

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1983

00.83.06
(03.83.00)

CNEA - NT 9/83
PQ/Q/3

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

INFORME ANUAL 1982

BUENOS AIRES
1983

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA

INFORME ANUAL EJERCICIO 1982

I N D I C E

	pág.
INTRODUCCION	1
JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA	3
1. PERSONAL	3
2. ORGANIZACION FUNCIONAL	4
3. MOVIMIENTO DEL PERSONAL	4
4. ACTIVIDADES REALIZADAS	5
COMISION DE AVANCE	6
 1 DIVISION QUIMICA ANALITICA	 7
1. PERSONAL	9
2. SERVICIOS Y DESARROLLO	9
 SECCION ESPECTROMETRIA DE MASAS	 15
1. Personal	15
2. Espectrometría de masas por termoionización	16
3. Espectrometría de masas por chispa de radio- frecuencia pulsada	17
4. Espectrometría de masas por impacto electró- nico	17
5. Reparación, mantenimiento y desarrollo de equipos electrónicos	18
6. Otras actividades	19
7. Publicaciones, informes, etc.	19
 SECCION ANALISIS GENERALES A	 21
1. Personal	21
2. Instalación y puesta a punto del potenció- grafo Metrhone E-536 (titulador automático)	22
3. Instalación y puesta a punto del espectro- fotómetro "Spectronic 100-Bausch & Lomb"	22

4. Estudio analítico de una muestra de mineral de Sierra Pintada a los efectos de ser utilizada como patrón de comparación	22
5. Puesta a punto de un método para la determinación de ácido DI-(2-etil-hexil) fosfórico (DEHPA) utilizado como extractante de uranio	23
6. Adaptación del método volumétrico de Davies y Gray a la determinación de uranio en muestras orgánicas conteniendo kerosene	24
7. Puesta a punto de un procedimiento para la determinación del factor de saturación de fosfato de tributilo (TBP) en soluciones nítricas	24
8. Puesta a punto de un procedimiento para la determinación de TBP en soluciones conteniendo uranio	24
9. Puesta a punto de un procedimiento para la determinación del contenido de amina en soluciones de procesamiento de planta	24
10. Puesta a punto de un método de análisis de uranio en tejidos animales	25
11. Ataque químico de muestras refractarias	25

12. Servicio analítico	25
12.1. Contrato CNEA-NUCLEBRAS	26
12.2. Contrato tripartito CNEA-COMBUSTION ENGINEERING OF CANADA-EL DORADO NUCLEAR LIMITED	26
12.3. Requerimientos de Proyecto Perú	26
12.4. Requerimientos de Proyecto ECBE	26
13. Otras actividades	26
SECCION ANALISIS GENERALES B	27
1. Personal	27
2. Determinación potenciométrica de dureza total en aguas	28
3. Determinación de nitrato en concentrados de uranio por medio de electrodo específico	28
4. Puesta a punto del método de extracción y de- terminación potenciométrica de nitrato de ve- getales	28
5. Determinación espectrométrica de uranio con 2-(2-tiazolilazo)-5-dietilaminofenol (TAAP), previamente extraído con TBP-éter de petróleo	29
6. Puesta a punto del método de análisis de F_6S (Proyecto TANDAR)	29
7. Puesta a punto del método: análisis completo de licores de sulfhidratos de sodio	29
8. Servicio de análisis	29
9. Otras actividades	30
9.1. Apoyo al Proyecto Agua Pesada	30
9.2. Apoyo al Laboratorio de Química Analítica de la Planta Esponja de Circonio (CAB)	30

9.3. Asistencia a congresos, cursos, etc.	31
10. Publicaciones	31
SECCION ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	32
1. Personal	32
2. Control analítico de la separación circonio hafnio por extracción con solventes. III Estudio de la determinación de circonio en diferentes soluciones de reextracción	33
3. Estudio de la determinación de hafnio en soluciones acuosas y orgánicas provenientes de la separación Zr-Hf con trioctilamina (TOA)	33
3.1. Medio acuoso	33
3.2. Medio orgánico	34
4. Método empírico de corrección de efectos de matriz en muestras líquidas. Determinación cuantitativa de cromo, níquel y molibdeno en aceros	34
5. Estudio de la determinación de niobio en inconel	35
6. Estudio de la determinación de espesores de capas especiales	35
7. Estudios de métodos de determinación cuantitativa de elementos por la técnica de capa delgada. I. Determinación de microcantidades de hafnio en óxido de circonio	36
8. Servicios	36
9. Otras actividades	37
10 Publicaciones	37

SECCION ESPECTROSCOPIA OPTICA	39
1. Personal	39
2. Espectrografía	40
2.1. Determinación de gadolinio en productos purificados de uranio previa separación por precipitación fluorhídrica	40
2.2. Programa de computación FORTRAN, para calibración de emulsiones fotográficas mediante la transformada de Kaiser	40
2.3. Programa FORTRAN para obtención de información cuantitativa a partir de datos microfotométricos de emulsiones gráficas	41
2.4. Determinación espectrográfica de impurezas en magnesio	42
3. Absorción atómica	42
3.1. Determinación de titanio y vanadio en concentrados de uranio por espectrometría de absorción atómica	42
3.2. Determinación de impurezas en dióxido de uranio, por absorción atómica con atomización electrotérmica	43
3.3. Determinación de impurezas en circonio mediante la técnica de inyección de micromuestras	44
3.4. Muestra de referencia para la determinación de impurezas en U_3O_8 grado nuclear	44
3.5. Determinación de sodio en circonio y Zircaloy-4	45
3.6. Determinación directa de microcomponentes metálicos en aguas fluviales	46

4. Servicio analítico	46
5. Otras actividades	47
5.1. Instalación de un espectrómetro de plasma	47
5.2. Asesoramiento al Proyecto FAE	48
5.3. Colaboración con el Departamento de Materiales de la Gerencia de Desarrollo	48
6. Cursos, congresos, etc.	48
7. Publicaciones, informes y presentaciones a congresos	49
SECCION ELECTROQUIMICA	50
1. Personal	50
2. Determinación de constantes de equilibrio de complejos de ligandos mixtos	51
3. Comportamiento de polielectrolitos sobre superficies cargadas	51
4. Electrodeposición de películas de óxido metálico	52
5. Procesamiento de datos	52
6. Otras tareas de cálculo	53
7. Desarrollo de un método polarográfico para la determinación de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Fe^{3+}	53
8. Servicios analíticos	54
9. Cursos, conferencias, congresos, etc.	55
SECCION QUIMICA ANALITICA EN MEDIOS ACTIVOS	57
1. Personal	57
2. Determinación simultánea de uranio, hierro y acidez libre por potenciometría ácido-base	58
3. Diseño, construcción y ensayo de una celda de titulación rotatoria semiautomática	58

4. Análisis de muestras de UO_2 del programa de inter-comparación de laboratorios del OIEA	59
5. Determinación de bajas concentraciones de sulfato por potenciometría de precipitación con un electrodo sensitivo a Pb(II)	60
6. Estudio de coeficientes de distribución de productos de fisión por espectrometría de absorción atómica a partir de una solución sintética	60
7. Ensayo de métodos analíticos para uranio en altas y bajas cantidades en solución simuladas de planta	61
8. Estudio sobre la velocidad de corrosión de aleaciones en presencia de fluoruro	61
9. Ensayo de corrosión de un evaporador en medio sulfúrico	62
10. Determinación de microcantidades de TBP por cromatografía gaseosa	62
11. Determinación de productos de degradación del TBP por cromatografía gaseosa	63
12. Separación de microcantidades de uranio por cromatografía de extracción en columnas capilares	63
13. Determinación de bajas cantidades de hierro por espectrometría de absorción molecular utilizando extracción por solventes	64
14. Determinación del estado de oxidación de uranio en soluciones de proceso por un método espectrométrico "cuasi" en línea	65
15. Determinación espectrofotométrica indirecta de sulfato en soluciones radioactivas	66

16. Interferencias en el análisis isotópico de uranio por espectrometría de masas por termoionización	66
17. Análisis de compuestos de uranio y otras muestras	66
18. Otras actividades	68
19. Publicaciones, informes, etc.	68
19.1. Internas	68
19.2. Externas	69
19.3. Presentadas en Congresos y Reuniones Científicas	69
20. Asistencia a congresos	70
21. Cursos de capacitación	70
21.1. Dictados	70
21.2. Asistidos	71
 METODOS ESTADISTICOS	 72
1. Personal	72
2. Trabajos realizados	73
2.1. Instalación eléctrica equipo plasma inductivo	73
2.2. Asesoramiento a distintos sectores	73
2.3. Colaboración en la realización de trabajos de pro- gramación	73
2.4. Asesoramiento al Laboratorio Espectrometría de Masas en el Desarrollo de un conjunto de progra- mas de cálculo	73
3. Cursos dictados	73
3.1. Introducción a la computación	73
3.2. Técnicas especiales de diagramación	74
4. Informes internos	74
4.1. Error y desviación en las actividades humanas	74
4.2. Representaciones gráficas por computadoras	74

4.3. Computación en Espectrometría de Masas	75
4.4. En preparación	75
5. Publicaciones externas	75
6. Asistencia a reuniones científicas, cursos, exposiciones, congresos, etc.	75
 DIVISION FISICOQUIMICA	 77
1. PERSONAL	79
2. SECCION DESARROLLOS EXPERIMENTALES	80
2.1. Oxidación de sulfuro de hidrógeno	80
2.2. Retención de radioiodo en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos	80
2.3. Estudio de distribución de TBP entre solución de ácido nítrico y solvente	80
2.4. Estudio de métodos para la determinación de tensión superficial como parte de un estudio general sobre formación de espumas	80
2.5. Análisis de hexafluoruro de azufre	81
2.6. Relleno para una columna de destilación de D ₂ O	81
2.7. Determinación de concentración de agua pesada por espectrometría infrarroja	81
2.8. Retención de ⁸⁵ Kr en efluentes gaseosos	82
2.9. Determinación de humedad en sulfuro de hidrógeno a presión	82
 3. SECCION FISICOQUIMICA DE INTERFASES	 83
3.1. LECS (Lazo experimental para circulación de sulfuro de hidrógeno)	82

3.2. Soplador tipo Roots	82
3.3. Otros equipos para circulación de H_2S	83
3.4. Revestimientos para protección	84
3.5. Circuito de líquidos del LECS	84
3.6. Antiespumantes	84
3.7. Comité de Seguridad	85
 4. FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES	 85
4.1. Pasivación de acero al carbono	85
4.2. Protección superficial de acero al carbono durante su almacenamiento	85
4.3. Decapado de superficies de acero al carbono con productos químicos	86
4.4. Medición del flujo de hidrógeno permeado en probetas de acero ASTM A 516 Grado 60	86
4.5. Medición del coeficiente de difusión de hidrógeno en acero ASTM A 516 Grado 60	86
5. OTRAS TAREAS	87
6. PUBLICACIONES, INFORMES, ETC.	87
 ③ DIVISION QUIMICA INORGANICA	 89
1. PERSONAL	91
2. Obtención de magnesio por electrólisis de sales fundidas	92
2. Obtención de circonio por electrólisis de sales fundidas	92
4. Estudios de intercambiadores iónicos inorgánicos	93
5. Preparación de hipofosfito de sodio	93
6. Estudio de reacciones del cloruro de circonilo con tiocianato	93
7. Purificación de Zr por métodos no convencionales	94
8. Actividades en el Centro Atómico Bariloche	94
8.1. Eliminación de fluor en óxido de circonio	94

8.2. Cloración	95
8.3. Reducción por magnesiotermia	95
8.4. Ampliación de la capacidad instalada de la Planta Piloto Esponja de Circonio	95
8.5. Tratamiento superficial de metales	95
8.6. Laboratorio de controles físicos	96
 TALLER DEL VIDRIO	 97
1. PERSONAL	97
2. ACTIVIDADES	98

INTRODUCCION

Siguiendo la práctica iniciada el año anterior el Departamento Química ha preparado este resumen de las tareas ejecutadas por sus distintos grupos de trabajo, con igual propósito de tender a optimizar sus actividades, al facilitar su difusión y evaluación en conjunto.

En esta oportunidad por razones de economía, se extremó al máximo el criterio de síntesis, aún a riesgo de hacer incompleta la información. Se espera sin embargo que los datos que se aportan sean suficientes para dar una idea general de su contenido y suscitar pedidos de aclaración de aquellos interesados en esos temas u otros afines.

Como en el volumen anterior, las actividades se presentan según la organización estructural del Departamento, encabezadas por la lista del personal actuante. No se indican autores o responsables de cada trabajo, los que se mencionan en las citas de publicaciones, quedando toda aclaración necesaria orientada hacia los respectivos Jefes de División o de Sección.

Considerándome sólo orientador o punto de apoyo de las numerosas y valiosas tareas ejecutadas, puedo expresar mi satisfacción por lo logrado gracias al esfuerzo del personal del Departamento y agradecer a los colegas y demás miembros de otras dependencias, a los solicitantes o destinatarios de servicios y a nuestros superiores, la cooperación que lo ha posibilitado.

Marcelo A. Molinari

N O T A

No todos los trabajos son contribución conjunta y equivalente de todo el personal de cada sección o división citado al principio. Una indicación al respecto puede deducirse en algunos casos de la lista de publicaciones.

En caso de duda, se sugiere que toda consulta sobre los trabajos sea dirigida al respectivo Jefe de División o de Sección.

JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA

1. PERSONAL

A-3 Dra. Raquel H. ZUCAL, Adscripta a la Gerencia Procesos Químicos
A-4 Dr. Marcelo A. MOLINARI, Jefe Departamento Química
A-5 Dr. Moisés BOTBOL, Asesor
A-5 Dr. Rubén F. CRETELLA, Asesor
A-5 Dra. Milena GONZALEZ, Asesora
A-5 Dr. Osvaldo O.GUIDO, Asesor
Adm-14 Graciela S. MARSANS
MP-10 María A. DAL FAVERO
TJ-10 Cristina H. VILLALBA
SG-10 Alfredo ABALLAY

2. ORGANIZACION FUNCIONAL

No se produjeron modificaciones en el sistema funcional del Departamento, que corresponde al organigrama incluido en el Informe anterior (*).

Se mantuvo el funcionamiento adecuado de las secciones dentro de las tres Divisiones existentes, organización que permite mantener las actuales características de trabajo.

3. MOVIMIENTO DEL PERSONAL

Sólo se produjeron algunas novedades al principio del período, debido a las restricciones impuestas al ingreso de personal, quedando una vacante B-13 sin cubrir por esa razón.

Ingresaron 1 profesional y 1 auxiliar de laboratorio, en vacantes originadas en anteriores renunciaciones y reubicaciones de personal.

El personal total del Departamento fue el siguiente:

Profesionales	37
Profesionales contratados	7
Técnicos	32
Técnicos contratados	5
Becarios	4
Administrativos	3
Auxiliares	14
Auxiliares contratados	<u>2</u>
TOTAL	104

(*) Informe Anual Ejercicio 1981 - PQ/Q/2. febrero 1982

4. ACTIVIDADES REALIZADAS

En esta Jefatura se continuó la coordinación de los servicios para toda la CNEA, que cumplen los distintos laboratorios que componen el Departamento.

