

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 9	AÑO 1987

00.87.05
(03.87.00)
CNEA NT - 41/87
D/Q/6

Departamento Química

Informe Anual 1985

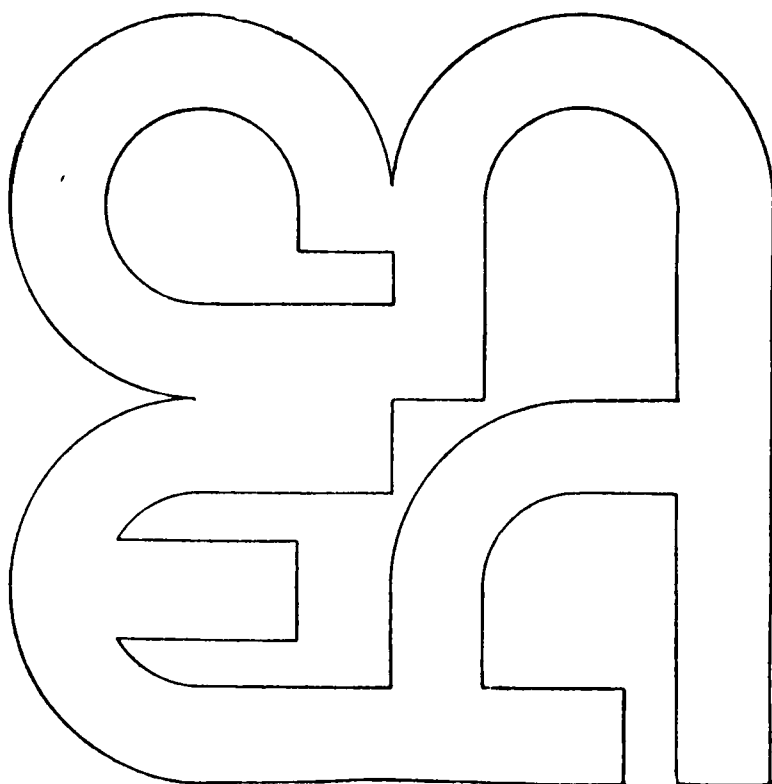
República Argentina

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Desarrollo

Buenos Aires
1987



Departamento Química

Informe Anual 1985

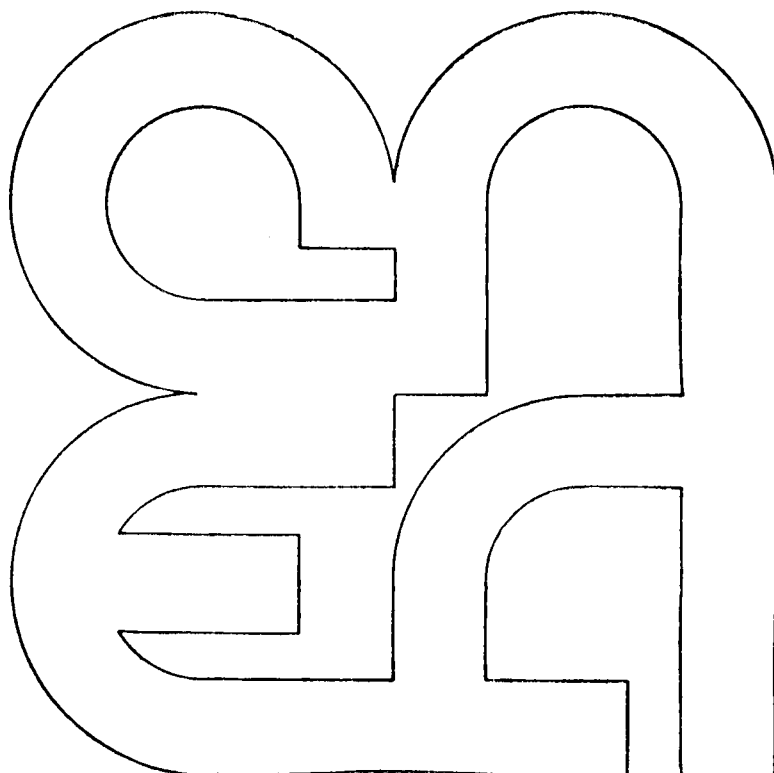
República Argentina

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

Gerencia de
Desarrollo

Buenos Aires
1987



INTRODUCCION

Esta publicación que se ha realizado en los últimos años, ha demostrado su utilidad interna y externa para el Departamento Química.

Mantenemos el propósito de difundir las líneas de trabajo abordadas en el año, como contribución a la mejor utilización de los elementos materiales y humanos disponibles.

En esta oportunidad la edición estuvo a cargo de E.A.Rojo, R.Servant y D.A.Batistoni, quienes han contribuido a mejorar varios aspectos de la organización de este informe.

Se pueden encontrar mayores detalles técnicos o una mejor fundamentación de los distintos temas en las publicaciones específicas, de carácter interno o en revistas especializadas a que han dado origen los trabajos aquí mencionados.

Aprovecho para reconocer el esfuerzo del personal, evidente por la cantidad, calidad y variedad de los trabajos realizados, y para expresar nuestro aprecio por la relación que nos vincula a los numerosos destinatarios de nuestros desarrollos y servicios.

Marcelo A. Molinari

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	
JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA	1
Comité de Planificación Analítica	4
Secretaría Técnica Analítica	5
Electroquímica	13
Métodos estadísticos para la experimentación	19
Electrónica	24
Grupo de trabajo en tintas penetrantes	25
Comisión de Avance	27
Actividades especiales	28
Taller del vidrio	30
 DIVISION QUIMICA INORGANICA	
Personal	33
Actividades desarrolladas	34
Otras actividades	36
 DIVISION FISICOQUIMICA	
Personal	39
Actividades desarrolladas	40
Otras actividades	49
 DIVISION ANALISIS QUIMICOS GENERALES	
Personal	51
Actividades desarrolladas	52
Servicio analítico	59
Otras actividades	59
 DIVISION ANALISIS DE MATERIALES ACTIVOS	
Personal	61
Actividades desarrolladas	62
Servicio analítico y ensayos especiales	66
Otras actividades	67

DIVISION FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Personal	69
Actividades desarrolladas	70
Servicio analítico	73
Otras actividades	73

DIVISION ESPECTROMETRIA DE MASAS

Personal	75
Actividades desarrolladas	76
Servicios	82
Otras actividades	84

DIVISION ESPECTROSCOPIA OPTICA

Personal	85
Actividades desarrolladas	86
Servicio analítico	92
Otras actividades	92

PRESENTACIONES A CONGRESOS, PUBLICACIONES E INFORMES

Presentaciones a congresos	95
Publicaciones e informes	98

JEFATURA DEPARTAMENTO QUIMICA

1. PERSONAL

A-3	MOLINARI, Marcelo A.	Jefe de Departamento	
A-3	ZUCAL, Raquel H.	Asesor	
A-5	GUIDO, Osvaldo	Asesor	
A-5	GONZALEZ, Milena	Asesor	(1)
C-15	MARSANS, Graciela		(2)
D-26	RECANATINI, Mabel M.		(3)
D-26	VILLALBA, Cristina		(4)
D-26	ABALLAY, Alfredo		

(1) Renuncia por jubilación desde el 1/5/85

(2) Pase al Departamento Materiales desde el 1/10/85

(3) Desde el 1/11/85

(4) Hasta el 31/12/85

2. ORGANIZACION FUNCIONAL

A principios de año se puso en vigencia un nuevo organigrama aprobado por Resolución N°404/85, que consta de 7 divisiones y 6 secciones. Los detalles se incluyen en la Fig. 1.

Por razones operativas y disposición de la Gerencia de Desarrollo esta organización se cumplimentó con otros grupos de trabajo con un nivel equivalente a sección. Esta organización puede observarse en la Fig. 2.

