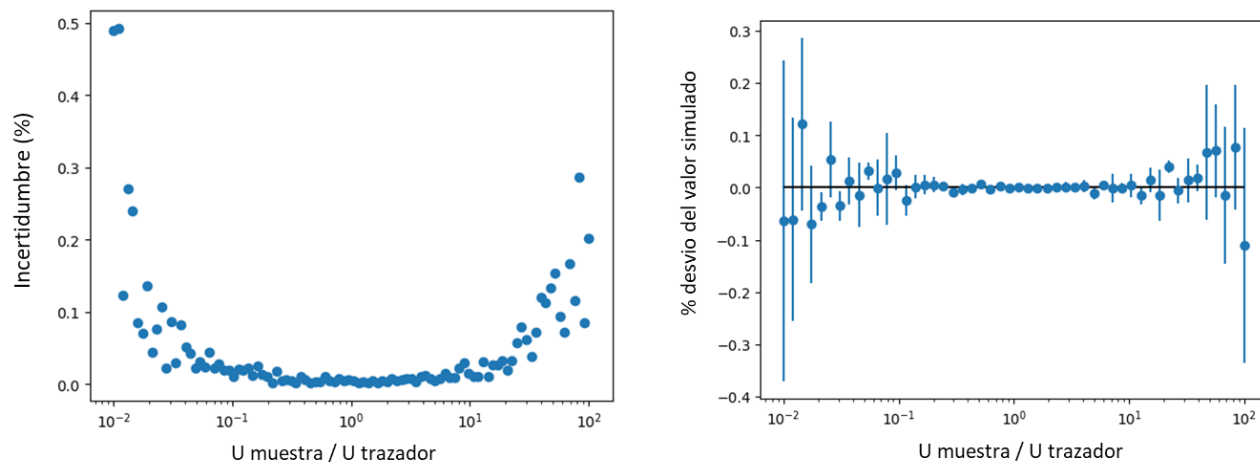


Figura 15.- Derecha: puede observarse la diferencia porcentual que se encontró entre el resultado obtenido y el valor simulado y la barras de error corresponden a la incertidumbre asociada al resultado. Izquierda: se observa el valor de incertidumbre obtenido para las diferentes mezclas simuladas.

### 3.3.2.- Simulación monte carlo de la composición isotópica de Uranio del trazador

Si analizamos el procedimiento matemático para la resolución de un sistema de ID-MS multidimensional notamos que para resolver con la mayor exactitud el sistema de ecuaciones debemos pedir que el vector de abundancias del trazador sea linealmente independiente del vector de abundancias de la muestra. Es por esto que se suele utilizar como trazador el isótopo U-233 ya que esta señal no se encuentra presente en las muestras naturales. Sin embargo, este compuesto es caro y difícil de conseguir en alta pureza. De manera que, debido a las ventajas que da este modelo multidimensional, es de interés comprobar qué trazadores podrían servir en esta tarea.

Para esto, se simularon 200 patrones isotópicos posibles que van desde el U-233 puro hasta uranio natural pasando por uranio al 90%*m/m* de enriquecimiento en 235 (U90), uranio 50%*m/m* de enriquecimiento (U50), uranio al 20%*m/m* de enriquecimiento (U20), y uranio al 1%*m/m* de enriquecimiento (U1). Todas las mezclas en relación uno a uno con el trazador y se le adiciono ruido i.i.d de acuerdo a los valores observados en TIMS. Como medida de semejanza entre el patrón isotópico del trazador y la muestra se utilizó el coeficiente de correlación que se calcula como se muestra en la ecuación 11.

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad [11]$$

Donde  $r_{xy}$  es el coeficiente de correlación entre los vectores  $x$  e  $y$ .  $x_i$  e  $y_i$  son los valores de las abundancias isotópicas correspondientes a cada uno de los vectores que se desean comparar.  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  son los valores del promedio de las abundancias de los vectores  $x$  e  $y$ .

En la figura 16 se muestran los patrones isotópicos del trazador (en naranja) y el patrón isotópico de la muestra a cuantificar que en este caso sería uranio natural con una abundancia del isótopo  $^{235}$  de 0,711% $m/m$  y su correspondiente coeficiente de correlación. Se puede apreciar la semejanza que tiene la composición isotópica del trazador a la muestra.