En particular, tuvieron especial importancia las tareas de análisis, asesoramiento o desarrollo, que se realizaron para los siguientes organismos:

- Dirección de Suministros Nucleares
- Proyectos Agua Pesada
- Proyectos FAE y PPFAE
- Proyecto LPR
- CONUAR
- Gerencia Abastecimiento
- Proyecto SUCOEM
- Proyecto ECBE
- Departamento Reactores Nucleares
- Departamento Combustibles Nucleares.

Se llevaron a cabo además numerosos desarrollos destinados a consolidar la estructura científico-técnica del Departamento a fin de asegurar y mejorar su capacidad de respuesta a las necesidades de la CNEA. Entre ellos pueden destacarse avances en los estudios sobre obtención y purificación de circonio, trabajos sobre el sistema solución acuosa de sulfuro de hidrógeno - aceros al carbono - hidrógeno y desarrollo de nuevos métodos para análisis químico e isotópico de materiales nucleares.

El equipamiento de los laboratorios no registró mejoras en este período debido a las restricciones presupuestarias, por lo que se centraron los esfuerzos para mantener o eventualmente mejorar parcialmente el funcionamiento de los aparatos existentes. Se debe reconocer sin embargo la difícil situación que se presentó en este aspecto, así como en lo que respecta a la disponibilidad de drogas y materiales.

COMISION DE AVANCE

Esta Comisión, integrada por D.A. Batistoni, P. Bruzzoni, A. Caridi, R.F. Cretella, R. Kurtz, J. Magallanes y R. Servant, continuó su labor, organizando las siguientes actividades:

- Curso de "Introducción a la Computación", 29-III-82 al 2-IV-82, dictado por M. Denari.
- Curso de "Programación en Lenguaje FORTRAN", por J. Magallanes, 26-IV-82 al 30-VI-82.
- Exposición de nueve trabajos destinados a presentación en el XVI Congreso Argentino de Química, 16-IX y 17-IX-82, a cargo de D.A. Batistoni.
- "Técnicas de régimen transitorio en electroquímica". Avance en polarografía y voltamperometría de corriente alterna. Por J.F. Magallanes, 6-X-82.
- "Los espacios filosóficos", disertación a cargo del filósofo J.C. Colacilli de Muro, 18-XI-82.
- "Perspectivas y alcances del Proyecto TANDAR" por M. Mariscotti, 2-XII-82.
- "Introducción a la isotacoforesis" por J. Grinstein, 15-XII-82. Con demostración de equipos.

DIVISION QUIMICA ANALITICA

1. PERSONAL

A-5 Dr. Emilio A.E. DOUCE, Jefe División
Adm.13 Sra.Alexina G. de SCHUCHARDT
MP-15 Sr. Ricardo J. RIVERO
MP-10 Sr. José R. ALMADA

El resto del personal (total 70 agentes) se presenta dividido en secciones, junto con las respectivas actividades.

2. SERVICIOS Y DESARROLLO

Como en años anteriores se continuó con el servicio analítico y tareas de desarrollo.

Este período se caracterizó por un incremento en el número de determinaciones debido en parte a requerimientos originados en convenios con CONUAR S.A. y NUCLEBRAS. A pesar de las grandes dificultades presupuestarias pudo cumplirse con estos compromisos, a expensas de reservas de drogas, elementos de vidrio y otros implementos. Su reposición será de imprescindible necesidad en el próximo período, para poder mantener el servicio habitual.

La cantidad de solicitudes de análisis recibidas fue de 521, comprendiendo 2686 muestras sobre las que se realizaron 9659 determinaciones, cantidad ésta superior a la del año anterior.

El origen de los pedidos, que se expresa en el cuadro siguiente, fue amplio y variado lo que obligó en algunos casos a la puesta a punto de métodos o a adaptaciones de otros.

SOLICITANTES DEL SERVICIO ANALITICO

	N° Determinaciones
Departamento Desarrollo de Procesos	2771
Proyecto LPR y Depto Ingeniería de Plantas Químicas	1714
CONUAR S.A.	994
Proyecto PPFAE	836
INVAP, Centro Atómico Bariloche	398
Gcia. Producción de Materias Primas Nucleares	340
División Fisicoquímica	311
División Energía Solar	300
Proyecto SUCOEM	293
Proyecto Agua Pesada	261
Depto. Combustibles Nucleares, Gcia. de Desarrollo	247
Gcia. Exploración (Sección Laboratorio Analítico)	194
Depto. Química de Reactores, Div. Control Químico	142
División Química Inorgánica	137
Materiales Combustibles, Gcia. de Desarrollo	127
Gcia. Abastecimientos (Comisión de Recepción)	100
Depto. Garantía de Calidad, Dirección Centrales Nucleares	95
Proyecto ECBE, Depto. Combustibles Nucleares	77
Complejo Minero Fabril San Rafael	58
Complejo Fabril Córdoba, Div. Laboratorio Químico	49
Proyecto P.P.F.E.C.N.A.	30
Centro Atómico Perú	28
Compañía Nestlé, Pescarmona S.A., etc.	28
CONICET	27
Complejo Minero Fabril Los Gigantes	25
División Estudios Especiales	20
Central Nuclear Atucha I	15
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Bs.As.	12
SATI-INEND. Depto Materiales	12
Depto. Radiobiología, Gcia. Investigaciones	10
Depto. Geología, Universidad Nacional de La Plata	8

Los principales materiales que fueron analizados son los siguientes:

MATERIALES ANALIZADOS	ELEMENTOS DETERMINADOS
Aceros	Cr, Ni, Mo, C, Si, Mn, P, S
Concentrados de uranio	U, H ₂ O, B, Cd, Fe, P, F, Cl, Br, I, Mo, Ni, Gd, SO ₄ ⁼ , CO ₃ ⁼ , ²³⁵ U
Soluciones uraníferas	U, H ⁺ , Fe, P, CO ₃ ⁼ , NH ₄ ⁻ , análisis espectrográfico (*)
Uranio metálico	análisis espectrográfico (*)
Oxidos de uranio	U, impurezas (químico y espectrográfico *) relación O/U
Polvos de UO ₂	U total, U (IV) relación O/U, C, impurezas (anal. espectrográfico *) Fe, N, Ca, Gd
Pastillas UO ₂	U total, impurezas, relación O/U, tierras raras
Minerales de uranio	U (químico y radimétrico) impurezas, Th y Zr
Aluminiuro de uranio	U, Al
Siliciuro de uranio	U, Si, Al
AUTC (uranil tricarbonato de amonio)	U, CO ₃ ⁼ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁼
Hexafluoruro de azufre	acidez, H ₂ O, impurezas
Materiales aislantes	F, Cl, Na, SiO ₃ ⁼ , pH
Materiales aglomerantes	F, Cl, Na, SiO ₃ ⁼ , pH
Materiales adhesivos	F, Cl, Na, SiO ₃ ⁼ , pH
Masillas plásticas	F, Cl, Na, SiO ₃ ⁼ , pH
Fibras cerámicas	F, Cl, Na, SiO ₃ ⁼ , pH
Drogas analíticas	control de calidad
Zr y óxidos	Hf, Hf + Zr
Fluorcirconato de potasio	impurezas por espectrografía (*)
Al (óxidos - aluminatos)	impurezas por espectrografía (*)
Aleaciones Pb y Sb	impurezas (químico y espectrográfico (*))
Tubos de zircaloy 4	impurezas (químico y espectrográfico (*)) Cr, Fe y Sn

Aguas (de distinta procedencia)	H^+ , HO^- , Ca, Cl, color, conductividad, DQO, CO_2 , dureza, PO_4 , Fe, Nitrógeno total, NO_3^- , NO_2^- , D/H, alcalinidad, etc.
Sulfuros alcalinos	S^- , SH^- , SO_3^- , $S_2O_3^-$, etc.
Separación Zr/Hf (línea aminas)	Zr, Hf, H^+
Soluciones de TBP	TBP
Soluciones orgánicas de Zr	Zr
Esponjas de Zr	Cl y Mg
Aleaciones de Cd y Mg	Cd y Mg

(*) Incluye numerosos elementos con carácter cualitativo o con indicación de límites de concentración (semicuantitativo).

Los diferentes elementos o grupos químicos que se determinaron para cumplimentar las solicitudes de análisis se indican en el cuadro siguiente:

DETERMINACIONES	CANTIDAD	DETERMINACIONES	CANTIDAD
uranio	1310	sulfatos	218
circonio	1036	carbono	212
acidez	557	cadmio	211
carbonato	504	sílice	191
amonio	492	estaño	190
hierro	468	molibdeno	183
cromo	368	plata	150
níquel	321	vanadio	125
calcio	297	cobalto	117
manganeso	253	nitrógeno	108
boro	239	sodio	101
silicio	236	titanio	99
aluminio	234	hafnio + circonio	93
magnesio	230	plomo	91
cobre	229	potasio	89

fluor	76	bismuto	24
volframio	73	gadolinio	24
cloro	68	nitratos	20
fosfato de tributilo	68	mercurio	20
cinc	45	arsénico	19
tantalio	35	antimonio	10
bario	35	estroncio	10
cloruros	32	test de Houey	5
litio	31	O ₂ en H ₂ O ₂	4
fósforo	31	paladio	3
R ₂ O ₃	30	varios	18
niobio	26		
		TOTAL	9659

Las diferentes técnicas utilizadas se resumen en el cuadro siguiente:

TECNICA	N° DE DETERMINACIONES
Análisis isotópico por espectrometría de masas por termoionización, por chispa de radiofrecuencia pulsada y de relación D/H (1)	210
Fluorescencia de rayos X	1172
Electroquímica (polarografía, voltimetría)	10
Absorción atómica	1417
Espectrografía	4875
Titrimetría	600
Gravimetría	163
Espectrometría de absorción molecular	570
Fluorescimetría	392
Análisis de gases (Equipo LECO)	250

(1) El instrumental no funcionó durante tres meses por inconvenientes en el tablero de suministro de energía eléctrica.

Se continuó además cumpliendo con el servicio de asesoramiento y apoyo a:

- 1) PROYECTO PLANTA PILOTO FABRICACION ELEMENTOS COMBUSTIBLES NUCLEARES ATUCHA (PPFECN-A) hasta marzo de 1982, y posteriormente CONUAR S.A. se continuó con el control analítico de pureza nuclear en polvos de UO_2 y pastillas combustibles.
- 2) FABRICA DE ALEACIONES ESPECIALES (FAE): instalación y puesta en marcha de un equipo de espectrometría de lectura directa para control de pureza.
- 3) LABORATORIOS REGIONALES Y COMPLEJO FABRIL CORDOBA de la Gerencia de Materias Primas Nucleares: control de los procesos de obtención de concentrados de uranio y de UO_2 de pureza nuclear.
- 4) PROYECTO LPR: desarrollo de métodos y ensayo de equipos e instalación de las facilidades. En cuanto al curso de capacitación de su personal profesional el mismo finalizó el 30 de junio de 1982.
- 5) PROYECTOS AGUA PESADA: desarrollo de métodos y entrenamiento de personal de los laboratorios de la PLANTA EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA (PEAP).

Los trabajos de desarrollo fueron numerosos y de importancia, dando origen a varias publicaciones.

Están detallados en cada una de las secciones que conforman esta División.

Cabe destacar asimismo que se inició la instalación de un espectrómetro de plasma inductivo que permitirá el análisis multielemental secuencial rápido de soluciones con límites de detección inferiores a los existentes.

SECCION ESPECTROMETRIA DE MASAS

1. PERSONAL

A-5	CRETELLA, Rubén, Responsable de Sección
A-5	NOUTARY, Clemente
A-12	LUKASZEW, Rosa
AC-12	GAUTIER, Eduardo (1)
A-13	MARRERO, Julieta (2)
A-13	RODRIGUEZ, Rubén
B-6	DAL FAVERO, Julio
B-8	BALDINI, Osvaldo
B-11	BELLAVIGNA, Horacio
B-14	PERAQUES de QUAINI, Lilian
Bec. A-II	FRONTALINI, Néstor

(1) Desde el 15-XI-82, proveniente de Proyectos Agua Pesada

(2) Desde el 30-IV-82

2. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR TERMOIONIZACION

Se estudió el origen de las principales interferencias que se presentan en el análisis isotópico de uranio natural, utilizando la máxima sensibilidad del instrumento. Se determinaron las especificaciones que, en cuanto a pureza, debe cumplir el material de renio con que se fabrican los filamentos.

Se hicieron ensayos de precisión, empleando distintas formas de evacuar la fuente de iones, aprovechando la instalación de una bomba difusora en el circuito.

Se realizó el desarme y limpieza de la campana de ultravacío "Ultek", destinada al de-ionizado de filamentos. Estas operaciones que se realizaron por primera vez desde su instalación permitieron una mejora del 50 % en la velocidad de recuperación del vacío y en el vacío final.

Se efectuó una estimación primaria de un factor que mejora la exactitud en el resultado de los análisis isotópicos de uranio natural por iteración entre los valores suministrados por la RBU GmbH (Alemania) y aquellos obtenidos con nuestro instrumento usando los patrones isotópicos U-005 y U-010 del NBS.

Como tareas de servicio se realizaron análisis isotópicos de uranio solicitados por la Dirección Suministros Nucleares (Convenio CNEA NUCLEBRAS, Brasil y Convenio CNEA-El Dorado Comb. Eng. Canadá), empresa CONUAR, Dpto. Combustibles Nucleares (Proyecto ECBE), Dpto. Ingeniería de Plantas Químicas (Laboratorio de U Enriquecido). Estos trabajos comprendieron la disolución y purificación de los distintos tipos de muestras antes de su análisis isotópico.

Se cumplió también el asesoramiento al proyecto LPR respecto a la instalación de su laboratorio de espectrometría de masas y obtención de trazadores y patrones isotópicos.

3. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RADIOFRECUENCIA PULSADA

Se elaboró un programa de integración de picos por el método de SIMPSON, que reemplaza la altura por las áreas como medida de la absorbancia en placas espectrográficas.

Se estudió el límite de detección de lantánidos en matrices de vidrio (patrones del NBS), como paso previo a su aplicación en matrices de óxido de uranio.

Como trabajo de mantenimiento se efectuó el desarme y limpieza de la ranura objeto de la fuente de iones, obteniéndose una mejora en la transmisión y por lo tanto en la sensibilidad del instrumento. Se reparó la válvula esclusa del sistema de introducción de placas, que tenía pérdidas de vacío, y se efectuó la limpieza del sistema de refrigeración de las bombas difusoras.

Dentro del área de servicios se efectuó el control isotópico del hidróxido de litio-7, adquirido a la firma francesa COGEMA para la Central Nuclear Atucha. Además se realizaron determinaciones de hafnio en matriz de circonio, solicitadas por el proyecto SUCOEM.

4. ESPECTROMETRIA DE MASAS POR IMPACTO ELECTRONICO

Se cumplió el desarme, traslado al Laboratorio y rearmado del espectrómetro MM 620 C-AECL (Semco).