3. MOVIMIENTO DE PERSONAL

Se realizaron reubicaciones y se cubrió una de las vacantes producidas. La distribución final del período es la siguiente:

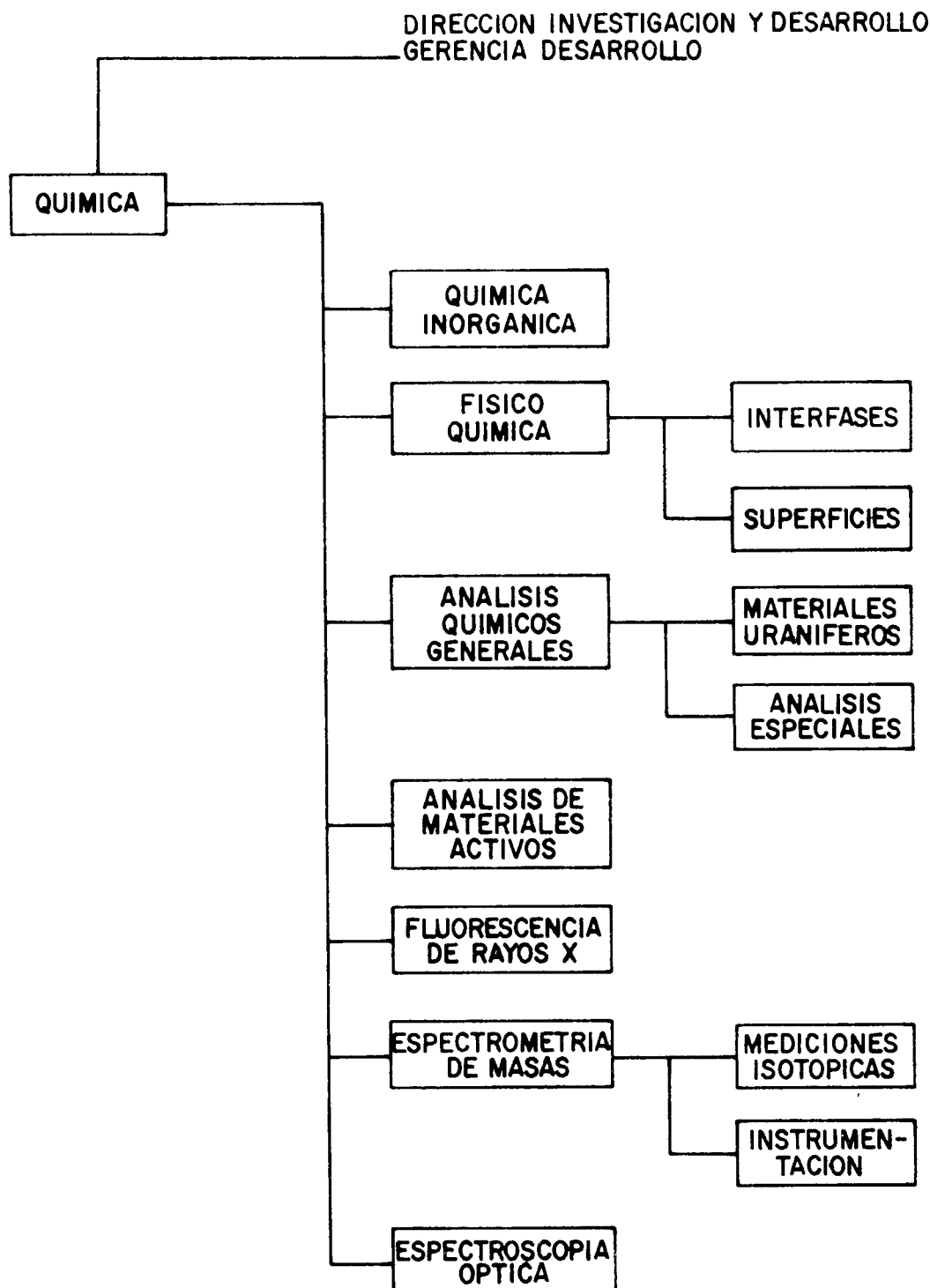
Profesionales	35
Profesionales contratados	6
Técnicos	32
Técnicos contratados	1
Administrativos y oficinistas	4
Auxiliares de laboratorio	<u>14</u>
TOTAL	92 agentes

De ese total hay 2 agentes con licencia sin goce de haberes, lo que hace un total efectivo de 90. La disminución del plantel en los dos últimos años ha sido de 9 agentes. Se encuentran aún en categorías técnicas 2 profesionales, cuyo pase al escalafón correspondiente no se ha conseguido por falta de vacantes.

4. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

Se han cumplido las tareas habituales de planeamiento, supervisión y coordinación, sobre la base de la nueva organización, que abarca las especialidades de química analítica. En particular los nuevos grupos dependientes de esta Jefatura, el Comité de Planificación Analítica y la Secretaría Técnica Analítica, fueron mecanismos de especial importancia para los progresos logrados.

ORGANIGRAMA DEL DEPARTAMENTO QUIMICA



	DEPARTAMENTO		DIVISION		SECCION	
--	--------------	--	----------	--	---------	--

Fig.1

ORGANIZACION FUNCIONAL

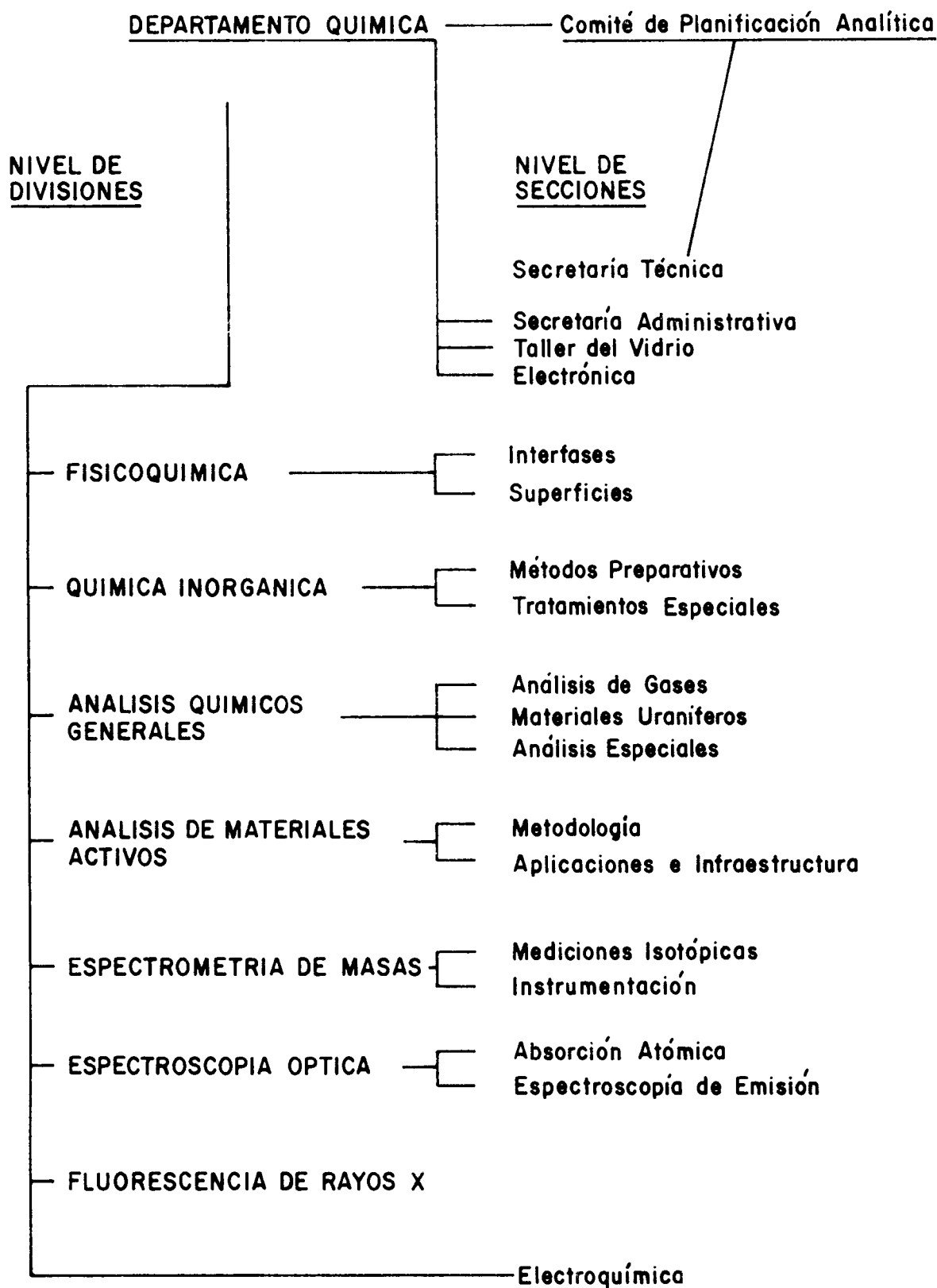


Fig. 2

Las dificultades en la disponibilidad presupuestaria y en los trámites de compra determinaron un esfuerzo adicional considerable, debiéndose operar durante la mayor parte del año con 2 a 10% del presupuesto finalmente aprobado, el que igualmente resultó inferior al proyectado originalmente.

Puede decirse que se cumplieron los servicios habituales solicitados por distintas dependencias de la casa, pero algunos trabajos de desarrollo e investigación sufrieron demoras e inconvenientes.

Debe reconocerse que la disponibilidad de recursos del Departamento se encuentra en situación crítica, con la mayor parte del equipamiento obsoleto y escasez de materiales y repuestos.