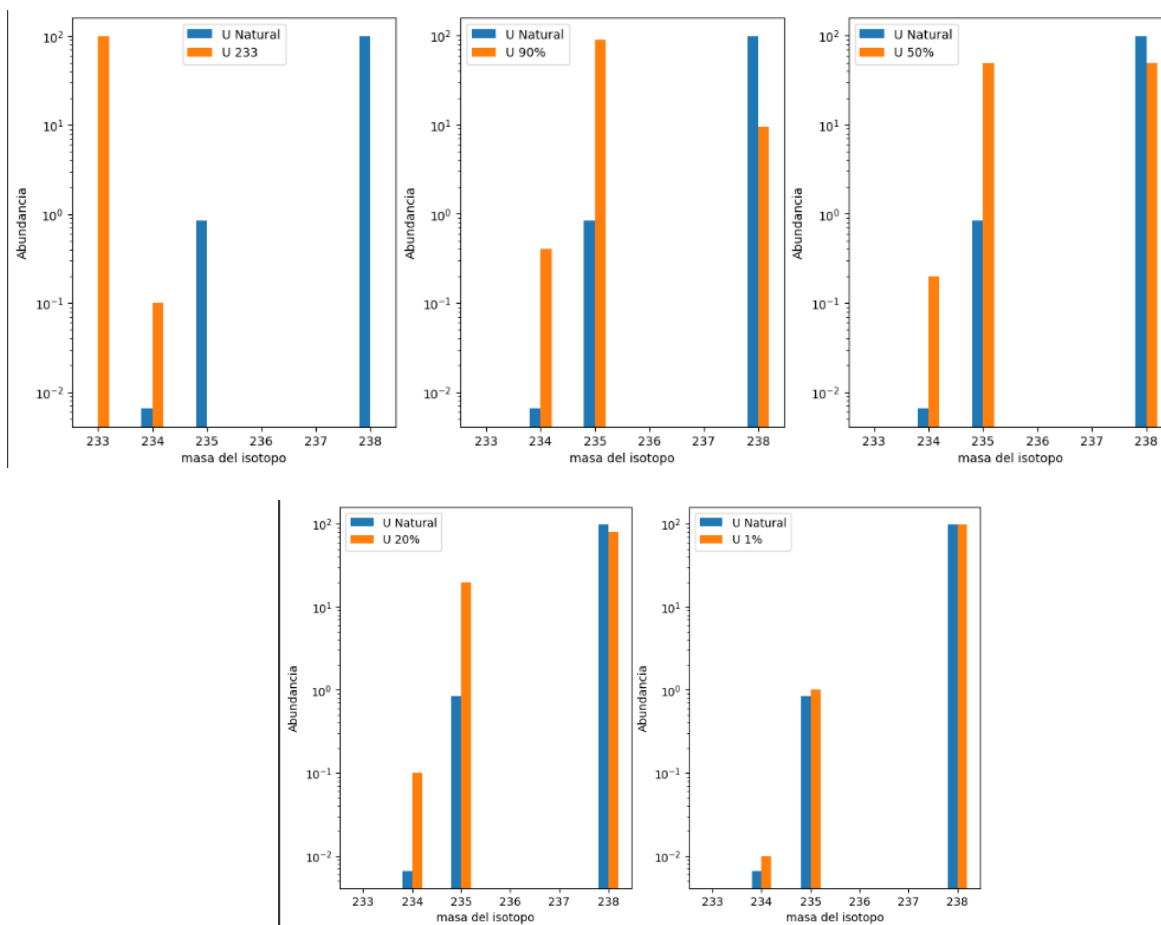


Figura 16.- Patrones isotópicos del trazador (en naranja) y el patrón isotópico de la muestra a cuantificar que en este caso sería uranio natural con una abundancia del isótopo 235 de 0,711m/m y su correspondiente coeficiente de correlación.

En la figura 17 a la derecha puede observarse la diferencia porcentual entre el valor de concentración simulado para cada composición isotópica del trazador teórico y en el eje x, el parámetro coeficiente de correlación entre muestra y trazador. Las barras violetas muestran la posición de algunos de los patrones isotópicos reales considerados para ser usados como trazadores. Puede observarse que, analizando una muestra hipotética de uranio natural, la exactitud y la precisión se mantienen constantes hasta un coeficiente de correlación de aproximadamente 0,7 y que no existirían ventajas analíticas empleando un trazador de U-233 sobre uno de U al 90% m/m o U al 50% m/m. Sin embargo, ya acercándose a la zona más cerca de coeficientes de correlación cercanos a uno (donde caen el U20% y U1%) la precisión y la exactitud se empobrecen impidiendo la adecuada determinación.

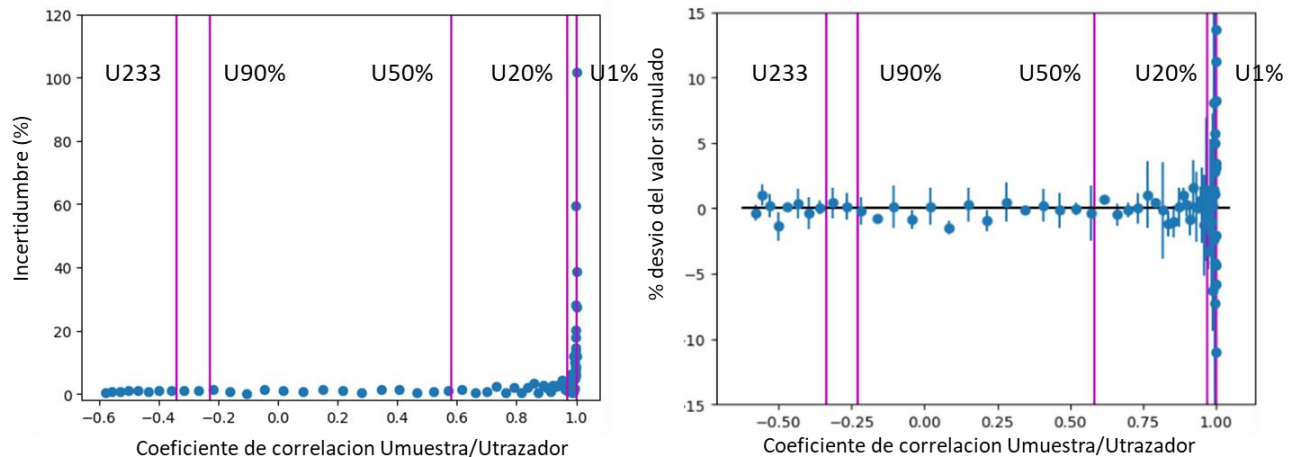


Figura 17.- Derecha: puede observarse la diferencia porcentual que se encontró entre el resultado obtenido y el valor simulado y la barras de error corresponden a la incertidumbre asociada al resultado.

Izquierda: se observa el valor de incertidumbre obtenido para las diferentes mezclas simuladas. Las barras violetas muestran la posición de algunos de los patrones isotópicos reales (U233, Ual 90, 50, 20 y 1 %m/m).