Se reparó la bomba iónica y se eliminaron fallas electrónicas hasta lograrse la puesta en marcha del instrumento. Con el objeto de mejorar la precisión en las mediciones se introdujeron modificaciones en el diseño original que mejoraron la estabilidad de la señal de referencia de la masa 2, y se construyó e instaló una fuente estabilizada de tensión para regular la calefacción del horno de conversión. Se detectaron y eliminaron pérdidas de vacío, se repararon las válvulas solenoides que controlan el ingreso de hidrógeno, corrigiéndose su funcionamiento errático. Se instaló un instrumento analógico para el control visual del funcionamiento de las válvulas solenoides, que reemplazó el control auditivo original y se modificó el circuito de control de ellas para lograr una mayor estabilidad en su funcionamiento. A falta de filamentos de tungsteno originales se están ensayando filamentos contruídos en el laboratorio.

Se están estudiando condiciones operativas y procedimientos de cálculo más conveniente para mejorar la precisión y exactitud de los resultados.

Se están preparando los patrones secundarios y referencias necesarias, por encima y por debajo de las 150 ppm.

Además se realizó el asesoramiento a PROYECTOS AGUA PESADA en cuanto a las etapas previas a la instalación de su espectrómetro de masas MM 602 D en Atucha y sobre análisis isotópico D/H en la planta industrial de Arroyito.

5 . REPARACION, MANTENIMIENTO Y DESARROLLO DE EQUIPOS ELECTRONICOS

Se diseñó un circuito para el control automático del proceso de "de-ionizado" de filamentos, para aumentar el rendimiento de la campana de ultravacío.

Se desarrolló, construyó y ensayó un circuito para la lectura continua de la temperatura de los filamentos durante el análisis por espectrometría de masas de termoionización, utilizando una célula fotoeléctrica.

Se realizó la reparación de instrumentos electrónicos pertenecientes al Departamento Química, el relevamiento electrónico total del espectrómetro de masas "Semco" y el diseño y construcción de un circuito seleccionador de escalas programado para el electrómetro "Keithley 640".

6. OTRAS ACTIVIDADES

Se participó en:

- XVI Congreso Argentino de Química. A.Q.A., Córdoba, 1982.
- Primer Congreso Argentino de Informática en las Ciencias Químicas. A.Q.A., Buenos Aires, 1982.

7. PUBLICACIONES, INFORMES, etc.

- R. Cretella, M. Denari y R. Lukaszew; "Computación en espectrometría de masas por termoionización". Aplicación de una calculadora programable para el cálculo de abundancias atómicas porcentuales y de su correspondiente varianza por propagación. PQ/Q/QA-50.
- R. Cretella, A. Rugilo y P. de la Hera; "Generador de corriente programable en tiempo e intensidad". PQ/Q/QA-57.
- R. Cretella, R. Lukaszew, C. Noutary y M. Denari; "Análisis de materiales semiconductores por espectrometría de masas por chispa de radiofrecuencia pulsada". I. Técnica preparativa. PQ/Q/QA-59.

- N. Frontalini, C. Noutary y R. Rodríguez; "Ensayo, ajuste y calibración del sistema electrométrico del espectrómetro de termioionización "Nuclide" equipado con el electrómetro "Keithley" 640". PQ/Q/QA-60.
- C. Noutary; "Método de cálculo para espectrografía de masas por chispa con detección por placa que combina las fórmulas de HULL con el método de CHURCHILL". PQ/Q/QA-61.
- R. Rodríguez y N. Frontalini; "Diseño y construcción de un circuito de atenuación automática para el expansor de un registrador". PQ/Q/QA-65.
- R. Cretella, C. Noutary y R. Servant; "Informes I, II, III Asesoramiento en Espectrometría de masas al Proyecto LPR". PQ/Q/QA-67.
- R. Cretella, J. Dal Fávero y R. Servant; "Interferencias en el análisis isotópico de uranio natural por espectrometría de masas con detección por multiplicador electrónico". PQ/Q/QA-68.

SECCION ANALISIS GENERALES A

1. PERSONAL

A-7	Dr. Leopoldo Hernández , Responsable de Sección
A-13	Julieta Marrero (3)
B-7	Jorge GALLIANI
BI-12	Marta H. HERNANDEZ
B-13	María N. OJEDA (1)
B-15	Ariel LEDESMA
BC-17	Claudio REYES
MP-10	Cleotilde C. de POMI
MP-10	Manuela GARCIA (2)
MP-10	Beatriz P. de del VALLE

(1) Ausente desde el 1-VII-82 por Lic. por maternidad

(2) Compartida con el grupo Análisis Generales B

(3) Hasta el 30-IV-82

2. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL POTENCIOGRAFO METROHN E-536(TITULADOR AUTOMATICO)

Este instrumento permite la determinación automática del punto final en volumetrías ácido-base y redox, mediante las curvas de titulación (primera derivada). La principal aplicación de este instrumento es la determinación volumétrica de uranio por el método de DAVIES y GRAY, ya que suministra un punto final netamente definido, alcanzándose con ello mayor exactitud en las determinaciones. Simultáneamente se emplea en las determinaciones de acidez en muestras conteniendo sales hidrolizables.

3. INSTALACION Y PUESTA A PUNTO DEL ESPECTROFOTOMETRO "SPECTRONIC 100-BAUSH Y LOMB"

Teniendo en cuenta el incremento de las determinaciones de uranio en líquidos de procesamiento, su instalación y puesta a punto permite dar una rápida respuesta a la demanda analítica.

4. ESTUDIO ANALITICO DE UNA MUESTRA DE MINERAL DE SIERRA PINTADA A LOS EFECTOS DE SER UTILIZADA COMO PATRON DE COMPARACION

En la "Segunda Reunión Técnico Informativa sobre Química Analítica del Uranio", realizada en San Rafael en 1981, se encomendó la preparación de una muestra homogénea de mineral para ser usada como patrón de intercomparación en los laboratorios de análisis de la CNEA. La preparación fue realizada en la División Tratamientos Físicos (Dr. M. Mochulsky), utilizándose una mezcla de minerales del Yacimiento de Sierra Pintada, denominada BR-5500 e integrada por fracciones de Tigre I (48 %), Tigre II (4 %) y La Terraza (48 %).

Sobre esta muestra, cuyo contenido en uranio se deseaba certificar, se efectuaron determinaciones de ese elemento y otros por diversos procedimientos, con el objeto de realizar un estudio analítico-estadístico para conocer la exactitud y precisión de cada uno de ellos. La realización de este estudio exigió un tiempo considerable, dado el número elevado de determinaciones que debieron efectuarse.

Las determinaciones realizadas fueron las siguientes:

- Uranio: método radimétrico
 - " fluorescimétrico
 - " espectrométrico de absorción
 - " molecular con dibenzoilmetano
- Análisis espectrográfico general semicuantitativo: realizado con el objeto de obtener información sobre la composición general y posibles interferencias en los métodos empleados.
- Determinaciones de : CaO , CO_2 , R_2O_3 , SiO_2 y pérdida por desecación a 110°C y por calcinación a 1000°C .

Lotes de 500 g del patrón, junto con la información analítica obtenida, se enviaron a los laboratorios del interior.

5. PUESTA A PUNTO DE UN METODO PARA LA DETERMINACION DE ACIDO DI-(2-ETIL-HEXIL)FOSFORICO (DEHPA) UTILIZADO COMO EXTRACTANTE DE URANIO

Se utilizó un método de titulación potenciométrica que es aplicable a la determinación de DEHPA y de ácido mono(2-etilhexil)fosfórico (MEHPA), generalmente acompañante del primero en proporciones diversas, atenuando su poder extractivo.

Se analizaron muestras comerciales de distintos grados de pureza, con resultados satisfactorios.

6. ADAPTACION DEL METODO VOLUMETRICO DE DAVIES Y GRAY A LA DETERMINACION DE URANIO EN MUESTRAS ORGANICAS CONTENIENDO KEROSENE

La presencia de kerosene en muestras orgánicas constituye una seria interferencia en la determinación de uranio por este procedimiento. En un principio se procedía a la destrucción de toda la materia orgánica acompañante, lo cual ocasionaba una gran demora en el análisis. En cambio el procedimiento desarrollado consiste en una extracción de uranio en solución de carbonato de sodio y su determinación sobre la fase acuosa liberada del orgánico.

7. PUESTA A PUNTO DE UN PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL FACTOR DE SATURACION DE FOSFATO DE TRIBUTILO (TBP) EN SOLUCIONES NITRICAS

El procedimiento es aplicable a muestras de TBP provenientes de ensayos de recuperación.

8. PUESTA A PUNTO DE UN PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE TBP EN SOLUCIONES CONTENIENDO URANIO

En este método, el uranio se extrae con solución acuosa de carbonato de sodio, el TBP liberado del uranio y lavado con agua es puesto en contacto con una solución de ácido nítrico, efectuándose luego una volumetría con solución de hidróxido de sodio. Se calculó para cada solución el factor de saturación correspondiente, el que varía con la naturaleza del kerosene empleado.

9. PUESTA A PUNTO DE UN PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AMINA EN SOLUCIONES DE PROCESAMIENTO DE PLANTA

El método es aplicable a soluciones de aminas terciarias al estado básico y consiste en una determinación potenciométrica de la amina terciaria

con solución de ácido perclórico en ácido acético, pudiéndose determinar el valor de amina total y el valor de amina terciaria, calculándose por diferencia el valor de amina secundaria.

10. PUESTA A PUNTO DE UN METODO DE ANALISIS DE URANIO EN TEJIDOS ANIMALES

El procedimiento contempla la destrucción de la materia orgánica en medio nítrico fumante y el uranio se determina por fluorescimetría. Ha sido aplicado a tejidos de naturaleza diversa como ser: piel, órganos y dientes de ratas.

11. ATAQUE QUIMICO DE MUESTRAS REFRACTARIAS

Se perfeccionó un método de ataque químico para muestras refractarias (productos de flotación) provenientes de la División Tratamientos Físicos.

12. SERVICIO ANALITICO

Se continuó con el apoyo y asesoramiento a los siguientes sectores:

- Departamento Desarrollo de Procesos
- CONUAR S.A.
- Comisión de Recepción
- Gcia. Producción de Materias Primas Nucleares
- Complejo Minero San Rafael
- Complejo Fabril Córdoba
- Departamento Plantas
- Complejo Fabril Malargüe

Se efectuaron en total 2587 determinaciones analíticas observándose un incremento respecto al año anterior.

12.1. Contrato CNEA-NUCLEBRAS

El análisis de las partidas de concentrado de uranio pertenecientes a este Contrato se completó con el envío de los protocolos de análisis correspondientes a la partida N° 21, acompañado del intercambio de los resultados analíticos correspondientes.

12.2. Contrato tripartito CNEA-COMBUSTION ENGINEERING OF CANADA-EL DORADO NUCLEAR LIMITED

Se completó el análisis correspondiente a 6 lotes de concentrado de uranio con el correspondiente intercambio de resultados analíticos.

12.3. Requerimientos de Proyecto Perú

Se efectuó el análisis de muestras de mineral de uranio, requeridas por el PROYECTO PERU.

12.4. Requerimientos de Proyecto ECBE

Se analizaron muestras en siliciuro de uranio pertenecientes al PROYECTO ECBE.

13. OTRAS ACTIVIDADES

Se continuó con el apoyo analítico a los Laboratorios Regionales de la Gerencia Producción de Materias Primas Nucleares, efectuándose controles analíticos diversos.

SECCION ANALISIS GENERALES B

1. PERSONAL

A-5 Dr. Moisés BOTBOL, Responsable de Sección
A-7 Dra. Gladi B. de SALAS
A-7 Dra. Isabel C. de CASAS
A-7 Lic. Ricardo CORREIA
B-9 Hugo CHIACCHIO
B-10 Norberto BANDIN
B-10 Héctor LASPINA
B-14 Rafael ROMERO
Tec.-10 Nilda F. de NICOLAO - Auxiliar
MP-10 Aurora C. de CARO - Auxiliar, compartida con Secc. Electroquímica
MP-10 Manuela GARCIA - Auxiliar, compartida con Análisis Generales A
AC-12 Lic. Eduardo GAUTIER (1)(2)
BC-10 Isabel VAZQUEZ (1)
BC-13 Alberto TISEYRA (1)
BC-13 Alberto TORRES (1)
BC-14 Augusto ZONIS (1)

(1) En Comisión de Proyectos Agua Pesada, en tiempo parcial

(2) Hasta el 15-XI-82

2. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE DUREZA TOTAL EN AGUAS

Para la operación de la Planta Experimental de Agua Pesada, se desarrolló un método para determinar la dureza de aguas de proceso y para calderas con las especificaciones requeridas para ese fin. El método es aplicable en un intervalo de concentraciones entre 0,5 y 200 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (máximo ensayado), expresadas como CaCO_3 . El error porcentual fue de 6-8 %.

3. DETERMINACION DE NITRATO EN CONCENTRADOS DE URANIO POR MEDIO DE ELECTRODO ESPECIFICO

Se utilizó el método de adición estándar que figura en el manual de instrucciones del potenciómetro "Orion" modelo 901. La adición estándar se efectuó con una solución de uranio de contenido similar a la muestra, manteniendo la fuerza iónica constante e igual a 1.

4. PUESTA A PUNTO DEL METODO DE EXTRACCION Y DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE NITRATO DE VEGETALES

Se aplicó el método que figura en catálogo Orion N° 93 para extracción de nitrato en vegetales y posterior determinación con electrodo específico de nitrato.

Se utilizó el equipo "Orion 901". Se ensayaron extracciones y determinaciones en diferentes vegetales (lechuga, hojas de maíz, coliflor). Se estudiaron y determinaron las condiciones óptimas de extracción y los límites de detección.

5. DETERMINACION ESPECTROMETRICA DE URANIO CON 2-(2-TIAZOLILAZO)-5-DIETILAMINOFENOL (TAAP), PREVIAMENTE EXTRAIDO CON TBP-ETER DE PETROLEO

Se comenzó el estudio de un método espectrométrico para la determinación de uranio, utilizando como reactivo "TAAP". La finalidad es aplicarlo en un intervalo que abarque la espectrometría con "DBM" y la fluorescimetría y evaluar una posible economía de tiempo y costos.

6. PUESTA A PUNTO DEL METODO DE ANALISIS DE F_6S (PROYECTO "TANDAR")

Se inició el estudio de métodos destinados a la determinación de fluoruros, acidez libre y humedad en el hexafluoruro de azufre utilizado en el Proyecto TANDAR, a fin de efectuar posteriormente el correspondiente servicio de análisis.

7. PUESTA A PUNTO DEL METODO: ANALISIS COMPLETO DE LICORES DE SULFHIDRATOS DE SODIO

Se realizaron modificaciones a la marcha sistemática para el análisis de sulfhidrato de sodio comercial, para ser usada en la Planta Generadora de Sulfuro de Hidrógeno, desarrollada en 1981. Se redactó el método a utilizar en la Planta.

8. SERVICIO DE ANALISIS

Se cumplió el servicio de análisis químico de muy diversos materiales a solicitud de distintos Proyectos y Sectores de la CNEA (FAE, PPFAE, SUCOEM, PAP, TANDAR, CONUAR S.A., INVAP S.E., Depto. Materiales, Depto. Química de Reactores, LPR, Depto. Desarrollo de Procesos, Gcia. Planificación, Recursos y Suministros (DCN), Proyecto ECBE, Depto.