Aun cuando la suma de todos los trabajos, grandes y pequeños, valoriza realmente las realizaciones de un período, se podrían destacar entre ellos avances en los desarrollos fisicoquímicos para la Planta Experimental de Agua Pesada, la elaboración y certificación de muestras de referencia para análisis isotópicos y químicos de compuestos de uranio, minerales y aguas (relación hidrógeno/deuterio), algunos progresos en espectroscopia de emisión con fuente de plasma, la iniciación de trabajos en la técnica de emisión de rayos X inducida por partículas cargadas (PIXE), el desarrollo de numerosos procedimientos analíticos especiales para materiales nucleares y varios trabajos de asesoramiento químico al proyecto LPR, a la Gerencia de Materias Primas y a otros sectores de CNEA.

Estas actividades de investigación y desarrollo originaron la presentación de 35 trabajos a distintas reuniones científicas y la preparación de 24 informes, manuales o artículos especializados.

A continuación se detallan en forma particular las actividades llevadas a cabo por los sectores o grupos de trabajo que dependen en forma directa de la Jefatura de Departamento.

COMITE DE PLANIFICACION ANALITICA

Este sector, integrado por los 5 jefes de las divisiones del área analítica, ha coordinado la ejecución de distintos servicios en su campo, estudiando ca da problema en particular y estableciendo la aplicación de las técnicas más convenientes. Ha asistido al Jefe de Departamento en las relaciones y consultas con los solicitantes, instruyendo además a la Secretaría Analítica en los detalles de sus tareas específicas.

Sin duda buena parte de los progresos alcanzados en este rubro se deben a la labor de este grupo de trabajo que generó el nexo indispensable entre las distintas especialidades y los usuarios.

En particular, pueden citarse los aportes que permitieron orientar adecuadamente los siguientes trabajos:

- Determinación de niobio en aportes de soldaduras de aceros
- Caracterización de polvos para revelado por tintas penetrantes
- Análisis de ferritas
- Determinación de vestigios de calcio en aleaciones aluminio-silicio
- Análisis de recubrimientos de pilas alcalinas
- Determinación de la composición de arenas ferrotitaníferas incluyendo el desarrollo de métodos de disolución y separativos
- Propuesta a OSN para el estudio de coagulantes naturales y sintéticos

SECRETARIA TECNICA ANALITICA

PERSONAL

C-10 GONZALEZ DE SCHUCHARDT, Alexina

D-25 DAL FAVERO, María Alejandra

E-20 ALMADA, Ricardo

Esta Secretaría ha cumplido las tareas de recepción de pedidos de servicios analíticos, su ordenamiento para consideración del Comité de Planificación Analítica y la posterior recopilación, despacho y archivo de resultados. Además ha colaborado en los contactos con los solicitantes y otras tareas de apoyo general.

A continuación se resumen los servicios prestados a través de esta Secretaría.

TABLA 1

USUARIOS DEL SERVICIO ANALITICO

Solicitante	NºDeterminaciones
Departamento Desarrollo de Procesos	2102
INVAP SE - Centro Atómico Bariloche	1723
CONUAR SA	1415
Gcia.Producción Materias Primas Nucleares	640
Departamento SATI (GD)	381
Divisiones del Departamento Química	338
Departamento Química de Reactores (GI)	306
Proyectos PPFAE y FAE (GPQ)	301
Departamento Materiales (GD)	267
Proyectos LPR y CEAP-LOOP (GPQ)	258
Contrato CNEA-Nuclebrás (GPMPN)	222
Complejo Fabril Córdoba (GPMPN)	204
Departamento INEND (GD)	200
Departamento Combustibles Nucleares (GD)	195
Dirección Proyectos Agua Pesada	182
Gerencia de Ingeniería (DCN)	146
Departamento Recepción (GA)	85
Departamento Ingeniería Plantas Químicas (GPQ)	83
División Estudios Especiales (GE)	56
División Energía Solar (DID)	51
Gerencia Protección Radiológica y Seguridad	51
Departamento Física (GI)	47
PRINSO (CITEFA)	42
Subprograma Investigación, Desarrollo y Aplicación de Medicina Nuclear (Presidencia CNEA)	12
Departamento Radioquímica (GI)	12
Empresa Llauro	12

Fundaciones Eléctricas S.A.	11
Centro Médico Profesional Industrial	10
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales	10
ENACE	7
Lab.Micología-Depto.Microbiología-Universidad de Río Cuarto	7
Div.Patología-Depto.Radiobiología (GI)	6
Dirección Proyectos Internacionales	5
Laboratorio Analítico-Departamento Prospección (GE)	5
Proyecto SUCOEM (GD)	4
Departamento Obras	4
La Oxígena SA	3
Departamento Física del Sólido (GI)	2
Gerencia de Fabricaciones	2
Departamento Reactores Experimentales	2
Comisión Nacional de Estudios Geoheliofísicos	1
TOTAL	9410

SIGLAS UTILIZADAS

DID: Dirección Investigación y Desarrollo
GD: Gerencia de Desarrollo
GI: Gerencia de Investigaciones
GPQ: Gerencia Procesos Químicos
GPMPN: Gerencia Producción Materias Primas Nucleares
GE: Gerencia de Exploración
DCN: Dirección Centrales Nucleares

TABLA 2
MATERIALES ANALIZADOS

<u>MATRIZ</u>	<u>DETERMINACIONES EFECTUADAS</u>
AGUAS:	
AGUA DE DISTINTA PROCEDENCIA (río Paraná de las Palmas, río Cajón, Distrito Los Gigantes, desmineralizada, de pozo, efluentes industriales)	Color, turbiedad, temperatura, pH, conductividad específica, residuo conductimétrico, oxígeno disuelto, alcalinidad, dureza total, sólidos suspendidos, demanda química de oxígeno, análisis isotópico, CO ₂ , Ca, Mg, Na, P, Fe, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Si, PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , Cu, Mn, Al
Agua del circuito de refrigeración (reactor RA-3)	Fe, Cl ⁻
Agua de recolección (CNE)	Mg, Fe, Al, NH ₃
ALEACIONES:	
Aceros	Mo, Si, Cr, Mn, P, C, S, Al, Ti, Nb, Pb, N, Co, Fe, Zn, Cu, análisis espectrográfico*
Cuproníquel	Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Pb, Sn, Al, Sb, Ag, Ti, Si, As
Inconel	Cr, Ni, Fe, Si, Cu, Al, Mn, análisis espectrográfico*
Aleaciones metálicas varias	Pb, Fe, Sb, Sn, Cu, P, Cr, Ni, C, Mn, Mo, Si, As, Co, análisis espectrográfico*
Zr-Nb (dopada con U)	U
Zr-Nb	Nb, análisis espectrográfico*
Anodos de hierro	Cu, Mo, C, análisis espectrográfico*
Bronce	Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Sn, Cr, Mn, Al, Si, P
Esponja de circonio	N, C
Latón	Zn, Pb, Sn, Sb, Cd, Cu, P, As, Al, C
Zircaloy	Sn, Fe, Cr, C, Ca, Co
Alambres	Ni, Cu, Cr, análisis espectrográfico*
Alambres para soldadura	Mn, Si, Ni, Mo, Al, Mg, C

METALES:

Aluminio	Ca, Mn, Zn, Cu, Ti, Cr, Si, Fe, Mg, análisis espectrográfico*
Cobalto	Cd, Ni, C, Hf, análisis espectrográfico*
Cobre	Ag, Fe, análisis espectrográfico*
Hierro	Cr, Mn, Ni, C, S
Magnesio	Al, Cu, Mn, Fe, Si, Sn, análisis espectrográfico*
Níquel	análisis espectrográfico*
Paladio	análisis espectrográfico*
Platino	análisis espectrográfico*
Silicio	Ca, Fe, análisis espectrográfico*
Titanio	Fe, análisis espectrográfico*
Metal para soldadura	Mg, Ti, Al
Metales varios	Cr, Ni, Mn, Si, C, S, Al

COMPUESTOS DE URANIO:

Concentrados de uranio	humedad, As, SiO ₂ , Cl ⁻ , P ₂ O ₅ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , ²³⁵ U, ²³⁴ U, U ₃ O ₈ , Fe, ThO ₂ , B, V, Mo
Eluïdos uraníferos de columna	U, Mo, Fe, PO ₄ ³⁻
nitrato de uranilo en solución	U, TBP, H ⁺
polvos y pastilas de UO ₂	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁶ U, ²³⁸ U, B, Gd, Dy, análisis espectrográfico*
U ₃ O ₈	Mo, análisis espectrográfico*
Soluciones uraníferas(acuosas, orgánicas)	U, H ⁺ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NH ₄ , Th, análisis espectrográfico*
uranio metálico y enriquecido	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁶ U, ²³⁸ U