### 3.3.3.- Simulación monte carlo de la precisión global del modelo

Con el objetivo de generalizar los resultados encontrados a distintas composiciones isotópicas de posibles muestras, en esta última etapa de experimentos de simulación, se simularon cien millones de muestras aleatorias de diferentes isotopías (posibles) y cien millones de isotopías de trazadores aleatorios (posibles) y se simularon los espectros de masas de las mezclas aleatorias (entre 100 a 1 y 0.01 a 1) a los que se le adicionaron ruido i.i.d según lo observado previamente en experimentos de TIMS. Luego, se resolvieron estos cien millones de sistemas mediante el modelo de ID-MS multidimensional y se analizó la exactitud y la precisión de los resultados obtenidos.

En la figura 18 se muestra el valor de incertidumbre (%) obtenido para diferentes coeficientes de correlación y relación muestra a trazador. Puede observarse que existe una zona óptima de trabajo (zona azul) donde la relación de uranio a trazador varía de 1 a 1 hasta 10 a 1. Esto habla del margen de tolerancia necesario para poder agregar el trazador y obtener buenos resultados ya que en un principio no se conoce, al menos no con mucha precisión, la concentración de uranio. Por otro lado, en cuanto a coeficiente de correlación respecta, puede

alcanzarse un coeficiente de correlación cercano a 0,7 o menor sin pérdida considerable de cifras de mérito analíticas.

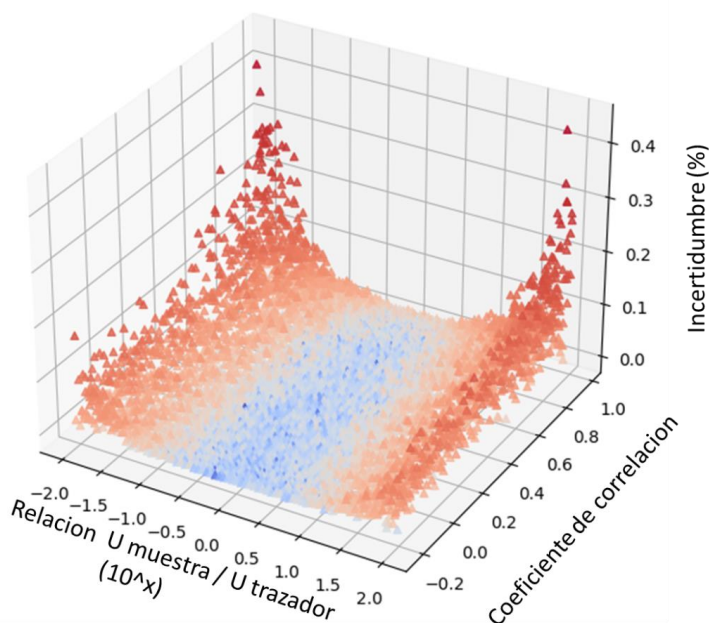


Figura 18.- incertidumbre (%) obtenida para diferentes coeficientes de correlación y relación muestra a trazador. La escala de color está relacionada con la precisión de los resultados, el color azul en los puntos simulados se relaciona a una alta exactitud y precisión mientras que los puntos rojos a una peor precisión y exactitud.

### 3.4.- Mediciones reales

#### 3.4.1.-Procedimiento preparación de muestra

En el caso de que la muestra se trate de una pastilla, se quiebra la pastilla en un recipiente adecuado y controlado y se utilizan sus fragmentos más pequeños. Se pesan la muestra y el trazador de manera independiente (entre 0,2 y 0,5 g), se colocan en vaso de teflón. Se colocan dos fracciones de muestra en vasos inertes de teflón y se agrega aproximadamente 15 mL de ácido nítrico 16M a cada uno. Se coloca el vaso tapado con un vidrio de reloj del mismo material sobre una plancha calefactora y se calienta a temperatura moderada (70 - 80°C) hasta disolución total del polvo. Una vez alcanzada la disgregación total se trasvasa el líquido cuantitativamente a un matraz apropiado para alcanzar una concentración de 5000 ng mL<sup>-1</sup>.

Se pesan sobre un vaso de teflón 0,5 mL aproximadamente del trazador y 0,5 mL de la muestra y se calientan en plancha calefactora suavemente hasta sequedad. Luego se retoman con 1mL de ácido nítrico 1M, y se deposita 1ul de esta solución por triplicado en tres filamentos de renio desgastados y se realiza una rampa de temperatura sobre un potencióstato para asegurar la adherencia del depósito: 0.5 A hasta secado de la muestra, 1,5 A por 1 minuto, 2,2 A por 10 segundos. Luego, se arma el sistema de evaporación-ionización colocando un filamento de renio limpio a 1 mm de distancia del filamento de evaporación en el carrousel del instrumento. El diagrama del procedimiento puede observarse en la figura 19.

Se utiliza el instrumento de TIMS marca Thermo Scientific, modelo Triton Plus. Los filamentos son previamente desgastados en vacío a una corriente de 4,5 A durante 20 minutos. La metodología de medición de patrones isotópicos para ID-MS es la de evaporación total explicada en el capítulo anterior.