Combustibles Nucleares, Planta San Rafael, Complejo Fabril Córdoba, Proyecto CEAP-LOOP, Dirección de Radioisótopos y Radiaciones, etc.

El total de prestaciones se eleva a aproximadamente 850 con un total de 1550 determinaciones.

9. OTRAS ACTIVIDADES

9.1. Apoyo al Proyecto Agua Pesada

- a) Fiscalización en la recepción de agua pesada de uso nuclear.
- b) Asesoramiento sobre problemas de la especialidad Química Analítica.
- c) Entrenamiento del personal asignado al Laboratorio de Química Analítica de la PEAP.
- d) Estudio de los métodos de análisis y redacción del manual de métodos a aplicar en la PEAP.

9.2. Apoyo al Laboratorio de Química Analítica de la Planta Esponja de Circonio (CAB)

Comisión de Servicio de la Dra. María Isabel CORNELL de CASAS desde el 6 hasta el 18 de diciembre de 1982, en el Laboratorio de Química Analítica de la Planta Experimental de Circonio, con el objeto de entrenar al personal del mismo en la técnica cromatográfica de intercambio iónico.

9.3. Asistencia a congresos, cursos, etc.

- Cursos de computación organizados por la Comisión de Avance del Departamento Química, G.N.B. de Salas, R. Correia, M. Botbol.
- XVI Congreso Argentino de Química, septiembre 1982, Córdoba (Presentación de trabajo).
- I Jornadas de Informática en las Ciencias Químicas (AQA), noviembre de 1982.

10. PUBLICACIONES, INFORMES, etc.

- G.N.B. de Salas, XVI Congreso Argentino de Química. 1982. "Cálculo de dureza de aguas a partir de mediciones de potencia y conductividad".
- "Manuales de técnicas analíticas para la PEAP"; Q/QA/AP/M -11 y 15-31, 1982.

SECCION ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

1. PERSONAL

A-6 Dra. Dora VIGODA de LEYT, Responsable de Sección

A-9 Dra. Fanny OLA (2)

A-11 Lic. Cristina VAZQUEZ (1) (2)

B-7 Téc. Qco. Jorge DEIBE

B-12 Lic. Graciela CUSTO de HERNANDEZ

B-14 Téc. Qco. Carlos COLANGELO

MP-10 Marta ORTIZ de WARNES

(1) Se reintegra de licencia Art. 10 inc. G el 22-VII-82

(2) Cumple horario de 4 horas diarias

2. CONTROL ANALITICO DE LA SEPARACION CIRCONIO HAFNIO POR EXTRACCION CON SOLVENTES, III: ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE CIRCONIO EN DIFERENTES SOLUCIONES DE REEXTRACCION

En el estudio del proceso de dehafniado por solventes aminados a cargo del Departamento Desarrollo de Procesos, se controla la eficiencia de la reextracción determinando circonio por fluorescencia de Rayos X.

Este método se desarrolló teniendo en cuenta las diferencias de absorción de la matriz de acuerdo a los diferentes medios utilizados: HCl 0,1 M-NaCl 1,0 M; H₂SO₄ 1 M-NaCl 1 M; NaCl 3 M-HCl 1 M; etc.

El ajuste del método se comprobó por comparación con los resultados obtenidos por análisis de las mismas soluciones por vía química húmeda, obteniéndose diferencias del orden de 3 % para valores de circonio de 10 g.l⁻¹.

3. ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE HAFNIO EN SOLUCIONES ACUOSAS Y ORGANICAS PROVENIENTES DE LA SEPARACION Zr-Hf CON TRIOCTILAMINA (TOA)

3.1. Medio acuoso

Se desarrolló el método siguiendo los lineamientos generales basados en el trabajo anterior (Inf. PQ/Q/QA-56).

La polimerización del hafnio es un problema particularmente importante pues parece tener mayor incidencia en el comportamiento y estabilidad de los patrones de comparación que lo observado para el circonio en sus soluciones.

Se estudió la reproducibilidad y exactitud por comparación con datos obtenidos por vía química húmeda.

3.2. Medio orgánico (TOA en kerosene con agregado de isodecanol)

En este medio la determinación cuantitativa del hafnio ofrece mayores dificultades por dos razones principales: 1) se mide la radiación de fluorescencia del $HfL\alpha$, siendo la serie L de menor intensidad que la serie K; 2) la concentración de hafnio que se determina es muy baja pues el hafnio pasa principalmente a la fase acuosa. De ahí que el estudio se orientó especialmente a la preparación de las soluciones de calibración, y a buscar solventes aptos para disminuir al mínimo los volúmenes de soluciones originales de TOA. Se ensayaron numerosos reactivos y finalmente se optó por utilizar alcohol etílico y n-butanol como diluyentes finales.

Se continúan los estudios de ajuste del método.

4. METODO EMPIRICO DE CORRECCION DE EFECTOS DE MATRIZ EN MUESTRAS LIQUIDAS. DETERMINACION CUANTITATIVA DE CROMO, NIQUEL y MOLIBDENO EN ACEROS

Se estudiaron condiciones de trabajo y particularmente el medio líquido óptimo de solubilización de virutas de acero en el que se minimizan los efectos interelementos. El objetivo es poder utilizar soluciones de los elementos puros como patrones de referencia para cada uno de ellos, independizándose de este modo de la confección de soluciones sintéticas complejas que incluyan los elementos constitutivos de la aleación y de la necesidad de aplicar correcciones matemáticas.

Esto conduce a un sencillo manipuleo químico simplificando notablemente el proceso de análisis.

Por el análisis de variancia realizado con muestras de aceros sometidas a diferentes tratamientos (efectos interelementos) se estableció que el cromo puede ser determinado por comparación con una curva de calibración obtenida con soluciones de cromo puro. El níquel, en cambio, sufre más la influencia del hierro y exige su presencia en las curvas de regresión.

Se realizó una evaluación de la precisión y exactitud del método para cromo y níquel por comparación de resultados con otras técnicas y análisis de patrones N.B.S. y B.S.

Se continúa con el estudio de la determinación de molibdeno.

5. ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE NIOBIO EN INCONEL

La aleación inconel (Ni-Cr 625) es usada por sus excelentes propiedades mecánicas y su excepcional resistencia a la corrosión y a las variaciones de temperatura.

Se trabajó con virutas en medio líquido (por ataque ácido) y se utilizó la técnica de adición estándar aplicable cuando no son numerosas las muestras a analizar, y que tiene la ventaja de conservar la misma matriz en las soluciones analizadas evitando los problemas de absorción y refuerzo de intensidades de fluorescencia.

6. ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE ESPESORES DE CAPAS ESPECIALES

Las capas en estudio son recubrimientos de diferentes elementos sobre tubos de acero que se utilizarían como colectores de radiación en sistemas de aprovechamiento de energía solar. La determinación por fluorescencia de rayos X no destruye la muestra original (Ver 4. Sección Electroquímica).

Se comenzó con el estudio de los coeficientes de absorción de la matriz y del sustrato y de las distintas capas sucesivas de níquel y de las correcciones matemáticas por heterogeneidad de superficie según la técnica de capa delgada.

7. ESTUDIOS DE METODOS DE DETERMINACION CUANTITATIVA DE ELEMENTOS POR LA TECNICA DE CAPA DELGADA. I DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE HAFNIO EN OXIDO DE CIRCONIO

El objetivo principal es disminuir el límite de determinación del hafnio por debajo de 100 ppm, teniendo en cuenta la interferencia del circonio.

Se realizó una simulación de experimentos utilizando el programa de computación NRLXRF (Inf PQ/Q/QA-70).

Se continúa con el estudio de la preparación de patrones y muestras con diferentes soportes. Una de las mayores dificultades, tratándose de polvos, es obtener una buena reproducibilidad, debiéndose verificar si los errores son aleatorios o sistemáticos.

8. SERVICIOS

La Sección Fluorescencia de Rayos X presta apoyo a diferentes Proyectos de la Institución con un servicio de análisis químicos cuali y cuantitativo.

Los requerimientos provienen en su mayor parte de Planta Piloto Fabricación Esponja de Circonio, de PPFAE y de SUCOEM para el análisis de aleaciones de circonio, y del Departamento Desarrollo de Procesos de la Gerencia PROCESOS QUIMICOS para el control de sólidos y soluciones de diferentes etapas del estudio de procesos de dehafniado.

Se han realizado un total de 1172 determinaciones.

9. OTRAS ACTIVIDADES

9.1. Dora Vigoda de Leyt dictó el curso de "Fluorescencia de Rayos X" en el "VIII Seminario Latinoamericano en el nivel de Post-Doctorado" "Técnicas de Análisis en Metalurgia" (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico O.E.A.- CNEA en agosto de 1982).

9.2. Se siguió el curso de Computación en Lenguaje Fortran IV. Asistieron D.V. de Leyt, C. Vázquez; la Lic. G. C. de Hernández cursó en la Facultad de Ciencias Exactas el "Seminario Elemental de Cálculo Numérico".

9.3. Se prestó asesoría al Lic. Ricardo Espinosa del Instituto Peruano de Energía Nuclear (Proyecto Perú) en temas de Fluorescencia de Rayos X.

9.4. XVI Congreso Argentino de Química (Córdoba, septiembre 1982) concurrió D.V. de Leyt como delegada oficial de la C. N. E. A. y se presentaron dos trabajos.

9.5. Asistencia a las "Primeras Jornadas Argentinas de Informática en las Ciencias Químicas (Organizado por A.Q.A.), noviembre 1982.

10. PUBLICACIONES, INFORMES, etc.

- D. Vigoda de Leyt y Jorge Deibe; "Evaluación comparativa de diversos métodos de determinación de niobio en aleaciones de circonio-niobio por fluorescencia de rayos X". PQ/Q/QA-72. Presentado al XVI Congreso Argentino de Química.
- D. Vigoda de Leyt y Graciela Custo; "Determinación cuantitativa no destructiva de componentes aleantes en aceros austeníticos por fluorescencia de rayos X". PQ/Q/QA-71. Presentado al XVI Congreso Argentino de Química.

- Graciela Custo, Jorge Magallanes y D. Vigoda de Leyt; "Adaptación y usos del programa de computación NRL XRF para fluorescencia de rayos X". PQ/Q/QA-70.
- Graciela Custo y D. Vigoda de Leyt; "Graciela Custo y D. Vigoda de Leyt "Aplicación de diferentes métodos de determinación del "tiempo muerto" en sistemas detectores de radiaciones". Informe en redacción.
- Carlos Colángelo, Jorge Deibe y D. Vigoda de Leyt; "Determinación de circonio en medios ácido acuoso y orgánico (Trioctilamina)". Informe en redacción.
- Jorge Deibe y D. Vigoda de Leyt; "Determinación de niobio en inconel". Informe en redacción.

SECCION ESPECTROSCOPIA OPTICA

1. PERSONAL

A-7 Dr. Daniel A. BATISTONI, Responsable de Sección
A-7 Dr. Fernando AZCOAGA
A-8 Dra. Ligia H. ERLIJMAN (1)
AC-10 Lic. Silvia FARIAS de FUNES
A-13 Lic. Patricia N. SMICHOWSKI de CARBALLA (2)
Lic. Silvia N. PEREZ SAN MARTIN (3)
B-12 Téc. Alejandro M. GRANDE
B-13 Téc. María I. FUERTES
B-13 Téc. Alberto L. PAZOS
B-15 Lic. Mabel C. TOMAS (4)
MP-14 Julia BELIS de PEDEVILLA
MP-12 Hortensia MARTINEZ de VILLAYER

(1) Dedicación parcial, proveniente de Proyectos Agua Pesada

(2) Ingresó el 2-II-82

(3) En carácter "ad-honorem", dedicación parcial, desde el 1-IV-82

(4) En comisión, proveniente de PPPFAE.

2. ESPECTROGRAFIA

2.1. Determinación de gadolinio en productos purificados de uranio previa separación por precipitación fluorhídrica

Se adoptó un método propuesto por las normas AFNOR (28^a Edición, 1972) para la determinación de Gd y otros lantánidos en distintos materiales uraníferos de calidad nuclear, tales como UO_2 , U_3O_8 , UF_6 , y nitrato de uranilo.

La muestra, equivalente a 5 g de U, se disuelve en medio nítrico y se agrega itrio como colector del gadolinio y demás lantánidos.

Posteriormente se precipitan los fluoruros de estos elementos en condiciones de digestión controlada del precipitado para evitar posprecipitación del macrocomponente (uranio). El precipitado se calcina, se mezcla con grafito y se analiza espectrográficamente en condiciones de excitación y exposición optimizadas previamente.

El método se caracteriza por requerir una cantidad de muestra significativamente menor que la utilizada en otro procedimiento usado anteriormente. Los resultados son reproducibles y se consigue una notoria reducción del tiempo y costo de análisis.

2.2. Programa de computación FORTRAN, para calibración de emulsiones fotográficas mediante la transformada de KAISER

Su propósito fue establecer un conjunto de programas y subrutinas para optimizar el cálculo de la transformada de KAISER, empleando la computadora IBM 370 perteneciente al Centro de Cómputos.

Con los valores de transmitancia de espectros de hierro, obtenidos a través de dos escalones de un filtro neutro, y la relación de transmitancias entre los sectores de dicho filtro, el programa calcula los valores de las constantes de la transformación y genera los valores de intensidades relativas correspondientes a cada valor de transmitancia de la escala empleada.

Se consigue con esto una importante reducción del tiempo de cálculo y mayor precisión en los resultados obtenidos.

2.3. Programa FORTRAN para obtención de información cuantitativa a partir de datos microfotométricos de emulsiones fotográficas

Es de interés disponer de métodos para automatizar los cálculos involucrados en la obtención de resultados espectrográficos cuantitativos. De ese modo se evitan procedimientos gráficos complejos y se incrementa la precisión de la calibración analítica.

Mediante el uso del programa para calibración de emulsiones fotográficas (2.2) se establecieron diferentes subrutinas adicionales para construcción de la curva de calibración (suponiendo respuesta lineal). Los valores introducidos son las transmitancias generadas por diferentes líneas espectrales de patrones y muestras, y las correspondientes concentraciones de los patrones utilizados. El programa empleado comprueba la correlación lineal entre intensidades relativas y concentraciones y permite calcular los parámetros siguientes: pendiente y ordenada al origen, y sus desviaciones estándar, coeficiente de correlación, desviaciones estándar de X, Y y de la recta, límites e intervalo de confianza para un valor interpolado y ancho medio relativo porcentual del intervalo de confianza.

2.4. Determinación espectrográfica de impurezas en magnesio

Continuando el plan establecido se consideraron distintos criterios para la selección de agentes halogenantes empleados en las determinaciones: a) sus calores de formación; b) energías de ionización de los metales que los integran; c) puntos de fusión y puntos de ebullición de los distintos compuestos; d) cálculos de las variaciones de energía libre correspondientes a las reacciones que tienen lugar en el electrodo.

Sobre la base de este plan se establecerá qué agentes halogenantes, o mezcla de ellos, conviene no utilizar en cada uno de los casos.