MINERALES

Alúminas y silicatos	análisis espectrográfico*
Arenas	Ti, Fe, Zr, análisis espectrográfico*
Bentonitas	PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , C, pH, Cl ⁻ , F ⁻
Cuarzo	B, P
Ferritas	PbO, Al ₂ O ₃ , SrO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , análisis espectrográfico*

rocas	Si, análisis espectrográfico*
minerales varios	humedad, pérdida al rojo, V_2O_5 , S, P, U, P_2O_5 , Au, Pt, Zn, Si, CaO, Fe_2O_3 , SiO_2 , Cl^- , CO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , análisis espectrográfico*
SOLUCIONES:	
Acuosas	Zn, Cs, Ca, V
De descontaminación artificial	Th, U, H^+
De extractos vegetales	NO_3^-
De nitrato de aluminio y cloruro de litio	Ca, Al, Ni, Fe, Cr
De oro y paladio	análisis espectrográfico
Jabonosas	Fe, Cu
Sulfúricas de circonio	Zr, H^+ , Cl^- , análisis espectrográfico*
nítricas de mercurio	Cu, Fe
efluentes de columnas	Na, K, Cu, V, Pb, Mn, Al
Lixiviados	B, Si, Cs, Sr, Na, Fe, Ca
MATERIALES VARIOS	
Aire espirado	H_2
Barro de cañerías	Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-}
Bulones, rieles y llaves de metal	Cl^-
Carbono	análisis espectrográfico*
Grafito	Fe, Cu, Ni, Pb, Cr, Sn, Mo, Mn, Sr, Zr, Sn, Ca, Ba, Cd, Na, Mg, análisis espectrográfico*
Carburo de boro, carbonato de bario	análisis espectrográfico*
Cemento refractario	Cl^- , SO_4^{2-} , Th, análisis espectrográfico
Cenizas de carbón vegetal	C, Pb, Na, Al, Si, S, Fe, P, Ca, Cu, Mo, análisis espectrográfico*
Cerámicos	análisis espectrográfico*
Cloro platinato de amonio	análisis espectrográfico*
Cloruros de potasio, sodio, magnesio, etc.	análisis espectrográfico*
Concentrados de tierras raras	análisis espectrográfico*

Drogas analíticas	ensayos y controles según especificaciones
Filtro molecular	N total y soluble en agua
Fundente	CaF ₂ , K ₂ O
Hexafluoruro de azufre (g)	aire, CF ₄
Material desecante	N, NH ₄ ⁺
Material plastificado	Fe
Materiales para laboratorio	ensayos según especificaciones
Medios de cultivo	Ca
Mezcla de helio y argón	aire, Ar
Oxidos de hierro, aluminio, magnesio, etc.	Pb, Na, Cl ⁻ , Ca, Mg, SO ₄ ²⁻ , Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Mo, Ba, Ti, análisis espectrográfico*
Oxidos de circonio y hafnio	Hf, Zr, NH ₄ OH, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , análisis espectrográfico*
Productos de corrosión	Cu, Ti, Fe, análisis espectrográfico*
Residuos sólidos de proceso	análisis espectrográfico*
Residuos y/o contaminantes	análisis espectrográfico*
Resinas	SiO ₂ , análisis espectrográfico*
Sales orgánicas de hierro	C, Fe
Soporte de catalizador	análisis espectrográfico*
Vidrios	Si, Na, Ti, Ge, Al, Ca, Mg, B, análisis espectrográfico*

(*) Incluye numerosos elementos determinados cualitativamente o con indicación de límites de concentración (análisis semicuantitativo).

TABLA 3

DETERMINACIONES EFECTUADAS

<u>DETERMINACION</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>DETERMINACION</u>	<u>CANTIDAD</u>
uranio	1231	nitrógeno	45
hierro	552	sílice	38
molibdeno	467	cinc	37
silicio	416	estroncio	34
boro	384	arsénico	33
manganeso	370	lantánidos	32
calcio	368	sulfato	31
aluminio	358	dureza total	30
cobre	352	anhídrido carbónico	29
cromo	338	conductividad	28
magnesio	334	humedad	28
níquel	333	bario	27
circonio	304	nitrato	24
plata	247	esp. ácidas, alcalinas,	
acidez	230	aminas	22
vanadio	204	potasio	20
titanio	187	halógenos	16
amonio	165	torio	16
carbonato	157	alcalinidad total	15
cadmio	153	niobio	14
plomo	152	fluoruro	14
hafnio	143	nitrito	13
estaño	141	bismuto	12
fósforo	122	óxidos de uranio	11
disprosidio	119	circonio+hafnio	10
carbono	102	oro	10
sodio	101	hidrógeno	10
antimonio	96	bicarbonato	7
cobalto	82	paladio	7
gadolinio	81	R2O3	6
cesio	69	relación Fe(II)/Fe(III)	4
cloruro	68	tungsteno	1
azufre	64	rutenio	1
platino	62	rodio	1
		varias*	232
TOTAL			9410

(*) Incluye la determinación de oxígeno disuelto, sustancias reductoras, cumplimiento de normas para reactivos químicos y otras determinaciones especiales

ELECTROQUIMICA

1. PERSONAL

A-8	MACALLANES, Jorge	Responsable de Sección
A-12	GETTAR, Raquel T.	
B-14	MINGORANCE, Daniel F.	
	MOSCOLONI, Gladis	(1)

(1) Becaria CONET, desde el 30/4/85 al 30/9/85

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Estudios de técnicas de polarografía de corriente alterna y voltamperometría de redisolución

2.1.1. Interpretación de redisolución anódica con corriente alterna sobre electrodo de película de mercurio por un método de cálculo híbrido (simulación-analítico)

No se ha presentado ningún modelo de cálculo que interprete la voltamperometría de redisolución anódica con corriente alterna. Sin embargo esta técnica se está aplicando en forma semiempírica en electroquímica analítica debido a su mayor sensibilidad respecto de las técnicas de corriente continua, así como a la eliminación de la corriente capacitiva y a la mayor información que se obtiene sobre la reacción.

La carencia de una solución para este problema se debe a la dificultad matemática de resolver un modelo que incluya aspectos propios de la voltamperometría de redisolución anódica en películas delgadas y de la perturbación por corriente alterna.

En este trabajo se utiliza un programa de simulación digital para calcular las concentraciones superficiales sobre un electrodo plano de película de mercurio, éstas son usadas por subrutinas de cálculo analítico para la respuesta de corriente alterna.

Se obtienen simultáneamente los picos de redisolución por corriente continua y por corriente alterna, lo que permite la comparación de ambas técnicas.

(J.Magallanes, R.Gettar)

2.1.2. Determinación del espesor de película de mercurio por culombimetría a corriente constante y potencial controlado

Este método, realizado con electrodos de disco de carbón vítreo, sirve para determinar el espesor promedio de las películas depositadas para las determinaciones analíticas por voltamperometría de redisolución anódica.

El conocimiento de este parámetro es indispensable para comprobar los modelos teóricos de la técnica. (J.Magallanes, R.Gettar)

2.1.3. Voltamperometría de redisolución de corriente alterna y corriente continua, simultáneas

Interconectando el sistema polarógrafo PAR 174-A, interfaz 174/50 y amplificador (lock-in) 5101, de manera distinta a la que indica el proveedor, es posible la obtención simultánea de los voltamperogramas de corriente continua y corriente alterna.

Esto permite obtener relaciones exactas entre estas técnicas por el hecho de hacer las mediciones sobre la misma experiencia en lugar de reproducir las condiciones, lo cual es más impreciso. (J.Magallanes, R.Gettar)

2.1.4. Simulación digital de voltametría de redisolución anódica de corriente continua

Un trabajo sobre este tema: "Digital Simulation of de Anodic Stripping Voltammetry from thin film Electrodes", realizado en colaboración con INIFTA, fue enviado para su publicación a Analitica Chimica Acta, Computer Techniques and Optimization. (D.Posadas, J.Magallanes)

2.2. Medición de constantes de equilibrio de complejos de ligandos mixtos. Métodos numéricos para el cálculo de constantes de estabilidad de complejos

Durante esta etapa del trabajo se han investigado las características de los métodos de refinamiento y establecido un procedimiento general que permite mejorar los resultados y determinar su precisión.

El procedimiento seguido fue: simular varias series de resultados experimentales (con una desviación agregada al azar) a partir de constantes de estabilidad prefijadas, aplicar los distintos métodos de cálculo y finalmente comparar las constantes calculadas con aquellas preestablecidas.

Los métodos estudiados fueron:

- a) El de Leden (gráfico) original y "pesado"
- b) El de Marquardt (ajuste riguroso)
- c) El de Legget (estadístico y de aproximaciones sucesivas), aplicable a técnicas electroquímicas

La parte experimental de este tema se encuentra suspendida por falta de algunos reactivos. (J.Magallanes, R.Gettar)

2.3. Electrodeposición de películas de óxidos metálicos para colectores de energía solar

Este trabajo está detenido a raíz de una falla en el equipo principal. Su reparación se ve muy retrasada.

3. SERVICIO ANALITICO

3.1. Determinación de níquel en eluïdos nítricos provenientes de la cromatografía de disoluciones de uranio por polarografía de pulso diferencial

Se intentó efectuar la determinación en un medio de nitrato de amonio (1 M)/amoníaco (1 M) pero otros elementos presentes en la muestra enmascaran al analito.