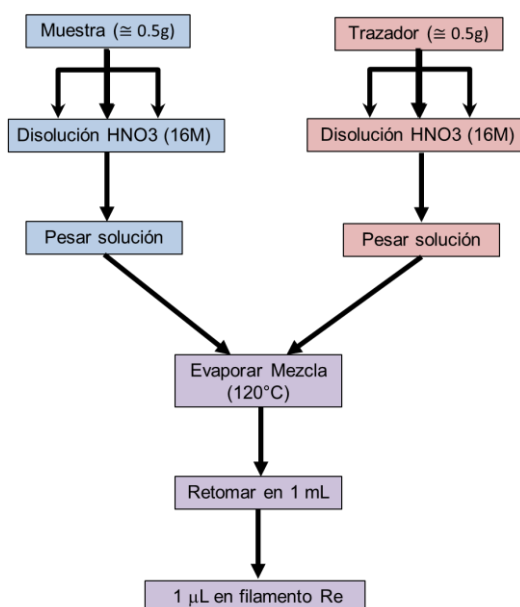


Figura 19.- esquema de preparación de muestra para análisis por ID-MS

### 3.4.2.- Resultados determinación de uranio por ID-MS

Para comprobar experimentalmente las cifras de mérito de precisión y exactitud de la metodología de ID-MS, se determinó uranio en materiales de referencia de uranio. Para calcular la concentración de trazador, se realizó la metodología de ID-MS indirecto utilizando como material calibrante el material CRM-129A. Los resultados de concentración de uranio

obtenidos por se expresan en la tabla 2. El material CRM 129A es un polvo de uranio de isotopía natural, el CRM 125A es una pellet de uranio de 4%*m/m* de enriquecimiento, y los materiales NBL 2019 y 2022 son materiales cercanos al 4%*m/m* utilizados por el New Brunswick Laboratory (MBL) para rondas de ensayos interlaboratorio que fueron analizados por los laboratorios de referencia metrológica a nivel mundial seleccionados por la IAEA.

En esta tabla puede observarse el grado de concordancia entre los valores certificados y los obtenidos mediante ID-MS. No solo con el U-233 se observa una gran precisión y exactitud, sino que, como habíamos esperado por los resultados de las simulaciones, con uranio al 90% de enriquecimiento y al 20% de enriquecimiento se obtienen valores igualmente buenos.

Tabla 2.- Concentración de uranio en los materiales de referencia certificados y los resultados obtenidos por ID-MS utilizando como trazador U-233, uranio al 90%*m/m* (U90), uranio al 20%*m/m* (U20). con sus respectivos intervalos al 95% de confianza (factor de cobertura  $k=2$ ). Se encuentran expresados en gU/100 g de combustible

|                 | Valor de referencia | U233           | U90            | U20            |
|-----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>CRM 129A</b> | 84,770 ± 0,009      | 84,768 ± 0,019 | 84,773 ± 0,015 | 84,767 ± 0,015 |
| <b>CRM 125A</b> | 88,129 ± 0,014      | 88,126 ± 0,019 | 88,125 ± 0,010 | 88,127 ± 0,014 |
| <b>NBL 2022</b> | 83,985 ± 0,019      | 83,988 ± 0,012 | 83,986 ± 0,017 | 83,983 ± 0,018 |
| <b>NBL 2019</b> | 88,077 ± 0,016      | 88,071 ± 0,011 | 88,081 ± 0,016 | 88,083 ± 0,018 |

Para representar de una manera más visual estos resultados se puede graficar el porcentaje de dispersión del valor obtenido por cada una de estas metodologías analíticas respecto del valor certificado en el material de referencia. Esta información se muestra en la figura 20 donde la línea horizontal negra corresponde al valor de referencia (desvío porcentual igual a cero), las líneas amarillas indican el intervalo de confianza, los puntos y barras de error azules corresponden a los intervalos de confianza obtenidos con el trazador de U-233, los puntos y barras naranja a los intervalos de confianza obtenidos mediante el trazador de uranio al 90%, y las barras verdes con trazador de uranio al 20%. Siempre trabajando con intervalos de confianza al 95% (factor de cobertura de  $k=2$ ).