3. ABSORCION ATOMICA

3.1. Determinación de titanio y vanadio en concentrados de uranio por espectrometría de absorción atómica

Se desarrolló un procedimiento para la determinación de titanio y vanadio en productos uraníferos. Ambos elementos se separan del uranio por cromatografía de extracción en columna de policlorotrifluoretileno, utilizando como fase estacionaria fosfato de tri-n-butilo y ácido nítrico 5,5 M como fase móvil. Las curvas de elución obtenidas por fijación de cantidades de uranio cercanas a los 4 g muestran recuperaciones superiores al 95 % para los dos elementos, con volúmenes de elución inferiores a los 100 ml.

La determinación se efectúa por espectrometría de absorción atómica en llama de óxido nitroso-acetileno. El efecto de concomitantes y alcalino-térreos se compensa mediante el agregado de potasio. Otras interferencias investigadas incluyen aluminio, hierro, fosfato y el efecto mutuo entre titanio y vanadio.

El método se aplicó, con exactitud y precisión comparables a otras técnicas, al análisis de concentrados de uranio, con límites de determinación de 0,010 g%g U para titanio y 0,0075 g%g U para vanadio.

3.2. Determinación de impurezas en dióxido de uranio, por absorción atómica con atomización electrotérmica

El control analítico de numerosas impurezas en dióxido de uranio para elementos combustibles se lleva a cabo usualmente, por espectrometría de emisión atómica en arco de corriente continua mediante la técnica de destilación con portador. Para ello debe asegurarse la homogeneidad de las características físicas de patrones y muestras, utilizándose patrones secundarios previamente analizados por otros procedimientos.

De acuerdo a las especificaciones de polvos de UO_2 para elementos determinables por espectrometría de absorción atómica, la determinación se efectúa en solución, utilizando atomización electrotérmica.

Por consiguiente se estudió la determinación de Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Al, Fe y Mo en soluciones nítricas provenientes de la separación cromatográfica del uranio (macrocomponente).

Se utilizó un espectrómetro "Varian " AA-5 provisto de atomizador de tubo de grafito. Se estudiaron detalladamente las curvas de pirólisis-atomización de Cd y Cr, con características de volatilización diferentes y se obtuvieron resultados reproducibles, con una mayor duración de la vida útil de los tubos y contactos de grafito. Las concentraciones mínimas detectables (en ng.g^{-1} U) fueron las siguientes: Ag: 4, Cd:1, Cr: 22, Cu:3, Mn:12, Ni:3, Al:50, Fe:200 y Mo:70.

Una estimación de la precisión para el procedimiento completo se obtuvo a partir de determinaciones replicadas sobre un patrón sinté-

tico de U_3O_8 . Para la evaluación de la exactitud se analizaron patrones provistos con el CEA de Francia, con valores de concentración conocidos y, en un caso, certificados, para algunos de los elementos estudiados.

3.3. Determinación de impurezas en circonio mediante la técnica de inyección de micromuestras

Se completó una evaluación de la técnica de nebulización de microvolúmenes de soluciones para la determinación directa de impurezas (Cd, Mn, Pb, Ni, Cu y Cr) en materiales de base circonio, tales como esponja de circonio y Zircaloy-4, por espectrometría de absorción atómica.

Se optimizaron diferentes parámetros instrumentales y se compararon procedimientos para corrección por fondo espectral, basados en el empleo de líneas no absorbibles emitidas por la lámpara de cada elemento o de una lámpara de cátodo hueco con hidrógeno como gas de relleno, que emite un continuo de radiación en la región espectral de interés.

Los límites de determinación y la precisión resultaron aceptables para todos los elementos considerados, con excepción del Cd.

La exactitud se comprobó mediante el análisis de una muestra de referencia de circonio elemental (NBS 1210) para cuatro de los elementos estudiados.

3.4. Muestra de referencia para la determinación de impurezas en U_3O_8 grado nuclear

El objeto de este trabajo fue disponer de una muestra de U_3O_8 de composición conocida necesaria para controlar la estabilidad de la calibración de un espectrómetro de emisión atómica (3.2. y 5.2.).

Se empleó como material base U_3O_8 en cantidad equivalente a 200 g de U obtenido por calcinación de UO_2 de alta pureza suministrado por el proyecto FECN. Las diferentes impurezas (Ag, Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Si y Ni) se agregaron en forma de soluciones, de manera tal que la concentración final (sobre base uranio) resultara similar a la del patrón de U_3O_8 98-2 de la serie del New Brunswick Laboratory, EE.UU.

El material se sometió a varios procesos sucesivos de calcinación y homogeneización manual. Finalmente se efectuó una doble molienda en molino mecánico seguida de tamizado para obtener la fracción inferior a malla 100 (Tyler).

Los resultados de los análisis del producto obtenido efectuados por espectrografía y espectrometría de absorción atómica resultaron en su mayor parte coincidentes dentro del error experimental, e indican en principio una homogeneidad aceptable. Actualmente está siendo usado con carácter de ensayo, en el laboratorio de espectrometría del Proyecto FAE.

3.5. Determinación de sodio en circonio y Zircaloy-4

Las especificaciones para Zircaloy-4, correspondientes a elementos combustibles destinados a las Centrales Nucleares Atucha y Embalse, incluyen al sodio como impureza, con una concentración máxima permitida de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$. Se efectuó una evaluación preliminar comparativa de dos técnicas espectrométricas: absorción atómica y emisión en llama, que permiten la determinación directa del elemento mencionado.

La concentración máxima ensayada de circonio en solución fue de 40 mg.ml^{-1} y la calibración se efectuó por el método del agregado patrón.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas fueron en general comparables, aunque por absorción atómica la reproducibilidad es ligeramente superior. La concentración mínima determinable es de $2 \mu\text{g Na.g}^{-1}$ de circonio y está limitada por la presencia de Na en los reactivos empleados para disolución de la muestra. La exactitud estimada a partir de ensayos de recuperación resultó del orden del 15 %, para un nivel de concentración correspondiente al límite de especificación.

3.6. Determinación directa de microcomponentes metálicos en aguas fluviales

El Proyecto Agua Pesada ha solicitado recientemente la determinación de varios elementos metálicos en muestras de agua proveniente del río Limay.

Debido a los reducidos niveles de concentración de esos metales habitualmente presentes en aguas fluviales normales, se estudiaron para su determinación directa procedimientos analíticos basados en el empleo de absorción atómica con atomización electrotérmica.

Los elementos considerados fueron Cu, Cr, Mn, Pb, Ni, Co, Fe, Al y Cd. Se inició el estudio de la optimización de parámetros de operación, incluyendo el empleo de diferentes sustancias (nitrato de amonio, ácido fosfórico) como modificadores de matriz para eliminación de interferencias.

Los límites de detección preliminares oscilan entre $0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$ para Pb y $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ para Al.

4. SERVICIO ANALITICO

Durante el presente año se analizaron en el laboratorio de

Espectrografía 303 muestras, con un total de 4875 determinaciones. Una proporción considerable del servicio analítico correspondió al control de impurezas en polvos y pastillas de UO_2 correspondientes al combustible para la Central Nuclear Atucha, de acuerdo a un convenio establecido con la Fábrica de Elementos Combustibles (CONUAR S.A.). Entre otros usuarios se incluyen los Proyectos SUCOEM, LPR y PPFAE y el Complejo Fabril Córdoba.

El número de muestras analizadas en el laboratorio de Absorción Atómica fue de 537. Se determinaron 24 elementos con un total de 1417 determinaciones. Los principales organismos solicitantes fueron los Proyectos LPR, Agua Pesada y FAE y el Departamento Desarrollo de Procesos.

5. OTRAS ACTIVIDADES

5.1. Instalación de un espectrómetro de plasma

Se inició la instalación en el laboratorio de Espectrografía de un espectrómetro de plasma cuya adquisición se completó a fines de 1981. El instrumento está constituido por una fuente de atomización-excitación de plasma inductivo de radiofrecuencia (ICP), ya existente, a la que se acopló un monocromador programable controlado por computadora. El sistema permitirá el análisis multielemental secuencial rápido de soluciones con límites de detección inferiores a los obtenidos por otras técnicas espectrométricas.

Hasta el momento se ha completado la adecuación del local del laboratorio y la instalación de las facilidades auxiliares, en particular un dispositivo para provisión de argón. Asimismo se ha puesto en condiciones operativas el generador de radiofrecuencia (2) y se ha efectuado la alineación preliminar del monocromador. La puesta en funcionamiento del sistema completo requerirá subsanar una falla en la unidad

(2) Con la colaboración de C. J. Noutary, Sección Espectrometría de Masas y M.G. Denari.

de discos de memoria de la computadora y por otra parte, contar con información adicional de la firma fabricante del sistema óptico respecto de las condiciones de operación de éste.

5.2. Asesoramiento al Proyecto FAE (3)

Se prestó asesoramiento y colaboración al Proyecto FAE durante las tareas de instalación y calibración del sistema espectrométrico "Baird" ubicado en el laboratorio de Control Químico de la Fábrica de Aleaciones Especiales. Dicho instrumento se destinará al control analítico de diferentes materiales componentes de los elementos combustibles.

5.3. Colaboración con el Departamento Materiales de la Gerencia de Desarrollo

A solicitud del organismo que dirigió el Octavo Seminario Latinoamericano a nivel posdoctoral: Técnicas de Análisis en Metalurgia (agosto 1982), se dictaron las clases correspondientes a Espectroscopías de Emisión y Absorción Atómica. (D.A. Batistoni).

6. CURSOS, CONGRESOS, ETC.

- Se dictó un curso teórico-práctico sobre espectrometría de absorción atómica en la Asociación Química Argentina.
- Se participó del XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba, septiembre 1982 y de las Primeras Jornadas Argentinas de Informática en las Ciencias Químicas, Buenos Aires, noviembre de 1982.

(3) Conjuntamente con el Dr. Osvaldo O. Guido

7. PUBLICACIONES, INFORMES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS

D.A. Batistoni y J.H. Capaccioli; "Análisis isotópico de litio por espectroscopía de emisión óptica". Anales Asoc. Quim. Arg. 70, 231 (1982).

S.S. Farías de Funes, F. Azcoaga, A.M. Grande y J.H. Capaccioli; "Determinación de lantánidos en concentrados y en productos purificados de uranio". Presentado en el XV Congreso Argentino de Química, Córdoba, Septiembre 1982.

M.I. Fuertes, L.H. Erlijman y D.A. Batistoni; "Aplicaciones de la técnica de nebulización pulsada en espectrometría de absorción atómica". *ibid.*

P.N. Smichowski y D.A. Batistoni; "Determinación de titanio y vanadio en concentrados de uranio por espectrometría de absorción atómica"; *ibid.*

A.L. Pazos, L.H. Erlijman y D.A. Batistoni; "Determinación de impurezas en dióxido de uranio por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica"; *ibid.*

SECCION ELECTROQUIMICA

1. PERSONAL

A-9 Lic. Jorge F. MAGALLANES, Responsable de Sección (1)

A-8 Dra. Aurora F. CARIDI

B-16 Daniel F. MINGORANCE

Bec. A-1 Lic. Raquel T. GUETTAR

(1) Se reintegró de beca de perfeccionamiento profesional en la North-western University el 15-I-82

2.DETERMINACION DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE COMPLEJOS DE LIGANDOS MIXTOS

Trabajo destinado a medir cuantitativamente el equilibrio en solución entre un ión metálico y uno o más ligandos simultáneamente.

Las técnicas polarográficas han demostrado ser aptas para el estudio de este tipo de sistemas, aunque la metodología está aún en estudio y desarrollo.

Este conocimiento permitirá evaluar la eficacia de los agentes de limpieza descontaminantes utilizados en los circuitos de agua de los reactores nucleares de potencia, los cuales contienen, entre otros componentes, mezclas de agentes complejantes para solubilizar los sólidos depositados.

Este trabajo se realiza por sugerencia y en colaboración con el Departamento Química de Reactores.

3. COMPORTAMIENTO DE POLIELECTROLITOS SOBRE SUPERFICIES CARGADAS

Las técnicas electroquímicas han comenzado a aplicarse al estudio de las propiedades de los polielectrolitos, en especial a su interacción con iones metabólicos en solución.

En la primera etapa, este trabajo tratará de apreciar la adsorción de polielectrolitos sobre la superficie del electrodo gotero de mercurio.

El comportamiento ante superficies sólidas cargadas permite evaluar el efecto de estos compuestos sobre micelas.

Los polielectrolitos son utilizados en los métodos de limpieza de circuitos de agua o tratamiento de aguas para controlar las especies en solución.

Este trabajo se realiza por sugerencia y en colaboración con el Departamento Química de Reactores.

4. ELECTRODEPOSICION DE PELICULAS DE OXIDO METALICO

Las técnicas de deposición de películas opacas de óxidos metálicos negros se han desarrollado últimamente para recubrir colectores solares.

En una primera etapa se trata de reproducir a escala de laboratorio una metodología confiable para el tratamiento superficial y recubrimiento de probetas de acero, sobre la base de la bibliografía especializada y publicaciones de patentes.

Este trabajo se realiza a solicitud y con subvención de la División Energía Solar.

5. PROCESAMIENTO DE DATOS

Se prosiguió con la instalación del sistema de adquisición de datos de instrumentos de laboratorio para su posterior procesamiento en la máquina IBM/379. El sistema está actualmente en la fase de prueba. Se está desarrollando paralelamente el software necesario, el cual incluye rutinas específicas para equipos de este Laboratorio y otras de uso general. De estas últimas, realizadas en lenguaje FORTRAN IV, se da a continuación una breve descripción debido a que pueden ser de interés para otros usuarios:

WMEDIO: Subrutina que calcula anchos de altura media de pico.

- MAXMIN: Subrutina que calcula el máximo o mínimo elemento de un vector dado.
- REGRE: Subrutina para regresión lineal e interpolación sobre la base de la recta de regresión.
- SMOOTH: Regularización y/o derivación mediante el método de convolución de SAVITZKY-GOLAY con coeficiente generador para un polinomio de longitud seleccionable.
- ADMIT: Cálculo de la admitancia de una red R serie-R paralelo- C paralelo en función de la frecuencia.
- LEEDIS: Lee selectivamente una fracción de un archivo de diskette y ordena los datos en uno o dos vectores.

6. OTRAS TAREAS DE CALCULO

Consistió en la adaptación y prueba del programa POLAG enviado por D.J. LEGGETT para optimización y prueba de constantes de equilibrio de sistemas de complejos con ligandos mixtos. Esta tarea forma parte del trabajo detallado en I.A.

7. DESARROLLO DE UN METODO POLAROGRAFICO PARA LA DETERMINACION DE:

- a) Cu^{2+} y Zn^{2+} en forma conjunta y en presencia de Fe^{3+} .
- b) Fe^{3+} en muy baja concentración (vestigios)

Estas determinaciones se realizaron como parte de un trabajo del Departamento Química de Reactores sobre "Transportes de productos de corrosión en el secundario de un PWR".

Las muestras para (a) provenían del ataque del depósito recogido por filtrado del agua de refrigeración del circuito secundario de la Central Nuclear Atucha I.

Las muestras para (b) eran directamente del agua de refrigeración.

Para las muestras (a) se utilizó la polarografía de pulso diferencial con buenos resultados. En las muestras (b) no se pudo detectar el Fe^{3+} con técnicas aún más sensibles que ésta.

8. SERVICIOS ANALITICOS

Se detalla a continuación el tipo de muestra, cantidad de muestra y las determinaciones realizadas durante el período que comprende este informe.