Se ensayó también el cambio del electrolito soporte por uno con mayor capacidad complejante (nitrato de piridonio (1 M)/piridina (1 M), observándose una interferencia generada por el complejante.

Se concluye que el análisis polarográfico de este tipo de muestra requerirá una separación previa.

3.2. Determinación de Fe(III)/Fe(II)

Se analizó la relación Fe(III)/Fe(II) en productos de corrosión provenientes del circuito secundario de un reactor de potencia.

Las relaciones encontradas no se correspondieron adecuadamente con el hierro total, lo que se explicó por la presencia de material orgánico. (J.Magallanes, R.Gettar, D.Mingorance).

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Convenio con otras instituciones

Se ha establecido un convenio de trabajo entre la Asociación Química Argentina y la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la provincia de Buenos Aires para desarrollar tareas de informática en el Centro de Información Tecnológica de la mencionada asociación. Se desempeña como Director del proyecto J. Mazzar Barnett (Asociación Química Argentina) y como Co-Director J. Magallanes.

4.2. Asistencia a cursos

- Se completó el curso de Electrónica I dictado en el Instituto Argentino de Automatización Industrial. (Aprobado el 28-XI-85, R. Gettar)
- Se asistió a las Sesiones Científicas "Dr. Abel Sanchez Diaz" en la Sociedad Científica Argentina. En éstas se desarrolló el tema: "Electroquímica Aplicada a la Conversión y Almacenamiento de Energía". 3 y 4 de diciembre (R. Gettar)

4.3. Participación en Congresos y Reuniones Científicas

- IV Congreso Argentino de Fisicoquímica. Río IV, CORDOBA, 16 al 21 de Septiembre. (J. Magallanes, R. Gettar)
- XIII Reunión Científica, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Tigre, BUENOS AIRES. 11 al 15 de noviembre. (J. Magallanes)

METODOS ESTADISTICOS PARA LA EXPERIMENTACION

1. PERSONAL

A-7 AZCOAGA, Fernando

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Covariancia y sus aplicaciones en química analítica para la obtención de conclusiones experimentales

El análisis de la covariancia permite encontrar una respuesta clara a interrogantes frecuentes en los laboratorios de análisis. Ellos son:

- a) ¿Existe o no diferencia significativa entre distintas muestras de puntos experimentales.
- b) ¿El fenómeno es rectilíneo o curvilíneo?
- c) ¿Si el fenómeno es rectilíneo, la pendiente de la recta es o no significativa?
- d) ¿La recta ajustada "es o no perfecta"?

El desarrollo del trabajo se realiza tomando los valores obtenidos de una serie de titulaciones potenciométricas ácido-base para el análisis de uranio (IV) con acidez constante en presencia de diferentes masas de hierro(III). (F.Azcoaga, R.Crubellati, R.Servant).

2.2. Presentación y análisis de resultados en espectroquímica

El objeto del trabajo es realizar un análisis estadístico de resultados experimentales que pueden obtenerse en los laboratorios de Química Analítica, cuando se emplean métodos instrumentales.

Sobre la base de representaciones gráficas de los datos se recomiendan métodos para su estudio, especialmente en los casos de tener ambas escalas logarítmicas.

Se desarrolla un ejemplo real correspondiente a la determinación espectroquímica de erbio en minerales.

Se construye la curva de calibración, se calculan los parámetros estadísticos, se obtienen las rectas fiduciales y las hipérbolas de confianza y se comparan procedimientos.

Se establece una metodología para expresar los límites de confianza de concentraciones de muestras incógnitas. (F.Azcoaga, R.Crubellati, R.Servant).

2.3. Una aplicación del análisis de la variancia para detectar variaciones estacionales en la relación D/H en muestras de agua del río Paraná

El objeto del presente trabajo fue aplicar el análisis de la variancia a los valores de la relación isotópica D/H medidos por la técnica de espectrometría de masas por impacto electrónico, en muestras de agua del río Paraná tomadas a lo largo de un año, con el objeto de detectar variaciones estacionales.

La determinación de la equivalencia entre muestras se realiza mediante el ensayo estadístico mencionado, que considera la hipótesis de nulidad de las diferencias.

En este ensayo existen dos orígenes de la variancia: dentro de cada conjunto de replicados (variancia intra) y entre las muestras (variancia inter). Se elaboró un programa Fortran que permitió procesar con economía de tiempo los datos mencionados, comprobándose variaciones estacionales. (E.Gautier, J.Marrero, R.Lukaszew y F.Azcoaga).

2.4. Control estadístico de la calidad en la industria y en el laboratorio químico

Se propone un enfoque para el estudio y la resolución de problemas relacionados con el control de la calidad en la producción industrial y en el laboratorio químico.

Se establecen los fundamentos estadísticos correspondientes, durante la etapa de producción (proceso) y durante la etapa posterior (producto terminado). Se presenta también un modelo para el aprovechamiento integral de resultados en el laboratorio químico, que permite extraer conclusiones acerca de la exactitud y precisión de los métodos en él desarrollados.

Para cumplir con los objetivos del trabajo se emplean a) gráficos de control por variables y por atributos; b) curvas de operación para decidir sobre la aceptación del producto; c) otros métodos estadísticos.

Esta metodología asegura rápidas decisiones en escala industrial y en el laboratorio y puede ser calificada como objetiva, preventiva, estimulante y eficiente. (F.Azcoaga, J.C.Oliveira(Depto.Desarrollo de Procesos)).

2.5. Modelo didáctico para la enseñanza de distribuciones estadísticas

Se propone un esquema sencillo válido para la enseñanza del tema "Distribuciones Estadísticas" de datos experimentales.

Después de tratar "Presentación de Resultados" y "Parámetros Estadísticos", se comienza por la ecuación y gráfico de la distribución gaussiana y se describe el método para transformar cualquier distribución en gaussiana (promedios de muestras) y ésta en el caso particular de la normalizada ($\mu=0$, $\sigma=1$). De esta manera se transfiere sin dificultad el concepto empírico de frecuencia al abstracto de probabilidad, así como surgen naturalmente los criterios de límite de confianza para diferentes casos (Gauss, Camp-Meidell, Chebichev).

Queda así preparado el escenario para los "Ensayos de Hipótesis" (nulidad de las diferencias): t , F , X^2 culminando con Análisis de variancia para pasar luego a los otros capítulos fundamentales que son consecuencia de este último tema. El modelo descrito permite al alumno sistematizar el método científico en su trabajo experimental, tema central de lo que en la actualidad se denomina "Quimiometría". (F.Azcoaga).

3. SERVICIO ANALITICO

3.1. Aplicación de métodos estadísticos en Espectrometría de Masas

Se continuó el estudio sobre la base de análisis de la variancia, representación gráfica de resultados experimentales y análisis estadístico de ellos y análisis de covariancia y sus aplicaciones para la obtención de conclusiones experimentales significativas que permitan optimizar las condiciones de trabajo en Espectrometría de Masas.

Se realizaron además programas de computación, vinculados a métodos estadísticos que permitieron aumentar la velocidad de respuesta.

3.2. Revisión de normas estadísticas

Para responder a una solicitud efectuada por el Lic. Juan C. Crespi del Departamento Materiales de la Gerencia de Desarrollo, se realizó la revisión de normas estadísticas. Ellas pertenecían al grupo de Métodos Estadísticos de la Sociedad Americana para el Control de Materiales (ASTM) y se referían a exactitud y precisión y las aplicaciones básicas de estos conceptos para el control de calidad de materiales en general.

Las normas citadas fueron aprobadas y se realizaron comentarios al respecto que permitirían mejorar la aplicación de ellas.

3.3. Servicio estadístico para distintos sectores del Departamento Química

Realización de tareas para los distintos laboratorios del Departamento, las cuales consistieron en la aplicación general de métodos estadísticos para solucionar problemas de presentación y evaluación de resultados y obtención de conclusiones de mérito en trabajos experimentales realizados en Química.

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Dictado de cursos

4.1.1. Curso de Métodos Estadísticos para la Experimentación Científica en la Asociación Química Argentina

Dictado de dos cursos de Métodos Estadísticos para la Experimentación para estudiantes, técnicos y profesionales en la Asociación Química Argentina.

El primero de ellos se realizó durante junio y julio y el segundo durante noviembre y diciembre de 1985.

Ambos cursos estuvieron a cargo de Fernando Azcoaga e incluyeron aplicaciones generales de la disciplina citada con criterio eminentemente químico.

4.1.2. Seminario de control de la calidad en el laboratorio químico

Se dictó durante el primer cuatrimestre de 1985 en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. La coordinación general del seminario estuvo a cargo de Fernando Azcoaga y participaron en él alumnos de la licenciatura, graduados que realizan el doctorado y profesionales de distintas empresas.

4.2. Asistencia a cursos

4.2.1. Curso de idioma japonés

Asistencia al primer año del curso oficial de japonés realizado en el Instituto Argentino Japonés de Cultura.