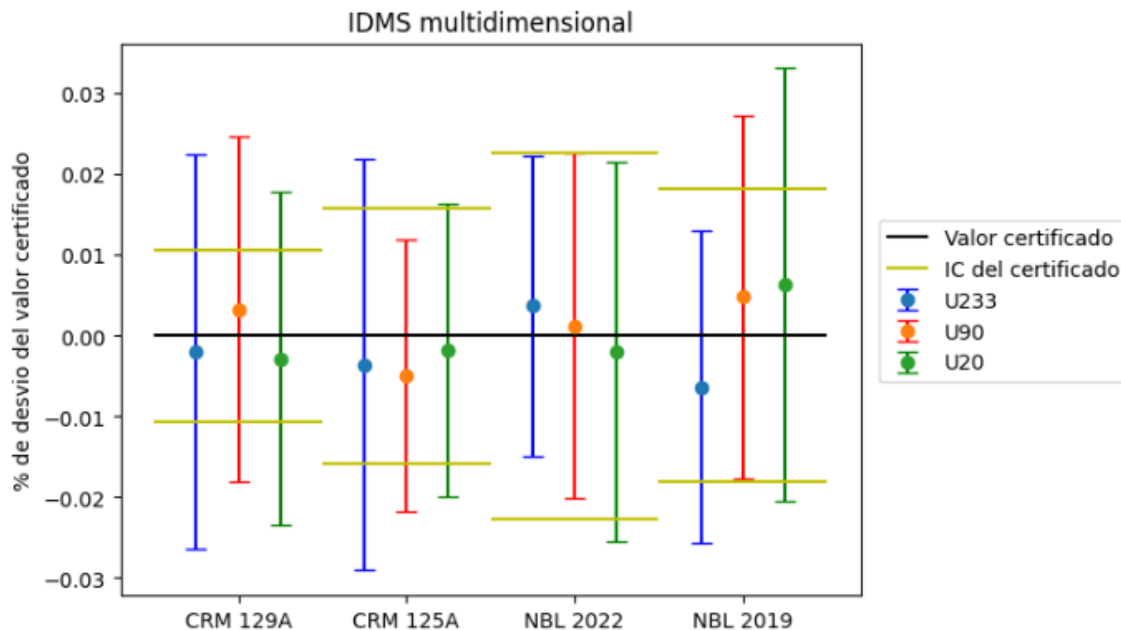


Figura 20.- Porcentaje de dispersión del valor obtenido por cada metodología respecto del valor certificado en el material de referencia. la línea horizontal negra corresponde al valor de referencia (desvío porcentual igual a cero), las líneas amarillas indican el intervalo de confianza, los puntos y barras de error azules corresponden a los intervalos de confianza obtenidos con el trazador de U-233, los puntos y barras naranjas a los intervalos de confianza obtenidos mediante el trazador de uranio al 90%, y las barras verdes con trazador de uranio al 20%. Intervalos de confianza al 95% (factor de cobertura  $k=2$ ).

Puede observarse en esta figura el alto grado de correspondencia que existe entre las mediciones realizadas por ID-MS con los valores de los materiales de referencia certificados. Esto habla de la exactitud del método de dilución isotópica cuando el error típico se encuentra debajo del 0.01 % de diferencia. Tampoco se encontraron diferencias estadísticas significativas trabajando con los diferentes trazadores ensayados. Inclusive utilizando el trazador del 20% de enriquecimiento, que en las estimaciones de las simulaciones presenta un incremento de la incertidumbre, no se observó en la práctica una diferencia significativa con el resto de los trazadores. Esto nos permite extender la aplicabilidad de la metodología para poder utilizar trazadores más baratos, estables y fáciles de conseguir por el laboratorio.

### 3.4.2.- Resultados determinación de gadolinio por ID-MS

Las muestras de mezclas de gadolinio y uranio fueron preparadas por la planta de fabricación de polvo de uranio (PFPU) como parte del desarrollo de combustibles para el

reactor CAREM. El gadolinio se agrega al uranio para ser utilizado como veneno quemable y así controlar la reactividad del reactor en ciertas posiciones críticas del núcleo del mismo.

Las muestras fueron preparadas con óxido de gadolinio mezclado con óxidos de uranio, y luego sinterizados en pellets. de acuerdo a los estudios de pureza de los materiales utilizados y cálculos estequiométricos la composición teórica de óxido de gadolinio (expresado como  $Gd_2O_3$ ) debería ser 7,375 g por cada 100 g de muestra.

Para este analito no se contaba con material de referencia certificado, pero si se tenía una droga de óxido de gadolinio de alta pureza que fue usada como patrón primario. Por otro lado, se consiguió un estándar de isotopía distinta a la natural enriquecida en el isótopo 157 (ver figura 8) que fue utilizado como trazador y que posee un alto grado de solapamiento con las señales de la muestra. El proceso de digestión de la muestra y preparación fue igual al utilizado para la muestra de combustible de uranio explicado en la sección 3.4.1.

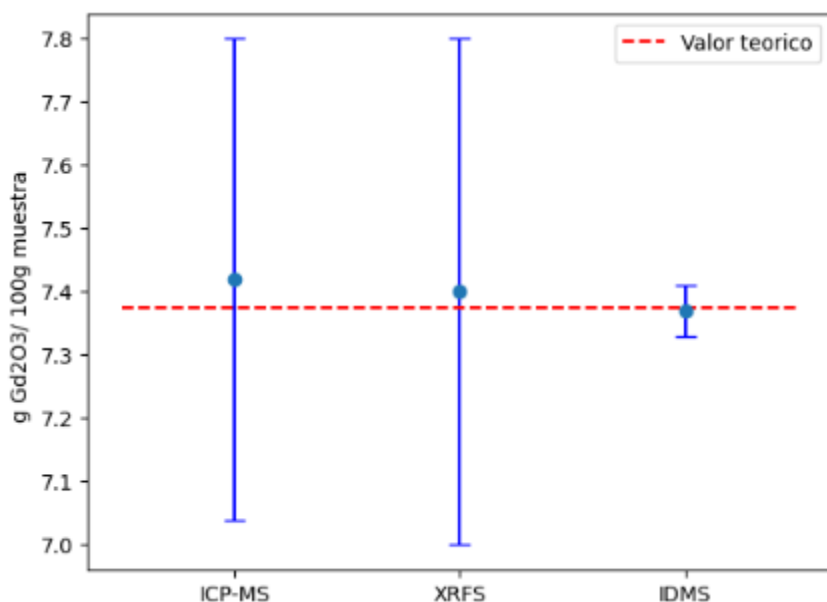


Figura 21.- Resultados obtenidos para la determinación de gadolinio por tres métodos analíticos. La línea roja marca el valor teórico de concentración según cálculos estequiométricos.

En la figura 21 puede observarse los resultados de las tres metodologías analíticas utilizadas para la determinación de gadolinio en uranio. Puede verse que la media de las diferentes metodologías es consistente con el resultado teórico obtenido por estequiometría. Sin embargo, el grado de precisión obtenido por IDMS es aproximadamente un orden de magnitud mejor que las obtenidas por ICP-MS y TXRF. Es esta la razón de su empleo en los análisis de control de calidad nuclear.

## **Capítulo 4: Determinación de impurezas metálicas (ICP-MS/TXRF)**

### **4.1.-Materiales y métodos**

#### **4.1.1.-Preparación de muestra y equipamiento**

La pastilla o polvo se pesa y es calentada a reflujo hasta su digestión total en HNO<sub>3</sub> (1:2). Luego, es calentada hasta sequedad donde se retoma en el menor volumen necesario (5-10 mL) de HNO<sub>3</sub> 5,5M. Esta solución es sembrada en la columna cromatográfica.