<u>TIPO DE MUESTRA</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>DETERMINACION</u>
Pastillas de UO_2	4	Relación oxígeno/uranio
Polvo de UO_2	4	" " "
Polvo de U_3O_8	1	" " "
Polvo de UO_3^*	1	uranio IV

(*) Esta determinación no es de rutina por lo que hubo que desarrollar un método adecuado para la determinación solicitada. Esta consistió en disolver el polvo en ácido acético a 110°C , a fin de conservar el estado de oxidación de las especies durante el ataque, ya que el ácido fosfórico utilizado habitualmente para este fin no disuelve la muestra adecuadamente. Luego de la solubilización se ajusta el pH a 5 con solución de amoníaco. Finalmente la determinación cuantitativa se realizó midiendo la onda anódica de oxidación del U IV por polarografía de pulso diferencial utilizando la técnica del sobreagregado de solución estándar de U IV.

9. CURSOS, CONFERENCIAS, CONGRESOS, ETC

9.1. Se dictó un curso de FORTRAN IV de nueve semanas de duración con tres clases semanales de una hora y media cada una. Este abarcó aspectos teóricos y prácticos del tema. Asistieron 18 personas y estuvo a cargo del Lic. Jorge MAGALLANES

9.2. Se dictaron 4 cursos de CMS de cuatro horas de duración cada uno, con aprendizaje sobre las terminales. Asistieron 18 personas y estuvo a cargo de la Dra. Aurora CARIDI.

9.3. Se dictó una clase sobre METODOS ELECTROQUIMICOS. SU APLICACION EN EL CAMPO METALURGICO. Comprendió seis horas de duración y esencialmente se difundieron conocimientos básicos de electroanalítica y sus áreas de aplicación. Esta clase formó parte del OCTAVO SEMINARIO LATINO-AMERICANO DE METALURGIA, organizado por el Departamento Materiales de la CNEA y patrocinado por la O.E.A. Estuvo a cargo de la Dra. Aurora CARIDI.

9.4. Se dictó una conferencia plenaria durante las "Primeras Jornadas Argentinas de Informática en las Ciencias Químicas" desarrolladas en la Asociación Química Argentina del 8 al 10 de noviembre de 1982. El tema sobre el cual versó fue "Simulación Digital en Electroquímica. Fundamentos y Algunas Aplicaciones" y estuvo a cargo del Lic. Jorge MAGALLANES.

9.5. Se prestó asesoramiento en técnicas electroanalíticas al becario Ricardo ESPINOZA del INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR, sobre los aspectos teórico-prácticos de la determinación de la relación O/U en la oxidación de uranio y pastillas sinterizadas de elementos combustibles.

También se le dio un panorama global de las distintas técnicas electroanalíticas, sus aplicaciones y las necesidades de equipamien-

to básico para un laboratorio de este tipo.

9.6. Se prestó asesoramiento sobre la técnica de voltametría de redisolución anódica sobre película de mercurio. Este consistió en material bibliográfico, material para la construcción de un electrodo de carbón vítreo y los lineamientos generales a seguir en el trabajo y fue dado a la División Tecnología del Plutonio.

9.7. Asesoramiento para la purificación de mercurio de grado tri-distilado (prestado al Grupo Elementos Combustibles del Centro Atómico Constituyentes).

SECCION QUÍMICA ANALITICA EN MEDIOS ACTIVOS

1. PERSONAL

A-10 Lic. Horacio ALZABET, Responsable de Sección
A-10 Lic. Roberto SERVANT
A-11 Lic. Ricardo CRUBELLATI
A-12 Lic. Alfredo PIERRI
B-10 Téc. Norberto DI SANTO
B-14 Téc. Guillermo GONZALEZ
Adm-10 Felisita López de DI PIANO
Contratado Gustavo GIL
Contratado Claudio DE VIDA
Sr. Néstor PARISSE (1)

(1) Estudiante de la Licenciatura en Química, del Proyecto LPR.

2. DETERMINACION SIMULTANEA DE URANIO, HIERRO Y ACIDEZ LIBRE POR POTENCIOMETRIA ACIDO-BASE

Se utilizará dicho método para la determinación conjunta de esas tres especies en los puntos de muestreo de la planta LPR donde sea necesario.

El método propuesto se basa en el agregado de fluoruro de potasio que permite, al complejar al uranio y al hierro, titular la acidez libre sin precipitación de ellos. Se continúa hasta el segundo punto final en donde se determina el hierro que precipita como óxido hidratado antes que el uranio, y luego hasta encontrar el tercer punto final que corresponde al actínido. Se hicieron estudios estadísticos para investigar influencias mutuas de las especies y se determinó un algoritmo para cada uno, teniendo en cuenta las cantidades presentes de los otros.

Se confeccionó un programa en idioma BASIC para efectuar la iteración hasta alcanzar un error mínimo.

Se pueden determinar entre 8 y 50 mg de uranio, entre 0,1 y 0,5 milimoles de ácido libre y entre 4 y 13 mg de hierro (III).

3. DISEÑO, CONSTRUCCION Y ENSAYO DE UNA CELDA DE TITULACION ROTATORIA SEMIAUTOMATICA

Para realizar titulaciones de muestras radioactivas en recintos estancos es necesario minimizar el manipuleo de la muestra, de los reactivos y del equipo en sí y se deben reducir los volúmenes de residuos generados.

Teniendo en cuenta estos requerimientos, se diseñó una celda de titulación que permita introducir la muestra y los reactivos por tube-

rías y retirar los residuos por otro conducto sin apertura del recinto de reacción.

La idea central es tener un recipiente que rote (en lugar de la situación clásica: agitador en una celda estática) a una velocidad controlable.

Al rotar el recipiente, el líquido se agita por la turbulencia producida alrededor de los electrodos y si la velocidad es suficientemente alta, el efecto centrífugo hará escapar la solución, produciéndose así el desagote.

Se está probando la eficiencia de la agitación para diferentes posiciones de los electrodos y diferentes velocidades.

4. ANALISIS DE MUESTRAS DE UO_2 DEL PROGRAMA DE INTERCOMPARACION DE LABORATORIOS DEL OIEA

Se recibió una muestra de UO_2 (SR 40) que se analizó siguiendo los métodos de: Davies y Gray modificado (NBL) y coulombimetría a potencial controlado, utilizando un titulador automático "Metrohm Titrprocessor " E-636.

La solución titulante (dicromato de potasio 0,1 N) fue valorada con el patrón SRM 950a de U_3O_8 del NBS.

Se recibió el informe preliminar del OIEA en el cual se comunica la evaluación de nuestros resultados y su comparación con el valor aceptado.

Se concluye que las dos técnicas presentaron una excelente exactitud, siendo más precisa la volumetría rédox, pero más exacta la coulombimetría.

5. DETERMINACION DE BAJAS CONCENTRACIONES DE SULFATO POR POTENCIOMETRIA DE PRECIPITACION CON UN ELECTRODO SENSITIVO A Pb (II)

Cuando es necesario determinar entre 1 y 8 mg de sulfato en soluciones ácidas (hasta $[H^+] = 5 M$), el analito se separa por cromatografía líquida en columna de alúmina. El eluido se titula con una solución de perclorato de plomo, ya sea con indicación visual del punto final, o por medición de la actividad de los iones Pb (II) en solución mediante un electrodo sensitivo. Tales valoraciones se realizan en metanol 80 % - agua 20 % con lo que alcanza un límite de determinación de 1 mg de analito.

Para mejorar tal límite se ensayaron distintos solventes en diferentes proporciones, pero con la variante de disminuir la concentración de titulante (0,01 M a 0,05 M) y utilizar un titulador potenciométrico con microprocesador "Metrohm" modelo E 636, programable. Se estudiaron los solventes: metanol, acetona y dioxano, habiéndose llegado a titular 50 microgramos de sulfato en 100 mililitros de dioxano 80 % - agua 20 % con una precisión del 10 %.

6. ESTUDIO DE COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE FISION POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA A PARTIR DE UNA SOLUCION SINTETICA

Con el objeto de estudiar el comportamiento de los productos de fisión en el proceso LPR, se partió de una solución sintética y se pro-

cedió a su extracción con solución de TBP al 30 % en dodecano.

En ambas fases, se determinarán todos los elementos presentes, lo que permitirá tener un perfecto control sobre su distribución en las distintas etapas del proceso LPR. Estos métodos contribuirán también, una vez que la planta esté en marcha, a la evaluación de elementos presentes como así también a obtener información sobre la composición de los residuos que provengan del proceso.

7. ENSAYO DE METODOS ANALITICOS PARA URANIO EN ALTAS Y BAJAS CANTIDADES EN SOLUCIONES SIMULADAS DE PLANTA

Estos métodos se ensayaron sobre soluciones sintéticas, tratando de reproducir las condiciones de las muestras en las que se realizará la determinación de uranio.

Se ensayó el método para la determinación simultánea de uranio y acidez con resultados satisfactorios.

Luego se efectuó una extracción líquido-líquido con solución de TBP al 30 % en dodecano, y en la fase acuosa se analizó uranio por el método combinado de extracción del actínido con óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) en ciclohexano y posterior determinación espectrofotométrica con TAAP. Se estudió el efecto de todos los elementos agregados, no encontrándose interferencias significativas.

8. ESTUDIOS SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION DE ALEACIONES EN PRESENCIA DE FLUORURO

Se ensayaron cinco temperaturas diferentes y tres soluciones de ataque.

Para evaluar la corrosión de las probetas se midió:

- a) pérdida de peso durante un período prolongado de ataque (24-48 horas)
- b) análisis químico de la solución resultante del ataque.

Se empleó un método espectrométrico para níquel, con el que se pudieron detectar pequeñas cantidades de material disuelto ($2 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$).

Este método permitió construir curvas de corrosión, que posibilitaron evaluar las mejores condiciones de operación para cada solución empleada

9. ENSAYO DE CORROSION DE UN EVAPORADOR EN MEDIO SULFURICO

Se evaluó la velocidad de corrosión de un evaporador que trabaja con soluciones nítricas que contienen iones hierro (III) y sulfato.

Las experiencias de velocidad de corrosión se efectuaron por pérdida de peso de una probeta que se sometía a ataques de 48 horas a ebullición en la solución bajo ensayo.

Se determinó la velocidad de corrosión en dos concentraciones diferentes que corresponde a las soluciones de entrada y salida del evaporador.

Mediante una experiencia en la cual se reemplazó el ión $\text{SO}_4^{=}$ por nitrato, se concluyó que la fuente de corrosión es el ión sulfato.

10. DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE TBP POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Se está estudiando esta técnica para ser utilizada con carácter de rutina en la planta LPR, debido a la mayor simplicidad que ofrece con respecto a otros métodos determinativos propuestos para TBP.

Se probaron columnas con distintos tipos de fases estacionarias y se optimizaron las condiciones para la determinación en solución de hexano y cloroformo, utilizando un detector de ionización de llama y detectores específicos para compuestos órgano-fosforados, fotométrico de llama y termoiónico.

11. DETERMINACION DE PRODUCTOS DE DEGRADACION DEL TBP POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Se está estudiando la determinación de ácido dibutilfosfórico y ácido monobutil fosfórico por cromatografía gaseosa utilizando detectores específicos para compuestos órgano-fosforados.

El método consiste en una separación de estos productos de iones inorgánicos presentes y una esterificación con diazometano o silanización, previo a la determinación cromatográfica.

Se está construyendo el equipo para realizar dicha esterificación. Esta técnica será utilizada para estudiar la degradación térmica y radiolítica del TBP.

12. SEPARACION DE MICROCANTIDADES DE URANIO POR CROMATOGRAFIA DE EXTRACCION EN COLUMNAS CAPILARES

Se estudió el comportamiento y aplicabilidad de columnas capilares abiertas (1-1,5 mm de diámetro interno y 8 m de longitud), para la separación de uranio de otros iones y su posterior determinación, con TBP como fase estacionaria.

Se probaron dos técnicas: elución directa del uranio con el reactivo cromogénico (dibenzoilmetano en etanol-piridina) y elución con una solución diluída de ácido nítrico (que permite utilizar el mismo extractante varias veces).

Se estudiaron las condiciones y volúmenes de soluciones de lavado y elución, la curva de saturación de la columna y la separación de uranio de otros elementos, siendo la recuperación de uranio en todos los casos el 100 % dentro de los límites de la determinación espectrométrica.

La utilización de columnas capilares en este tipo de separaciones tiene varias ventajas con respecto a las columnas empaquetadas, especialmente cuando es necesario trabajar en condiciones remotas con muestras altamente radioactivas.

13. DETERMINACION DE BAJAS CANTIDADES DE HIERRO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION MOLECULAR UTILIZANDO EXTRACCION POR SOLVENTES

Se diseñó una técnica para la determinación de hierro en muy bajas cantidades en presencia de grandes cantidades de uranio y otros elementos para ser aplicado a soluciones provenientes del proceso del LPR.

Se utilizó como agente cromogénico para el hierro, batofenantrolina disuelta en isopentanol, lo que elimina las interferencias producidas por elementos coloreados. Se estudió el comportamiento de distintos solventes, la influencia del pH y la relación de volúmenes de fase acuosa a fase orgánica en la extracción.

Para el caso de muestras que contengan los iones interferentes se aplicó una separación previa por cromatografía de extracción con TBP en medio de ácido clorhídrico.

Es posible además realizar una concentración de la muestra para mejorar aún más el límite de detección, que en las condiciones normales de trabajo es de 30 ng ml^{-1} .

También se estudió la precisión del método, encontrándose una desviación estándar relativa de 0,53 % para una serie de 11 determinaciones (95 % de confiabilidad y $6 \text{ } \mu\text{g}$ de Fe).

14. DETERMINACION DEL ESTADO DE OXIDACION DE URANIO EN SOLUCIONES DE PROCESO POR UN METODO ESPECTROMETRICO "CUASI" EN LINEA

El Departamento Ingeniería de Plantas Químicas está desarrollando un proceso de generación electroquímica de nitrato de uranio (IV). Para seguir la marcha de la experiencia se deberá medir en forma reiterada la concentración de U (IV) en la solución.

Debido al volumen reducido del reactor que se está ensayando pareció óptimo usar un método de análisis en línea. Como el U (IV) tiene fuertes bandas de absorción en el visible se decidió aplicar la espectrometría directa.

Se utilizó un equipo "Baush & Lomb" modelo 2100 con celda de flujo termostatzada (capacidad 0,3 ml), una pequeña bomba peristáltica y una programadora con impresora que registra la absorbancia y ordena la operación de la bomba.

Se calibró el equipo generando U (IV) por vía electroquímica con un culombímetro "PAR" 179.

En este momento se está ensayando el efecto del estabilizante (ácido sulfámico o hidrazina) sobre la determinación.

15. DETERMINACION ESPECTROMETRICA DIRECTA DE SULFATO EN SOLUCIONES RADIATIVAS

El método se basa en una destilación reductora del analito como sulfuro de hidrógeno con posterior recolección en una solución de hidróxido de sodio y desarrollo de una reacción colorimétrica.