4.3. Asistencia a Congresos y Reuniones

4.3.1. XVII Congreso Argentino de Química

Asistencia al XVII Congreso Argentino de Química, realizado en Bahía Blanca en septiembre de 1985. Se presentaron en este congreso cinco trabajos y además se realizó una colaboración en una de las conferencias dadas en él.

ELECTRONICA

PERSONAL

A-13 RODRIGUEZ, Rubén E. (dedicación parcial, proveniente de Div. Espectrometría de masas)

Se han cumplido tareas de revisión inicial, reparaciones, asesoramiento, servicios de mantenimiento y adquisición de repuestos para equipos del Departamento, entre ellos el espectrofotómetro Cary-14, la fuente de plasma inductivo y el espectrómetro de absorción atómica Jarrell-Ash.

También se han desarrollado y armado algunos equipos especiales como un regulador de velocidad para motor de CC, una fuente de CC y una interfaz para registrador, destinados a distintos laboratorios del Departamento.

GRUPO DE TRABAJO EN TINTAS PENETRANTES

PERSONAL

A-5 GUIDO, Osvaldo O.

AC-11 GAUTIER, Eduardo (1)

B-6 LIRES, Osvaldo (2)

(1) Dedicación parcial, proveniente de Div.Espectrometría de Masas

(2) Idem, proveniente de Div.Físicoquímica

El empleo de líquidos o tintas penetrantes en ensayos no destructivos para la detección y evaluación de defectos o discontinuidades abiertas a la superficie de materiales metálicos y no metálicos, ha tenido un incremento importante en los últimos años y es de particular interés para la CNEA, habiéndose adquirido experiencia en la aplicación de aquellos en el Departamento INEND.

Por tales razones en el Departamento Química se creó un grupo de trabajo, con personal de algunas de sus Divisiones, para efectuar en una primera etapa lo siguiente:

1) Revisar críticamente los requisitos y métodos de ensayo establecidos en la norma IRAM-CNEA Experimental Y 500-1 004 "Ensayos no destructivos - líquidos penetrantes" y establecer en principio los métodos que convendría desarrollar o aplicar.

2) Estudiar la factibilidad de instalar y operar un laboratorio para efectuar los ensayos que permitan evaluar y calificar las tintas penetrantes.

Para dar cumplimiento al punto 1 se comenzó por una búsqueda bibliográfica sobre el tema que incluyó normas nacionales y extranjeras, efectuándose un estudio pormenorizado de la norma IRAM-CNEA mencionada y las implicadas en ésta.

Se llegó a la conclusión que algunos requisitos de la norma IRAM-CNEA citada deberán ser discutidos oportunamente en el IRAM.

Respecto de los métodos de ensayo se seleccionarán los correspondientes a los requisitos más importantes para caracterizar esos productos. A continuación, se evaluaron varios laboratorios nacionales, en cuanto a capacitación y confiabilidad, para realizar algunos métodos de carácter muy específico. Se seleccionó el de YPF (Florencio Varela), con cuyo personal se discutió el modo de aplicación.

COMISION DE AVANCE

Después de una suspensión de actividades durante la mayor parte del año, a partir del 7-11-85 se produjo la renovación de sus miembros, quedando constituida de la manera siguiente: G.Bianchi, O.Lires, A.Lukaszew, R.Crubellati, N.Di Santo, G.Bianco de Salas y M.I.Fuertes.

Por disposición de la Jefatura del Dto. dos de sus miembros integrarán una Comisión de Proyectos que considerará distintas iniciativas para la apertura de nuevas líneas de trabajo.

Se continuó con la realización de conferencias sobre temas de interés general:

- "La investigación científica en los países subdesarrollados: el tercer mundo, Latinoamérica, Argentina, INIFTA", Dr.Eduardo Castro. (13-03-85).
- "Evolución del análisis espectroquímico en la CNEA", Dr.Jorge H.Capaccioli (31-10-85).
- Exposición de trabajos presentados en diferentes Congresos y Reuniones Científicas, a cargo de personal del Departamento, (septiembre y noviembre, 1985).

ACTIVIDADES ESPECIALES

1. Evaluación de procedimientos para la determinación de bajos contenidos de UO_2 en polvo de U_3O_8 para núcleo combustible

Los requerimientos de calidad del polvo de U_3O_8 en la especificación provisional CNEA establecen un contenido de UO_2 menor que el 1% en peso.

El propósito de este trabajo es desarrollar un método de determinación del contenido de UO_2 -no correspondiente al U_3O_8 estequiométrico- y establecer los límites de confiabilidad.

Teniendo en cuenta que el procedimiento a adoptar implica necesariamente la valoración de un elevado contenido de uranio, se requiere que aquél posea alta precisión como parámetro de mérito importante.

Partiendo de la estimación de los errores de tres modos de proceder: determinación de uranio IV, de uranio total o de la relación oxígeno/uranio, y aplicando la teoría de propagación de errores en las respectivas fórmulas de cálculo para hallar el contenido de UO_2 porcentual, se hallaron los errores de determinación en cada caso. De la evaluación comparativa de los procedimientos surgió que el basado en la determinación de uranio IV permite alcanzar los resultados más precisos.

Se desarrolló una metodología para determinar el contenido de UO_2 porcentual, mediante titrimetría del uranio IV.

Para el ámbito: 0-1%, los límites de confiabilidad establecidos, para una determinación, son $\pm 0,08\%$ UO_2 (nivel de probabilidad 95%). Esto permite disminuir el margen de ambigüedad en cuanto al cumplimiento del requisito, cuando los resultados analíticos están próximos al límite especificado. (R.M. Zucal, O.O.Guido).

2. Colaboración con el Proyecto FAE

En los laboratorios del Centro Atómico Ezeiza de ese Proyecto, se iniciaron experiencias que permitirán establecer la estabilidad de respuesta en el

tiempo y la aptitud del método de determinación espectrométrica simultánea de 16 elementos (a nivel de impurezas) en U_3O_8 . (O.O.Guido).

TALLER DEL VIDRIO

1. PERSONAL

B-7 FERNANDEZ, Domingo, Responsable de Sección

B-11 ROGANI, Enrique

B-15 JAIME, Miguel

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

Los trabajos realizados durante este año cubrieron los requerimientos de numerosos sectores de CNEA, así como los originados en otros entes oficiales con los que se han establecido convenios. También se efectuó el mantenimiento de líneas de vacío en el Departamento Química de Reactores.

Solicitante	Número de elementos	
	Construidos	Reparados
Dto.Radiobiología	556	132
Dir.Radioisótopos y Radiaciones	310	70
Dto.Ingeniería de Plantas	157	159
Dto.Química	105	94
Dto.Ingeniería de Plantas Químicas	67	2
Dto.Química de Reactores	45	45
Gcia.Protección Radiológica y Seguridad	44	41
Dto.Prospectiva	16	16
Div.Separación y Purificación	14	67
Dto.Física	14	26
Dto.Materiales	10	2
Gcia.Aplicaciones	7	82
Proyecto Perú	6	--
Proyecto Molibdeno 99	5	--
Dir.Centrales Nucleares	5	3

Las principales tareas incluyeron la construcción de celdas termostáticas, de precipitación, para gases de combustión, ópticas y electroquímicas; una campana para determinación de uranio; cámaras de combustión (de cuarzo); un equipo para medición de caudales; un separador de fases (para tratamiento final de plutonio); una unidad desecadora con válvula de seguridad y un puente de vidrio con sistema renovador de líquidos.

DIVISION QUIMICA INORGANICA

1. PERSONAL

A-6 BOTBOL, José	Jefe de División
A-9 KURTZ, Roberto	(1)
AC-12 ARES, Osvaldo	(2)
B-8 CASTRO DE RODRIGUEZ, Marina	
Bec.A-II TENCA, Carlos	(3)
E-17 MACRI, José S.	

- (1) Con licencia sin goce de haberes desde el 7/5 al 7/11/85. Desde esa fecha horario reducido (20 hs.semanales)
- (2) En comisión permanente, procedente de Proyectos Agua Pesada
- (3) Desde el 1-10-85.

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Electrólisis de sales fundidas

2.1.1. Obtención de circonio metálico

Se realizaron experiencias de electrólisis de mezclas de K_2ZrF_6 y KCl con el objeto de obtener circonio metálico.