Se realizaron las mediciones de los eluidos utilizando un ICP-MS marca Perkin Elmer modelo NexION 300X, y un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) marca Bruker modelo Picofox S2.

Para la evaluar la precisión y la exactitud de la metodología analítica se empleó un material de referencia certificado de polvo de uranio CRM 124-2 cuyas concentraciones certificadas en elementos traza se encuentran en la tabla 3.

#### **4.1.2.-Separación cromatográfica**

El uranio se separa del resto de los componentes metálicos mediante cromatografía de extracción utilizando tributilfosfato (TBP) purificado soportado sobre partículas de trifluoromonocloroetileno (Kel-F es la marca comercial) como fase estacionaria.

La muestra digerida se siembra en la columna de TBP y se eluye utilizando HNO<sub>3</sub> 5,5 M como fase móvil. De esta manera el Uranio queda retenido y las trazas metálicas circulan a través de la columna. Se eluye con dos fracciones de 50mL que se recogen separadamente.

Por último se eluye el Uranio utilizando HNO<sub>3</sub> 0,2M. Una vez eluido el uranio se vuelve a activar la columna con HNO<sub>3</sub> 5,5M.

### **4.2.-Resultados**

Luego de la elución de las dos fracciones obtenidas con HNO<sub>3</sub> 5,5 M como fase móvil, se realizaron las determinaciones de ambas fracciones y un blanco de HNO<sub>3</sub> 5,5 (utilizado para acondicionar la columna previamente al pasaje de la muestra) por ICP-MS y TXRF. Los blancos quedaron por debajo del límite de detección en todos los analitos. Esto da indicios de la calidad de los reactivos utilizados para la separación. Tener un blanco libre de contaminación permite disminuir los límites de detección alcanzables por la metodología analítica al mismo tiempo que aumenta la precisión de las determinaciones ya que no es necesario realizar ninguna operación de sustracción del blanco.

Por otro lado, en la segunda fracción de 50mL recogida también se encontraron valores con diferencias estadísticas indistinguibles del blanco operativo para los analitos analizados en este trabajo. Esto nos permite deducir que las impurezas metálicas se recogen principalmente en la primera fracción de la elución simplificando el análisis.

Los valores de referencia certificados en el material CRM 124-2 y los resultados de las mediciones se encuentran en la tabla 3 Los valores y sus respectivos intervalos al 95% de confianza (utilizando un factor de cobertura  $k=2$ ) se encuentran en la tabla expresados en  $\mu\text{g/g}$  de combustible.

Tabla 3- valores de referencia certificados en el material CRM 124-2 y los resultados de las mediciones por ICP-MS y TXRF con sus respectivos intervalos al 95% de confianza (utilizando un factor de cobertura  $k=2$ ) se encuentran expresados en  $\mu\text{g/g}$  de combustible.

| Analito   | Valores de referencia ( $\mu\text{g/g}$ ) |       |      | ICP_MS ( $\mu\text{g/g}$ ) |       |      | TXRF ( $\mu\text{g/g}$ ) |       |     |
|-----------|-------------------------------------------|-------|------|----------------------------|-------|------|--------------------------|-------|-----|
| <b>B</b>  | 2,6                                       | $\pm$ | 0,56 | 2,1                        | $\pm$ | 0,3  | ND                       |       |     |
| <b>Cd</b> | 2,7                                       | $\pm$ | 0,35 | 2,3                        | $\pm$ | 0,2  | ND                       |       |     |
| <b>Cr</b> | 52                                        | $\pm$ | 6,5  | 53                         | $\pm$ | 4,1  | 56                       | $\pm$ | 3,5 |
| <b>Cu</b> | 25                                        | $\pm$ | 5,2  | 24                         | $\pm$ | 2,0  | 25                       | $\pm$ | 1,5 |
| <b>Pb</b> | 26                                        | $\pm$ | 7,3  | 27                         | $\pm$ | 2,1  | 29                       | $\pm$ | 1,5 |
| <b>Mn</b> | 26                                        | $\pm$ | 2,4  | 25                         | $\pm$ | 1,9  | 27                       | $\pm$ | 1,5 |
| <b>Mo</b> | 50                                        | $\pm$ | 4,2  | 47                         | $\pm$ | 2,5  | ND                       |       |     |
| <b>Ni</b> | 102                                       | $\pm$ | 7,2  | 103                        | $\pm$ | 8,9  | 112                      | $\pm$ | 6,5 |
| <b>V</b>  | 25                                        | $\pm$ | 2,8  | 23                         | $\pm$ | 1,3  | 22,1                     | $\pm$ | 1,5 |
| <b>Zn</b> | 102                                       | $\pm$ | 13   | 111                        | $\pm$ | 11,1 | 119                      | $\pm$ | 7,0 |

Para representar de una manera más visual estos resultados se puede graficar el porcentaje de dispersión del valor obtenido por cada una de estas metodologías analíticas respecto del valor certificado en el material de referencia. Esta información se muestra en la figura 22 donde la línea horizontal negra corresponde al valor de referencia (desvío porcentual igual a cero), las líneas amarillas indican el intervalo de confianza, los puntos y barras de error azules corresponden a los intervalos de confianza obtenidos en ICP-MS, y los puntos y barras naranja a los intervalos de confianza obtenidos mediante TXRF. Siempre trabajando con intervalos de confianza al 95% (con un factor de cobertura de  $k=2$ ).