La mezcla reductora consiste en ácido iodhídrico concentrado y cloruro estannoso, en caliente y la reacción colorimétrica se basa en la reducción de vanadio (V) a (IV) por medio del sulfuro y formación del complejo 1:1 de V (IV)/eriocromocianina R a pH = 4,2.

Se estudiaron las condiciones de la reacción y se diseñó y construyó el equipo de reducción/destilación.

Se estudiarán las características de la reducción (cantidades de reactivos, masa de analito, volumen de solución a analizar, interferencias, etc.).

Se espera determinar concentraciones de sulfato de $1 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$.

16. INTERFERENCIAS EN EL ANALISIS ISOTOPICO DE URANIO POR ESPECTROMETRIA DE MASAS POR TERMOIONIZACION

(Ver actividades de la Sección Espectrometría de Masas).

17. ANALISIS DE COMPUESTOS DE URANIO Y OTRAS MUESTRAS

Se cumplió el servicio analítico al Proyecto LPR, que se resume en el cuadro siguiente:

Naturaleza	Sector solicitante	Determinación	N°de muestras	Método
		Uranio y acidez	240	Titrimetría a/b en presen- cia de F ⁻
		Uranio micro y mesocantidades	84	DBM
Soluciones de uranio	ING.BASICA; PROCESOS	Uranio (micro- cantidades)	21	TAAP
		Uranio (micro- cantidades)	33	DAVIES y GRAY
Soluciones de uranio	Lab. de producción de uranio metálico	Uranio (macro- cantidades)	25	DAVIES y GRAY (en campana radioquímica)
		Uranio (micro- cantidades)	5	TAAP
UO ₃ -U ₃ O ₈ -U, luego de disolución	Lab. de pro- ducción de uranio metá- lico	Impurezas (Fe, Cr, Ni,Mn, Cu, Pb, Al, Mo, Cd)	15	Absorción ató- mica con atomi- zación electro- térmica
ACEROS	División Con- trol de cali- dad	Ensayo de corro- sión	5	Test de HUEY
Solución de extractante	Procesos	TBP (micro- cantidades)	23	Potenciometría a/b indirecta
Soluciones de procesos	Procesos	TBP (micro- cantidades)	68	Espectrometría DBM indirecta o absorción atómica electro- térmica

TOTAL 496

18. OTRAS ACTIVIDADES

Como parte de sus funciones de apoyo al Departamento Ingeniería de Plantas Químicas y Proyecto LPR se realizaron las siguientes tareas generales:

18.1. Revisión de la metodología del control analítico del Proyecto LPR.

18.2. Selección y gestión de compras del equipamiento analítico del LPR y del Sector Química Nuclear.

18.3. Estudios preliminares sobre análisis químicos en línea.

18.4. Informe técnico sobre el estado actual de la metodología e instalaciones analíticas del proyecto LPR.

19. PUBLICACIONES

19.1. Internas

- R. Crubellati, N. Di Santo y A. Pierri; "Determinación de bajas cantidades de fosfato de tri-n-butilo por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica". PQ/Q/QA-52.
- R. Crubellati; "Determinación de gadolinio por absorción atómica con atomización electrotérmica"- Informe preliminar. PQ/Q/QA-53.
- R. Crubellati; "Determinación de gadolinio en presencia y en ausencia de uranio por espectrometría de emisión con excitación por plasma inductivo"-Informe preliminar. PQ/Q/QA-54.
- R. Crubellati y G. González; "Determinación conjunta de uranio y acidez libre por potenciometría ácido-base". PQ/Q/QA-55.

- R. Crubellati y N. Di Santo; "Determinación de rutenio por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Aplicación al análisis de residuos radioactivos". PQ/Q/QA-66.
- R. Cretella, C. Noutary y R. Servant; "Informes I, II y III. Asesoramiento en espectrometría de masas al Proyecto LPR". PQ/Q/QA-67.
- R. Cretella, F. Dal Fávero y R. Servant; "Interferencias en el análisis isotópico de uranio natural por espectrometría de masas por térmioionización y detección con multiplicador electrónico". PQ/Q/QA-65.

19.2. Externas

- W. Coerdts, R. Crubellati, E. Mainka y H. Mueller; "Determination of gadolinium in nuclear fuels. A comparison of methods". Journal of Nuclear Materials 106 (1-3 109, 1982).

19.3. Presentados en Congresos y Reuniones Científicas

- XI Congreso Argentino de Química
- R. Crubellati, N. Di Santo y A. Pierri; "Determinación de microcantidades de fosfato de tri-n-butilo por espectrometría de absorción atómica con absorción electrotérmica".
- R. Crubellati y N. Di Santo; "Determinación de rutenio por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Aplicación al análisis de residuos radioactivos".

- R.F. Cretella, J. Dal Fávero y R. Servant; "Interferencias en el análisis isotópico de uranio por espectrometría de masas de termionización, utilizando multiplicador electrónico.

- I Jornadas de Informática en las Ciencias Químicas:

- G. Locascio*, J.L. Contartese* y H. Alzabet; "Interfase microcomputadora-espectrofotómetro. Espectrometría de derivadas".

- H. Alzabet, J. Contertese* y G. Locascio*; "Medición del pH por microcomputadora e interfase digitalizada".

(* FCEyN, UBA)

20. ASISTENCIA A CONGRESOS

- XVI Congreso Argentino de Química, 19 al 24 de septiembre de 1982, Córdoba.

- II Conferencia Internacional de Transferencia de Tecnología Nuclear (ICONTT II), 1 al 5 de noviembre de 1982, Buenos Aires.

- I Jornadas de Informática en las Ciencias Químicas, 8 al 10 de noviembre de 1982, Buenos Aires.

21. CURSOS DE CAPACITACION

21.1. Dictados

Se continuó hasta el 30 de junio con el dictado del curso de capacitación sobre química analítica en medios activos para el personal profesional ingresado al Proyecto LPR. Constó de clases teóricas y prác-

ticas. Se editaron apuntes teóricos y prácticos. Participó todo el personal de la sección.

21.2. Asistidos

- Curso de VM/CMS para la IBM 370. Dictado por el Lic. Emir Garza (CNEA).
- Diagramación lógica. Sr. Martín Denari (CNEA).
- Programación en FORTRAN IV. Lic. Jorge Magallanes (CNEA).
- Cromatografía gaseosa en columnas capilares. Dictada por personal de Hewlett-Packard Argentina.

MÉTODOS ESTADÍSTICOS

1. PERSONAL

A-7 Dr. Fernando AZCOAGA

B-15 Martín G. DENARI

2. TRABAJOS REALIZADOS

2.1. El Sr. M.G. Denari conjuntamente con el Ing. C.J. Noutary del Laboratorio de Espectrometría de Masas, estudiaron y realizaron gran parte de la instalación eléctrica del equipo de plasma inductivo, como así también la instalación y puesta en marcha de la computadora PDP/04, que acompaña al equipo.

2.2. Asesoramiento a distintos sectores

Se brindó colaboración a distintos sectores del Departamento, consistente en la aplicación de Métodos Estadísticos para la Experimentación, para la resolución de problemas generales de comparación de muestras, presentación de resultados y análisis de variancia y covariancia aplicado a representaciones gráficas.

2.3. Colaboración en la realización de los siguientes trabajos:

- Programa de computación FORTRAN para calibración de emulsiones fotográficas mediante la transformada de KAISER; M.G. Denari y S. Farías de Funes.

- Programa FORTRAN para obtención de información cuantitativa a partir de datos microfotométricos de emulsiones fotográficas; M.G. Denari y S. Farías de Funes.

2.4. Asesoramiento al Laboratorio Espectrometría de Masas en el Desarrollo de un conjunto de programas de cálculo; realizado por M.G. Denari.

3. CURSOS DICTADOS

3.1. Introducción a la computación. (Dictado por M. Denari)

El curso sirvió básicamente para dar las ideas principales de introducción a la diagramación lógica.

Asistieron a él personal del Departamento Química y de otros sectores de la CNEA. Se dictó en dos ocasiones, a causa de la gran cantidad de concurrentes.

3.2. Técnicas especiales de diagramación. (Dictado por M.Denari)

El temario desarrollado durante el curso fue el siguiente:

- Descripción de hardware.
- Comparación entre computadoras de laboratorio y computadoras de procesamiento en lotes.
- Técnicas especiales de diagramación (su aplicación a problemas químicos).
- Preparación y establecimiento de un sistema científico.
- Introducción al teleproceso: descripción de redes.

4. INFORMES INTERNOS

4.1. Error y desviación en las actividades humanas

Se realiza una síntesis sobre las diferencias fundamentales entre error y desviación y se establece una metodología para minimizar los errores que puedan cometerse.

4.2. Representaciones gráficas por computadoras

Su objetivo es difundir una nueva concepción en las tareas de una computadora que es la generación de representaciones gráficas.

Se mencionan también una serie de pautas, para ser consideradas en la generación de dichas representaciones.

4.3. Computación en Espectrometría de Masas

Colaboración en el desarrollo de programas para tratamiento de datos. (Ver índice Espectrometría de Masas)

4.4. En preparación:

- Métodos estadísticos para la experimentación
- Distribuciones estadísticas
- Límites de confianza

5. PUBLICACIONES EXTERNAS

F. Azcoaga; "Diferentes tipos de distribuciones". Ciencia Divulgada 2, 19 (1982).

F. Azcoaga; "Ensayos de hipótesis: "t, F, χ^2 ". Ciencia Divulgada 2, 66 (1982).

F. Azcoaga; "Método de Análisis de variancia". Ciencia Divulgada 2, 108 (1982).

6. ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS, CURSOS, EXPOSICIONES, CONGRESOS, ETC.

- Inforexco 82
 - Expoficina
- } Sistemas de computación, informática y tratamiento de datos.
- Simposio Nacional del Control Automático.
 - Primeras Jornadas de Informática en las Ciencias Químicas. El curso tuvo lugar en la Asociación Química Argentina.
 - 43° Período de Sesiones del Instituto Internacional de Estadística. Las sesiones tuvieron lugar en el Teatro General San Martín de Buenos Aires.

DIVISION FISICOQUIMICA

1. PERSONAL

A-6 Dr. Enrique A. ROJO, Jefe División
A-8 Dr. Alberto H. LAMMIRATO
A-9 Ing. Norberto R. STREHAR, Resp. Secc. FQ. de Interfases
A-10 Lic. Pablo BRUZZONI, Resp. Secc. FQ. de Superficies (3)
A-12 Lic. Cristina A. DELFINO
B-6 Osvaldo A. LIRES, Resp. Secc. Desarrollos Experimentales
B-10 Roberto APRILE
B-11 Ricardo GARAVAGLIA
B-13 Zunilda SCHMIDT
MP-10 Anacleto FERNANDEZ
TJ-10 Juan N. CAMPOS (1)
AC-11 Lic. Daniel BUSCEMI (2)
AC-11 Lic. Arturo L. BURKART (1)
AC-12 Lic. Juan R. COLLET (1)
AC-13 Ing. Eduardo COGOZZO (1)
AC-13 Lic. Juan J. MORAS (1)
BC-10 Isabel VAZQUEZ (2)
BC-13 Alberto TORRES (2)
BC-14 Augusto ZONIS (1)
BC-15 Alejandro RAMIREZ (2)
BC-16 Osvaldo N. CANCELA (1)
Bec. A-2 Gustavo S. DUFFO (1)

(1) En comisión permanente provenientes de Proyectos Agua Pesada

(2) En comisión provenientes de Proyectos Agua Pesada, con dedicación parcial.

(3) Desde el 2/V/82 becado en la Universidad de Karlsruhe (Seminario Internacional de Fisicoquímica).

2. SECCION DESARROLLOS EXPERIMENTALES

2.1. Oxidación de sulfuro de hidrógeno

Se completaron las experiencias comenzadas en períodos anteriores, estableciéndose un método operativo utilizándose óxido de cobre como oxidante en un sistema de alta presión.

Se redactó el método de análisis para la Planta Experimental de Agua Pesada (Q/FQ/AP M-7).

2.2. Retención de radioiodo en efluentes gaseosos por sorbentes sólidos

Se concluyeron los ensayos de retención de ^{131}I con carbón activado impregnado con tri-etilen-diamina (TEDA); ioduro de potasio y mezclas IK/TEDA, como servicio para el Proyecto LPR.

Los resultados se incluyeron en el Informe PQ/Q/FQ-70.

2.3. Estudio de distribución de TBP entre solución de ácido nítrico y solvente

Se concluyó la obtención de la curva de equilibrio y los resultados fueron publicados en el Informe PQ/Q/FQ-69. Este servicio también fue solicitado por el Proyecto LPR.

2.4. Estudios de métodos para la determinación de tensión superficial como parte de un estudio general sobre formación de espumas

Se continuó con los estudios realizados en períodos anteriores. Se redactó el Informe PQ/Q/FQ-68.

Se comenzó a efectuar mediciones en forma periódica, de tensión superficial en muestras de aguas naturales del río Paraná, a solicitud del Proyecto Agua Pesada.

Se redactó el método de análisis para la Planta Experimental de Agua Pesada (Q/FQ/AP-M6).

2.5. Análisis de hexafloruro de azufre

Se realizaron determinaciones de impurezas gaseosas por cromatografía gaseosa de hexafloruro de azufre a ser utilizado por el Proyecto TANDAR.

2.6. Relleno para una columna de destilación de D₂O

Se continuó con el estudio de las condiciones y reactivos óptimos para la obtención de una capa activada sobre la malla de bronce seleccionada para este fin.

2.7. Determinación de concentración de agua pesada por espectrometría infrarroja

Se completó la puesta a punto del equipo de espectrometría infrarroja y del método analítico.

Se continuó con el entrenamiento de personal del Proyecto Agua Pesada.

Se redactó el Manual de Análisis para la Planta Experimental de Agua Pesada (Q/FQ/AP M-5).

2.8. Retención de ^{85}Kr en efluentes gaseosos

Se concluyó la revisión bibliográfica sobre el tema y se informó en el PQ/Q/FQ-71, como servicio para el Proyecto LPR.

2.9. Determinación de humedad en sulfuro de hidrógeno a presión

Se puso a punto un método para la determinación de humedad en sulfuro de hidrógeno a presión, por absorción en perclorato de magnesio.

Se redactó el método de análisis para la Planta Experimental de Agua Pesada (Q/FQ/AP M-12).

3. SECCION FISICOQUIMICA DE INTERFASES

3.1. LECS (Lazo experimental para circulación de sulfuro de hidrógeno)

La puesta a punto de la operación del LECS así como la optimización de algunos de sus equipos auxiliares (termostatación, sistema de ventilación, etc.) fueron llevados a cabo en su actual ubicación dentro de la cabina metálica transportable.

Se realizaron ensayos dinámicos con gas inerte, observándose un comportamiento satisfactorio del lazo; se interrumpió el avance del plan establecido en la etapa de operación con H_2S a 20 ata y 30 °C, debido a la fuga de gas de la cámara de presión a través de las cajas estoperas del soplador de gases, integrante del lazo.

3.2. Soplador tipo Roots

Con la finalidad de obtener el sellado adecuado en el soplador, se ensayaron una gran variedad de sellos blandos (anillos V y U).

Como última etapa con este tipo de sellos, se evaluó un sistema prensasellos con circulación de agua a presión.