Se utilizó una celda contruida en el laboratorio con calentamiento eléctrico y doble cámara de posenfriamiento de los cátodos. Las condiciones de trabajo fueron: concentración inicial de K_2ZrF_6 30%, temperatura 800°C, atmósfera de argón; crisol de grafito con la doble función de contenedor y ánodo; cátodo de hierro y densidad de corriente catódica de 0,5 a 4 A.cm⁻². Se perfeccionó el diseño de protección de los cátodos al ataque del cloro, lográndose de esta forma minimizar la presencia de hierro como contaminante del depósito electrolítico. (J.Botbol, O.Ares, C.Tenca)

2.1.2. Estudio del efecto anódico

Debido a que en algunas experiencias de electrólisis se encontraron inconvenientes para mantener la intensidad de corriente prefijada, observándose simultaneamente un comportamiento en la tensión similar al efecto anódico; se construyó una celda experimental para confirmar la presencia de este efecto y tratar de encontrar condiciones más favorables de trabajo en la celda. Las experiencias realizadas indicaron que este efecto depende de la cantidad de gas desarrollada y que este gas, cloro, se disuelve muy poco en las sales fundidas, infiriéndose que se debe formar una película gaseosa voluminosa, la cual reviste el electrodo y aparta la sal fundida.

Se comprobó que para cada sal fundida existe una densidad de corriente crítica, por encima de la cual el efecto anódico ocurre bajo toda circunstancia y que esa densidad de corriente puede ser aumentada, en parte, por la disolución de óxidos o silicatos. (J.Botbol, O.Ares, C.Tenca)

2.1.3. Purificación de depósitos electrolíticos

En el proceso electrolítico, el circonio se deposita como un polvo adherido al cátodo con una estructura tal que permite la absorción de electrolito fundido. Debido a ésto, los depósitos contienen de 80-90% de sales solubles en agua que deben ser eliminadas por lavado. Además, se supone la presencia de compuestos parcialmente reducidos (por ej. ZrF_3) que reaccionan en medio acuoso con desprendimiento de hidrógeno y formación de precipitado de Zr(OH)_4 gelatinoso que dificulta las operaciones de lavado.

El depósito seco es duro, por lo cual se convino en realizar la molienda bajo agua.

Para la etapa de purificación se ensayó primeramente la técnica de lecho fluidizado, no resultando satisfactoria, al menos para pequeñas cantidades de material electrolizado.

Posteriormente se probó la técnica de lavado en "batch" separando los líquidos por decantación. A mayor temperatura el lavado es más eficiente, ya que además de aumentar la solubilidad de las sales la ebullición provee una ligera agitación del sedimento de partículas gruesas, que no se consigue con agitación mecánica.

Luego de la eliminación de las sales solubles, la descomposición de los compuestos reducidos de circonio se acelera lavando con HCl al 2% a ebullición. Se sabe por otra parte que durante la fusión de esponja de circonio virgen obtenida por el proceso Kroll gran parte de las impurezas volátiles, principalmente halógenos, se reducen sensiblemente. Dado que puede esperarse un comportamiento similar para el polvo de circonio, el número de etapas de lavado dependerá en mayor o menor grado de este proceso pendiente. (J.Botbol, O.Ares y C.Tenca)

2.2. Purificación de tetracloruro de circonio

En el presente período no se cumplieron las etapas previstas en el cronograma propuesto oportunamente por esta División e INVAP SE, debido a razones presupuestarias.

Las actividades se circunscribieron al estudio y desarrollo de una técnica de preparación de la aleación líquida de Na-K para ser ensayada en manómetros del circuito experimental donde se registran presiones de 30 kg.cm^{-2} y temperatura del orden de 400°C .

La aleación fue preparada en atmósfera inerte, confiada en un cilindro metálico y enviada a la firma proveedora de los equipos en cuestión que tiene a su cargo los ensayos de eficiencia.

En el presente trabajo se contó con la colaboración de la Div.Fisicoquímica. (J.Botbol y O.Ares)

2.3. Preparación de hipofosfito de sodio

Se realizó el estudio a escala de laboratorio de un método para la preparación de hipofosfito de sodio, utilizado por INVAP SA como materia prima para niquelado de componentes de equipos destinados a proyectos de su competencia.

En el informe emitido oportunamente se propone un método que consiste en hacer reaccionar en determinadas condiciones NaOH al 25% con fósforo blanco fundido, en un reactor de prueba diseñado para tal fin y construido en acero 316.

Se determinó que el rendimiento del método, en las condiciones establecidas, supera el 70% en hipofosfito de sodio. (J.Botbol, R.Kurtz, O.Ares)

3. OTRAS ACTIVIDADES

3.1. Programa de asistencia técnica a la PPFAE

Continuando con el programa de apoyo a PPFAE, la Div.Química Inorgánica tomó a su cargo, al comienzo del presente ejercicio, el estudio sobre el tema lubricación, desarrollo y construcción de discos de empuje para la extrusión de tubos de Zircaloy.

Se formuló y preparó una cantidad suficiente de lubricante y discos de empuje para ser ensayados en fábrica. (J.Botbol, R.Kurtz)

3.2. Programa cooperativo para el desarrollo de la tecnología del magnesio

Se redactó la propuesta de un programa de estudio de materias primas y desarrollo tecnológico a escala laboratorio y planta piloto destinado a obtener información básica para una posterior etapa de producción que requieren Argentina y otros países de Latinoamérica. (J.Botbol)

DIVISION FISICOQUIMICA

1. PERSONAL

A-6	ROJO, Enrique	Jefe de División
A-8	LAMMIRATO, Alberto H.	
A-9	BRUZZONI, Pablo	Jefe Sección Superficies
AC-10	BURKART, Arturo	(1)
A-11	DELFINO, Cristina	(2)
AC-11	MIZRAHI, Rafael	(3)
AC-12	COLLET, Juan	(1)
A-12	DUFFO, Gustavo S.	Jefe Sección Interfases
	LUPPO, María I.	(4)
	MARRONETTI, Pedro	(5)
B-6	LIRES, Osvaldo A.	
B-9	APRILE, Roberto	
B-11	GARAVAGLIA, Ricardo	
B-12	SCHMIDT, Zunilda M.	(6)
B-14	CANCELA, Osvaldo	(1)
E-20	FERNANDEZ, Anacleto	
E-20	CAMPOS, Juan N.	(1)

- (1) En comisión permanente, proveniente de Proyectos Agua Pesada
- (2) Licencia por Salud Pública desde el 22/4 al 14/7 y Licencia por maternidad desde el 28/10 al 31/12
- (3) Dedicación parcial, proveniente de Proyectos Agua Pesada
- (4) Lic. en Física, hasta el 31/7
- (5) Estudiante de Física, desde el 1/10
- (6) Licencia por maternidad desde el 11/6 al 9/11

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Lazo Experimental de Circulación de Sulfuro de Hidrógeno (LECS)

Este equipo está destinado a estudiar la formación de espuma y los problemas de inestabilidad hidráulica en platos de burbujeo, operando en las condiciones de torre fría del proceso GS para la producción de agua pesada. Este proceso es el adoptado para la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) que se construye actualmente en Atucha.

El Lazo comprende un circuito de circulación de gas, uno de líquido y un recipiente principal que reproduce un tramo de la columna de intercambio, en el cual se contactan ambas corrientes. El gas es sulfuro de hidrógeno húmedo y el líquido agua saturada con sulfuro de hidrógeno a una presión de 20 atm y una temperatura de 32°C. Los recipientes y cañerías son de acero inoxidable.

Durante este período se realizaron las siguientes tareas:

2.1.1. Traslado del equipo

Se desmontó de su ubicación anterior en el Centro Atómico Constituyentes (terrenos del Proyecto TANDAR) y se lo trasladó a la PEAP en Atucha, donde fue rearmado.

2.1.2. Cañerías de servicio

Se definieron con personal de la PEAP las características de los servicios necesarios para el funcionamiento del LECS. Estos son: agua, electricidad, aire comprimido, desagüe, efluentes y provisión de sulfuro de hidrógeno, quedando su instalación a cargo de personal de la PEAP.

2.1.3. Medidor de espuma por radiación gamma

El LECS cuenta con un medidor de densidad de espuma por atenuación de la radiación gamma proveniente de una fuente de ^{137}Cs , que se desplaza a lo largo del recipiente principal registrando perfiles de densidad de espuma en función de altura sobre el plato.

Se puso a punto el equipo hidráulico de desplazamiento; actualmente se repara y calibra el instrumental electrónico en el Departamento Aplicaciones (CAE).

2.1.4. Soplador de sulfuro de hidrógeno

Se adquirió en la firma "Cierrapico" un soplador centrífugo destinado a reemplazar al soplador original (tipo roots) cuya performance no resultó satisfactoria. Este fue recibido en los últimos días del año.

Por razones de economía algunas piezas de este soplador no fueron fabricadas en acero inoxidable sino en acero al carbono, estas piezas deberán ser protegidas de la corrosión producida por el sulfuro de hidrógeno por un tratamiento de niquelado químico a ser realizado en INVAP,

2.1.5. Pruebas

Una vez montado el LECS en Atucha, se efectuó un mantenimiento preventivo del equipo en general y en particular de las válvulas de alivio. A continuación se realizaron pruebas de estanqueidad (hidráulica y neumática) y una prueba con una mezcla gaseosa de 95% de nitrógeno y 5% de sulfuro de hidrógeno a una presión total de 20 atm. Para estas pruebas se obturaron con bridas ciegas las bocas de conexión al soplador.