Puede observarse que algunos de los analitos de interés no han podido determinarse con precisión por TXRF. El Mo no pudo ser determinado ya que es el material constituyente de la fuente de rayos x y su señal en la muestra se ve interferida por la radiación de la propia fuente. En el caso del B y Cd, su sensibilidad es menor y se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica.

A pesar de esto, se puede observar un alto grado de concordancia entre los valores obtenidos por ICP-MS y TXRF, con precisión y exactitud semejantes.

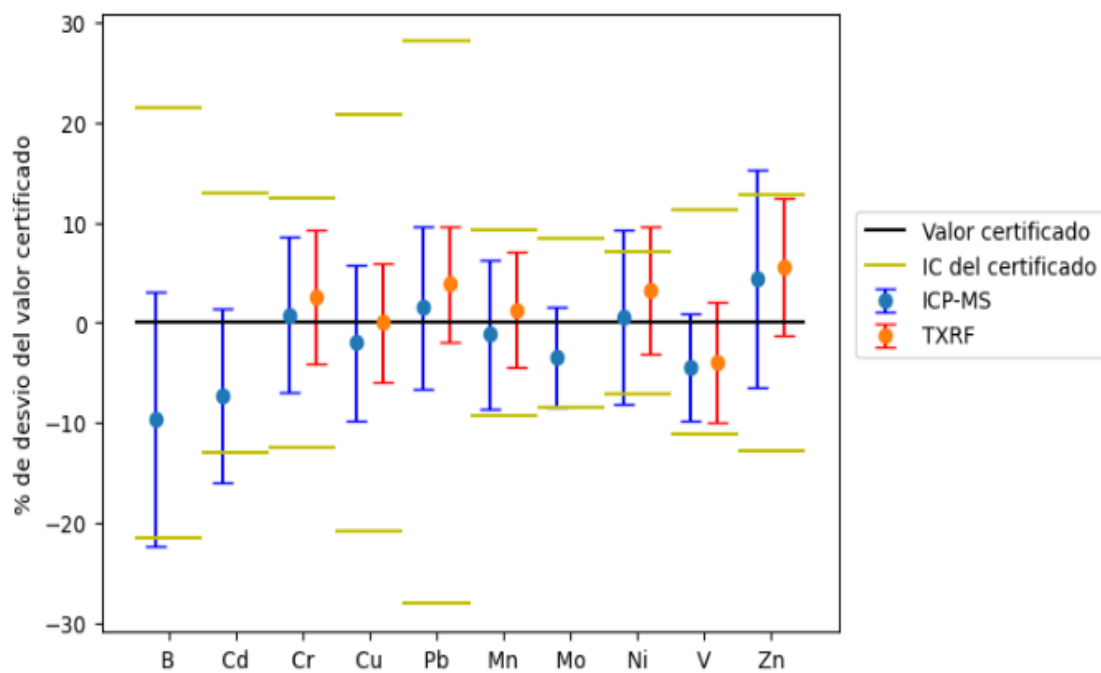


Figura 22.- Porcentaje de dispersión del valor obtenido para cada impureza respecto del valor certificado en el material de referencia. la línea horizontal negra corresponde al valor de referencia (desvío porcentual igual a cero), las líneas amarillas indican el intervalo de confianza, los puntos y barras de error azules corresponden a los intervalos de confianza obtenidos por ICP-MS, los puntos y barras naranjas a los intervalos de confianza obtenidos por TXRF. Intervalos de confianza al 95% (factor de cobertura  $k=2$ )

## 5.- Conclusiones

Respecto de la determinación de composiciones isotópicas se puede concluir que tanto TE como MTE resultaron excelentes en cuanto a precisión y exactitud de los resultados obtenidos para isótopos mayoritarios (U-238 y U-235). Sin embargo, MTE mostró ser un método robusto para cuantificar con precisión y exactitud elevadas todos los isótopos del uranio. Los isótopos 238 y 235 representan el mayor interés en cuanto a controles de calidad del material nuclear y para ellos la metodología de TE mostró ser igual de competitiva que MTE. El isótopo 234, si bien TE presenta una incertidumbre más elevada, cumple con los requerimientos de la industria nuclear. El U-236 es el más problemático y para su análisis más preciso si se requeriría de MTE. No obstante, como el U-236 proviene de uranio que fue reprocesado, para la industria nuclear argentina que no utiliza uranio reprocesado, este análisis no es de suma criticidad en el control de calidad de la producción de combustibles. Además, la metodología de MTE es más larga y laboriosa. Esto incrementa los tiempos de análisis disminuyendo la cantidad de muestras diarias que se pueden informar. Por todo esto se concluye que, la metodología de TE es la que más se ajusta a los propósitos de los controles de calidad del combustible nuclear. Sin embargo, para muestras provenientes de salvaguardias o de forense nuclear lo más apropiado sería utilizar MTE.

La metodología ID-MS multivariable desarrollada en el capítulo 3 mostró una alta precisión y exactitud en todos los casos estudiados. No solo esto, sino que las cifras de mérito observadas con el uso de los tres trazadores ensayados mostraron ser comparables. A partir de estos resultados se puede concluir que no es necesario emplear trazadores de U-233 que son más caros que los trazadores de uranio enriquecido.

Por último, se demostró la capacidad de la columna de TBP de aislar las trazas metálicas del combustible nuclear, separándolas del uranio mayoritario de la muestra, dejándolas en condiciones óptimas para ser analizadas por otras técnicas analíticas. La metodología analítica de ICP-MS es la técnica de referencia en lo que respecta al análisis de trazas en el combustible nuclear mostrando una alta performance en la determinación. Por otro lado, TXRF es una metodología analítica mucho más barata, rápida y sencilla que mostró una performance comparable a ICP-MS con excepción de unos pocos analitos que no han podido ser determinados.