El principio de funcionamiento se basa en la reducción de la diferencia de presión en la zona del sello blando para evitar un desgaste prematuro y/o excesivo del mismo.

Dado que el comportamiento de este dispositivo no fue el esperado debido al mal funcionamiento de anillos elastómeros componentes del prensasellos, se decidió la adquisición de sellos mecánicos.

Habiéndose descartado los sellos mecánicos de origen importado disponibles en el mercado, por su alto costo, se realizó una búsqueda de posibles proveedores en el ámbito nacional. Finalmente se contrató la ejecución de cuatro sellos; el diseño fue propuesto por la firma contratista.

Para la instalación de éstos se requerirá efectuar modificación en el soplador de gases; se solicitó la tarea al fabricante de esta máquina.

3.3. Otros equipos para circulación de H_2S

Paralelamente con el desarrollo del sello mecánico, se realizó la búsqueda, en el mercado local, de un equipo para circular H_2S que pudiera reemplazar al existente en el caso que no fuera satisfactorio el comportamiento de los sellos en ejecución.

Se analizaron distintas alternativas, en cuanto al principio de funcionamiento de la máquina y calidad de materiales a emplear.

El resultado de esta evaluación indicó la conveniencia de utilizar un ventilador contrífugo de una etapa; se cuenta con un diseño pre-

liminar, calidad del material a emplear y costo.

3.4. Revestimientos para protección

Ante la necesidad de bajar los costos del equipo mencionado en 3.3. se inició el estudio de distintos revestimientos para aplicar sobre acero al carbono, de tal forma que pudiera reemplazarse al acero inoxidable indicado para este fin.

De entre todos los materiales considerados, se decidió intensificar el estudio de depósitos metálicos de níquel y aluminio.

Se diseñaron y construyeron reactores de laboratorio que operan con presión de H_2S para evaluación de probetas tratadas con estos depósitos.

3.5. Circuito de líquidos del LECS

Para operar en forma continua al LECS, se recibió una bomba dosificadora con regulación de caudal.

Se realizó el diseño básico y de detalle de la bandeja de operación adecuada, así como el proyecto del tendido definitivo del circuito de líquidos.

3.6. Antiespumantes

Se puso nuevamente en marcha la línea de trabajo sobre evaluación previa de antiespumantes con el objeto de acotar el número de productos a ser ensayados en el LECS.

Las experiencias están destinadas a determinar la inercia química frente al H_2S , volatilidad y estabilidad térmica de los antiespumantes del tipo siliconados y surfactantes no iónicos.

3.7. Comité de Seguridad

El responsable de esta sección ha sido nombrado miembro del Comité de Higiene y Seguridad en el Trabajo en representación de la Dirección de Investigación y Desarrollo de acuerdo a lo solicitado por la Resolución N°820, para la implementación del Decreto N° 351/79 Reglamentario de la Ley N° 19.587-Higiene y Seguridad en el Trabajo.

4. FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES

4.1. Pasivación de acero al carbono

Se estudió la influencia de óxidos de hierro de la superficie del acero, sobre el proceso de formación de la capa pasivante de sulfuros de hierro y la calidad de la misma. Para ello se pasivaron probetas oxidadas. Se concluyó que: 1) se forma la capa de sulfuros de hierro y los óxidos preexistentes se eliminan totalmente; 2) la composición y la morfología de la capa, así como el tamaño de los cristales son similares a las formadas sobre superficies limpias; 3) los ensayos de adherencia de las capas, dieron resultados contradictorios.

Se continúa experimentando a fin de aclarar este último aspecto.

4.2. Protección superficial de acero al carbono durante su almacenamiento

Con el fin de evaluar uno de los métodos posibles de proteger las grandes piezas de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) de la acción corrosiva del medio ambiente durante el tiempo que demanda su construcción, transporte y montaje, se realizaron ensayos de aplicación de diversos aceites protectores de superficies.

Se probaron nueve productos provistos por varias empresas. Los ensayos consistieron en cubrir las probetas con una película del producto bajo análisis y dejarlas a la intemperie durante 15 días. Se realizó una evaluación de la capacidad protectora y la acción anticorrosiva de cada uno de los productos.

4.3. Decapado de superficies de acero al carbono con productos químicos

Se realizaron ensayos de aplicación de los productos de limpieza superficial "Rust Stripper" y "Solución TT" (Drew Química) en probetas oxidadas superficialmente. Los productos fueron propuestos por la firma mencionada como parte de un servicio de limpieza preoperacional de la PEAP.

Se evaluó la capacidad decapante y pasivante de los productos aplicados a distintas concentraciones, y con diversos grados de agitación.

4.4. Medición del flujo de hidrógeno permeado en probetas de acero ASTM A 516 Grado 60

Se continuó midiendo los niveles de permeación de hidrógeno en función de la temperatura, como contribución a estudios de corrosión en plantas de agua pesada.

4.5. Medición del coeficiente de difusión de hidrógeno en acero ASTM A 516 Grado 60

Para obtener resultados reproducibles se hizo necesario cubrir la probeta de acero con una película de paladio depositado. Ante la ausencia de productos comerciales se probaron diversos baños electrolíticos para deposición del paladio. Se probaron varias formas de activación de la superficie, se ensayaron distintos medios y catalizadores. Los me-

jores resultados se obtuvieron con hidracina en medio alcalino. Se continúa ensayando para mejorar la adherencia de la película al metal base.

Se continuaron realizando medidas de difusividad. Se están estudiando la influencia de las condiciones de cargamiento catódico del hidrógeno, así como de la historia previa de la probeta. Se continúa trabajando pues no se han obtenido resultados con la reproducibilidad deseada.

5. OTRAS TAREAS

Además de lo ya mencionado específicamente, se continuó el apoyo y asesoramiento al Proyecto Agua Pesada en lo referente al control físicoquímico de la PEAP, métodos para salvaguardias de la PIAP, recepción de agua pesada, etc.

6. PUBLICACIONES, INFORMES, etc.

J.R. Collet y G.S. Duffo; "Teoría y medición de tensión superficial y su relación con la formación de espuma". PQ/Q/FQ-68.

C.A. Delfino y Z.M. Schmidt "Equilibrio de fosfato de tributilo (TBP) entre mezclas de hidrocarburos y ácido nítrico". PQ/Q/FQ-69.

C.A. Delfino y Z.M. Schmidt; "Retención de radioiodo por carbón activado". PQ/Q/FQ-70.

A.H. Lammirato; "Retención de kriptón y xenón". PQ/Q/FQ-71.

A.L. Burkart; "Informe sobre decapado de superficies de acero al carbono con productos químicos. Pruebas de aplicación de Rust Stripper y Solución TT". PQ/Q/FQ-72.

G.S. Duffo ; "Hidrógeno en aceros". Informe interno.

A.H. Lammirato y F.Callarco*: "Patentes de invención". Informe interno.

D. Buscemi; "Determinación de concentración de agua pesada por espectrometría infrarroja". Q/FQ/AP/M-5.

G.S. Duffo y J.R. Collet; "Medición de tensión superficial con balanza de Du Nouy". Q/FQ/AP/M-6.

O.A. Lires y E.A. Rojo; "Conversión de sulfuro de hidrógeno en agua para análisis isotópico de deuterio en mezclas gaseosas de H_2S/H_2O ". Q/FQ/AP/M-7.

A. Ramírez, O.A. Lires y E.A. Rojo; "Determinación de humedad en sulfuro de hidrógeno". Q/FQ/AP/M-12.

(*) Facultad Ciencias Exactas y Naturales, UBA.

DIVISION QUIMICA INORGANICA

1. PERSONAL

A-5 Lic. Carlos B. AMAYA (1)
A-7 Dr. José BOTBOL (2)
A-8 Lic. Marta D. de ALBANI (3)
A-10 Lic. Hugo ALBANI (3)
A-9 Lic. Roberto KURTZ
 Dra. Meireille PEREC (4)
B-9 Marina C. de RODRIGUEZ
Bec. A-2 Maricel del SANTO
Bec. A-2 Daniel GAGLIARDINO (5)
MP-13 José S. MACRI
BC-12 Osvaldo ARES (6)
BC-12 Adriana CASA

-
- (1) Representante del PFAE ante INVAP
(2) Jefe de División a cargo
(3) En comisión en CAB , Planta Piloto Esponja de Circonio
(4) Perteneciente al CONICET
(5) Renunció el 30-X-82
(6) En comisión permanente procedente de PAP

2. OBTENCION DE MAGNESIO POR ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS

Los ensayos realizados con anterioridad permitieron fijar las condiciones experimentales para obtener un máximo de eficiencia en el proceso electrolítico y poder determinar el consumo específico para el amperaje de máxima eficiencia.

Las experiencias siguientes estuvieron orientadas a introducir un factor de economía en el proceso.

Ya que el cloruro de litio es el componente de mayor incidencia económica en la composición del electrolito, se ensayó un electrolito con menor concentración de este compuesto, manteniendo la mezcla menor densidad que la del magnesio metálico, a la temperatura de trabajo.

En los ensayos realizados se operó satisfactoriamente y no se detectó magnesio en la superficie, siendo extraído del fondo de la celda junto al barro anódico.

3. OBTENCION DE CIRCONIO POR ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS

Se construyó una celda que opera con cantidades de sales fundidas del orden de gramos, con el objeto de permitir un gran número de experiencias de distintas composiciones de electrolito y diferentes condiciones experimentales.

Simultáneamente se construyó una celda de características similares con capacidad para 3 kg. de sales que operará sobre la base de la información experimental suministrada por la celda de menor tamaño.

4. ESTUDIOS DE INTERCAMBIADORES IONICOS INORGANICOS

Se finalizó los estudios de las propiedades del fosfato de circonio y del óxido de circonio hidratado, como materiales de intercambio iónico en la separación de los cationes ^{60}Co y ^{137}Cs de soluciones acuosas, provenientes de la Central Nuclear Atucha.

La finalidad buscada fue concentrar los radionucleídos en un mínimo volumen posible, para facilitar de ese modo su posterior desecho.

Estos intercambiadores interesan por sus propiedades particulares de estabilidad a elevadas temperaturas y frente a la mayoría de los reactivos químicos, áreas éstas no cubiertas por las resinas orgánicas.

5. PREPARACION DE HIPOFOSFITO DE SODIO

A solicitud de INVAP S.E. se ha iniciado como tarea de apoyo a ese organismo el estudio a nivel de laboratorio de un método para la preparación de hipofosfito de sodio.

Dichos estudios están orientados a la obtención de un método con alto rendimiento, con reactivos obtenibles fácilmente en el comercio.

6. ESTUDIO DE REACCIONES DEL CLORURO DE CIRCONILO CON TIOCIANATO

Se realizaron reemplazos del ligante cloruro por el pseudo-haluro tiocianato en la especie acuosoluble $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ empleando tiocianato de potasio. De la solución acuosa conteniendo el complejo aniónico resultante, se aislaron dos compuestos por precipitación con CsCl y con $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$.

Los análisis químicos y los datos espectroscópicos obtenidos hacen presuponer la existencia de un grupo ZrO , dos grupos tiocianatos y un cloruro constituyendo el grupo aniónico, neutralizados por un ión Cs^+ en un compuesto y $C_5H_6N^+$ en el otro.

7. PURIFICACION DE ZR POR METODOS NO CONVENCIONALES

Se continuaron los estudios sobre el tema evaluándose los diferentes procesos alternativos.

Parte de la tarea se realiza en coordinación con el PFAE y P.P. Esponja de Circonio y se contó con la colaboración de personal de INVAP S.E.

Simultáneamente se continuaron realizando a nivel laboratorio estudios de las distintas variables fisicoquímicas inherentes a los sistemas involucrados.

8. ACTIVIDADES EN EL CENTRO ATOMICO BARILOCHE

Las tareas realizadas están vinculadas a las actividades del Proyecto FAE y del Departamento de Investigación Aplicada del CAB.

Principalmente se continuaron los trabajos iniciados en períodos anteriores, y se los enumera a continuación:

8.1. Eliminación de flúor en óxido de circonio

De acuerdo a los resultados obtenidos en escala de laboratorio, se desarrolló y probó en planta piloto un prototipo que satisface los requerimientos de calidad.

El producto final contiene menos de 50 ppm de flúor.

8.2. Cloración

Dentro de esta línea de trabajo, se siguieron ensayando mejoras del equipo y accesorios y se construyó un prototipo de mayor tamaño.

8.3. Reducción por magnesiotermia

Se completó la construcción y se ensayó un nuevo reactor de reducción.

Los resultados obtenidos se aplicaron en el diseño del equipo industrial.

8.4. Ampliación de la capacidad instalada de la Planta Piloto Esponja de Circonio

Las tareas de ingeniería fueron completadas y se inició la construcción de equipos principales, auxiliares e instrumentación.

8.5. Tratamiento superficial de metales

En este campo, se continuó con el desarrollo de técnicas aplicadas al tratamiento de superficies metálicas.

El asesoramiento incluyó la instalación de una facilidad piloto y su operación.

8.6. Laboratorio de controles físicos

Se prestó asesoramiento para la organización del mismo y para la selección de nuevas técnicas de controles físicos.

TALLER DEL VIDRIO

1. PERSONAL

B-8 Domingo FERNANDEZ, Responsable de Sección

BI-11 Enrique A. ROGANI

BI-16 Miguel A. JAIME

2. ACTIVIDADES

Se brindó el servicio de reparaciones y construcciones de aparatos, equipos y línea de vacío, a los laboratorios de la CNEA que lo solicitaron, como también para entes autorizados: (Hospital Escuela Gral. San Martín, Hospital Militar, INTI, INGEIS).

Este Taller está funcionando desde mediados de este año en el Centro Atómico Constituyentes, en un nuevo local.

Un resumen de los trabajos realizados es el siguiente:

SOLICITANTE	CONSTRUCCION	REPARACION
Gerencia Procesos Químicos	565	215
*Departamento Química de Reactores	228	114
Departamento Radiobiología	1.261	453
Departamento Física	124	30
Gcia. Protección Ambiental y Seguridad	12	35
Gcia. Suministros Nucleares	22	16
Departamento Desarrollo de Procesos	14	12
Laboratorio Moléculas Marcadas	27	16
División Metalurgia	29	52
Departamento Fuentes Intensas	1.061	91
Gerencia Exploración	3	10
División Planta de Producción	12	6
Gerencia de Desarrollo	29	2
Departamento Aplicaciones Biológicas	343	
Departamento Ingeniería	134	
Departamento Ingeniería Plantas Químicas	8	
Radiofármacos (Fabricaciones)	8	4
TOTALES	3.880	1.056

* También se cumple el mantenimiento de líneas de vacío.

Entre los elementos construídos se pueden citar: condensadores de vidrio, electrodos de metal-vidrio, celdas electrolíticas, celdas con refrigeración de agua, liofilizador de 100 mm, aparatos de cuarzo, hornos de combustión, cápsulas, ampollas y navecillas, columnas cromatográficas, aspiradores de gases, equipos de destilación, aparatos para determinar anhídrido carbónico, columna para procesos "sol-gel", termos de varias medidas, etc.

La mecanografía y corrección de este informe fue efectuada por la Sra. Graciela Sylvia MARSANS y el equipo administrativo del Departamento, durante el primer cuatrimestre de 1983.

BUENOS AIRES, abril de 1983