## 6.- Referencias bibliográficas

1. Jürgen H Gross, "Mass Spectrometry: A Textbook" , SpringerLink 2017
2. Edmond de Hoffmann, Mass Spectrometry: Principles and Applications, Wiley 2012
3. Akio Makishima "Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS): Silicate Digestion, Separation, and Measurement" Wiley 2016
4. Clemens Walther, Klaus Wendt "Chapter 8 - Radioisotope mass spectrometry" Handbook of Radioactivity Analysis (Fourth Edition) 2020, Pages 861-898
5. Mathew, K. J., O'Connor, G., Hasozbek, A., & Kraiem, M. (2013). Total evaporation method for uranium isotope-amount ratio measurements. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 28(6), 866-876.
6. Fukami, Y., Tobita, M., Yokoyama, T., Usui, T., & Moriwaki, R. (2017). Precise isotope analysis of sub-nanogram lead by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) coupled with a 204 Pb–207 Pb double spike method. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 32(4), 848-857.
7. Mathew, K. J., O'Connor, G., Hasozbek, A., & Kraiem, M. (2013). Total evaporation method for uranium isotope-amount ratio measurements. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 28(6), 866-876.
8. Wegener, M. R., Mathew, K. J., & Hasozbek, A. (2013). The direct total evaporation (DTE) method for TIMS analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 296, 441-445.
9. Aggarwal, S. K., Saxena, M. K., Shah, P. M., Kumar, S., Jairaman, U., & Jain, H. C. (1994). Studies on the evaporation and ionisation behaviour of uranium and plutonium in thermal ionisation mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 139, 111-126.

10. Richter, S., Kühn, H., Aregbe, Y., Hedberg, M., Horta-Domenech, J., Mayer, K., ... & Mathew, K. (2011). Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3), 550-564.
11. Trinquier, A., & Komander, P. (2016). Precise and accurate uranium isotope analysis by modified total evaporation using 10 13 ohm current amplifiers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307, 1927-1932.
12. Bickel, M. (1997). The Davies-Gray titration for the assay of uranium in nuclear materials: a performance study. *Journal of nuclear materials*, 246(1), 30-36.
13. Hasozbek, A., Mathew, K. J., Orłowicz, G., Hui, N., Srinivasan, B., Soriano, M., & Narayanan, U. (2013). Uranium isotope dilution mass spectrometry using NBL certified reference materials as spikes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296, 447-451.
14. De Bièvre P, Peiser HS (1997) Basic equations and uncertainties in isotope-dilution mass spectrometry for traceability to SI of values obtained by this primary method. *J Anal Chem* V 359:523–525
15. BIPM (2008) Joint committee for guides in metrology, Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100
16. 3. Bürger S, Essex RM, Mathew KJ, Richter S, Thomas RB (2010) Implementation of guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) to multi-collector TIMS uranium isotope ratio metrology. *Int J Mass Spectrom* 294(2–3):65–76
17. IAEA, R. "Characteristics and use of urania-gadolinia fuels." *Characteristics and Use of Urania-Gadolinia Fuels* (1995).
19. Konings, R. J. M., Allen, T. R., & Stoller, R. E. (2012). Material properties/oxide fuels for light water reactors and fast neutron reactors. (*No Title*).

20. K. Hesketh, in *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012
21. Aggarwal, S. K. (2016). Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology—a review. *Analytical methods*, 8(5), 942-957.
- 22.. Bürger, S., Vogl, J., Kloetzli, U., Nunes, L., & Lavelle, M. (2014). Thermal ionisation mass spectrometry.
23. de Souza, A. L., Cotrim, M. E. B., & Pires, M. A. F. (2013). An overview of spectrometric techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade. *Microchemical Journal*, 106, 194-201.
24. Misra, N. L., Mudher, K. S., Adya, V. C., Rajeswari, B., & Venugopal, V. (2005). Determination of trace elements in uranium oxide by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(6), 834-840.
25. Dams, W., Bauer, E., Baumann, S., & Krause, R. (1988). New methods for the determination of impurities in (Pu, U) O<sub>2</sub> fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 153, 108-112.
26. Schmeling, M. (2019). Total reflection X-ray fluorescence. *Physical Sciences Reviews*, 4(7), 20170161.
27. Klockenkämper, R., & Von Bohlen, A. (2014). *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods*. John Wiley & Sons.
28. Prange, A., & Schwenke, H. (1991). Trace element analysis using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Advances in X-ray analysis*, 35(B), 899-923.
29. Quarles Jr, C. D., Manard, B. T., Wylie, E. M., & Xu, N. (2018). Trace elemental analysis of bulk uranium materials using an inline automated sample preparation technique for ICP-OES. *Talanta*, 190, 460-465.
30. Othman, S. H., Elanadouli, B. E., & Helal, A. F. (2003). Recovery of enriched uranium from waste solution obtained from fuel manufacture laboratories.
31. Akçay, H., Kilingç, S. & Karakaş, R. Preparation of a chromatographic solid support on the basis of perlite and separation of uranium on a TBP-loaded perlite column. *J Radioanal Nucl Chem* 230.

*Radioanal Nucl Chem* 230.

32. Quemet, A., Brennetot, R., Chevalier, E., Prian, E., Laridon, A. L., Mariet, C., ... & Goutelard, F. (2012). Analysis of twenty five impurities in uranium matrix by ICP-MS with iron measurement optimized by using reaction collision cell, cold plasma or medium resolution. *Talanta*, 99, 207-212.

33. B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017

34. JCGM (2008). *Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Int. Organ. Stand. Geneva ISBN, 50