2.1.6. Instalación del soplador

Se determinaron, conjuntamente con personal de la PEAP, las características de la cañería que unirá al nuevo soplador con el LECS así como del circuito de agua de sello. Estos trabajos serán encomendados al contratista que construye la PEAP. (G.Bianchi, P.Bruzzoni, O.Cancela y personal de la PEAP).

2.2. Permeación de hidrógeno en aceros

Es probable que los materiales con que está construída la Planta Experimental de Agua Pesada sean afectados por las distintas variantes del fenómeno

denominado daño por hidrógeno (ampollado, fragilización, etc.). Se han encarado algunas líneas de trabajo relacionadas con este problema, en estrecha colaboración con el grupo de Fragilización por Hidrógeno del Departamento Materiales y con personal de la PEAP.

El tema central abordado por la División Fisicoquímica es la difusión del hidrógeno en aceros, y la influencia de distintas variables metalográficas o químicas sobre éstas. Los trabajos efectuados o en vías de ejecución son los siguientes:

2.2.1. Influencia de diversos tratamientos superficiales sobre la permeación de hidrógeno en acero ASTM A 516 G 60

Este material forma parte de las torres y recipientes de proceso de la PEAP. Los tratamientos ensayados son: pulido a malla 600, granallado a diferentes presiones, arenado y electropulido.

Se intenta determinar si la deformación superficial introducida en estos tratamientos conforma una barrera aceptable a la penetración del hidrógeno. (R.Garavaglia, P.Bruzzoni)

2.2.2. Tratamientos superficiales

La División Fisicoquímica colabora con el grupo de Fragilización por Hidrógeno del Departamento Materiales y la Sección Materiales de la PEAP, en la realización de ensayos para determinar la influencia de tratamientos superficiales sobre la formación de ampollas y defectos en chapas de acero ASTM A 516 G 60. Los ensayos consisten en la introducción de hidrógeno en el material mediante una solución corrosiva normalizada (solución de la NACE) y luego de una exposición de 72 horas evaluar el daño producido por técnicas de ultrasonido. (R.Mizrahi)

2.2.3. Medición de pequeños flujos de deuterio por espectrometría de masas

La División Fisicoquímica dispone de un equipo detector de fugas basado en la medición con alta sensibilidad de un flujo de helio por espectrometría de masas, actualmente se trabaja para adaptar este equipo a la evaluación

cuantitativa y continua de deuterio, para emplearlo en los experimentos de permeación de hidrógeno en aceros. En este momento la detección del hidrógeno se efectúa por un método electroquímico. La detección por espectrometría de masas mejoraría considerablemente la sensibilidad de las mediciones. Los primeros resultados han sido satisfactorios. (J.Collet, P.Maronetti)

2.2.4. Ausencia de estado estacionario en la permeación de hidrógeno en medio ácido. Influencia de las inclusiones de sulfuro de manganeso

Cuando el hidrógeno es producido electroquímicamente a partir de una solución ácida, las experiencias de permeación de hidrógeno en aceros, presentan un aspecto anómalo. No se alcanza el estado estacionario, el flujo de hidrógeno crece con el tiempo y no se observa el cumplimiento de la ley de Fick.

La obtención de estos transitorios de permeación anómalos fue atribuida por Bockris et al. a la alta concentración de hidrógeno en el metal, que originaría fisuras y ampollas que interfieren en el camino de difusión. Sin embargo, en nuestros ensayos, este comportamiento anormal se presenta independientemente del estado metalográfico del material por lo que descartamos la explicación de Bockris postulando otro mecanismo. Se demostró que el incremento del flujo de hidrógeno permeado a través de un acero se debe a la presencia de sulfuro de hidrógeno producido por la disolución de las inclusiones de sulfuro de manganeso, que se adsorbe sobre el metal. El posterior decaimiento del flujo de permeación es debida a la desorción del sulfuro de hidrógeno de la superficie del metal, siguiendo una cinética de primer orden.

A partir de los datos de permeación de hidrógeno en función del tiempo, se obtuvieron los valores de la constante de desorción del sulfuro de hidrógeno a distintas temperaturas, juntamente con la energía de activación del proceso que es aproximadamente igual a $23,5 \text{ K Joule.mol}^{-1}$.

Este valor es reproducible cuando la producción de sulfuro de hidrógeno es efectuada a partir del agregado de sulfuro de sodio a la solución ácida de generación de hidrógeno (J.Collet, G.Duffó)

2.2.5. Deformación en frío

Se concluyó el estudio de la influencia de la deformación en frío y tratamientos térmicos sobre la permeación de hidrógeno en aceros ASTM A 516 G 60.

Este tema constituyó la tesis para el Seminario de la carrera de Física de la Lic. M.I., Luppó. (M.I., Luppó, P. Bruzzoni, E. Rojo)

2.2.6. Métodos para determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en metales

Se realizó una revisión de los métodos para determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en metales a partir de transitorios de permeación, y de sus fundamentos matemáticos. Se encuentra en preparación el informe correspondiente. (J. Collet, P. Bruzzoni)

2.3. Pasivación de aceros al carbono

Los aceros de la PEAP serán pasivados por un tratamiento con solución saturada de sulfuro de hidrógeno a 2,0 MPa y 125°C durante un tiempo entre 10 y 12 días. Durante este período se estudiarán las variaciones de pH y estado de la superficie a tratar.

2.3.1. Influencia del pH de la solución pasivante

Las experiencias previas demostraron que la calidad de la capa protectora de sulfuros de hierro depende, entre otros parámetros, del pH del medio en el cual se forma. Se observó la formación de buenas capas a $\text{pH} = 3,38$ y $\text{pH} = 3,81$ y que la agresividad sobre el material base decrece con el incremento del pH de la solución. En experiencias realizadas a $\text{pH} = 5,45$ se obtuvieron capas porosas, poco adherentes y formadas por sulfuros de hierro de alta solubilidad y químicamente inestables.

Con el fin de establecer hasta que valor de pH de la solución se pueden obtener resultados adecuados se realizaron experiencias de pasivación con soluciones de pH = 4,43. Los resultados obtenidos mostraron efectivamente una menor agresividad de la solución y la formación de buenas capas protectoras sobre la superficie metálica. (A.Burkart, P.Bruzzoni, R.Garavaglia)

2.3.2. Influencia del estado de la superficie a pasivar

Se continuó estudiando el proceso de pasivación del acero de la cañería de la Planta Experimental de Agua pesada (acero ASTM A 333 G 6). La superficie interna de estos conductores está cubierta por una capa de óxidos de hierro (magnetita, hematita y wüstita) producidos durante el proceso de fabricación y que es muy adherente y estable. Se sometieron estas superficies a la acción de soluciones de sulfuro de hidrógeno en agua a 125°C, 2,0 MPa y diversos valores de pH evaluándose cuali y cuantitativamente los procesos de disolución de la cascarilla de óxidos y el crecimiento de la capa de sulfuros de hierro. Se analizarán los posibles mecanismos de disolución de los óxidos y su influencia sobre la cinética de crecimiento de los cristales de sulfuro de hierro.

Las mediciones preliminares de permeación de hidrógeno a través de probetas de acero de 1,5 mm de espesor con cascarilla de óxidos no muestran diferencias sustanciales en la cantidad de hidrógeno permeado lo que indicaría que la capa original de óxidos no es una barrera eficiente para la entrada de hidrógeno al metal en las condiciones experimentales. (A.Burkart)

2.3.3. Corrosión y pasivación de aceros en presencia de fluidos en movimiento

Se continuó colaborando con el diseño del CEMI (Circuito Experimental de Materiales e Instrumentación) que se construirá en el predio de la PEAP.

Se redactó un manual de operación del equipo. Lamentablemente este proyecto estuvo detenido todo el año 1985 y continúa en esa condición lo que impide al canzar en el estudio del fenómeno de erosión-corrosión y en los demás objetivos del equipo. (A.Burkart, E.Rojo, P.Bruzzoni, R.Mizrahi, conjuntamente con H.Manarini del Proyecto Agua Pesada)

2.4. Prueba de una autoclave de acero al carbono para pasivación de materiales y medición de la permeación de hidrógeno

Se puso en funcionamiento una autoclave de 4 litros de capacidad construída en acero ASTM G 6 y tapa de acero ASTM A 516 G 60, que trabaja en condiciones de proceso GS a 20 atm y 130°C. En ella se realizan fundamentalmente dos tipos de ensayos:

2.4.1 Pruebas de celda de permeación

Se realizaron pruebas de celda de permeación a temperaturas de 30, 60, 90 y 130°C. Se obtuvieron resultados satisfactorios en la relación señal-ruido a casi todas las temperaturas de trabajo. Quedan por resolver algunos problemas a la temperatura de 130°C,

2.4.2. Pasivación de piezas de tamaño intermedio

Estas pruebas comenzaron a llegarse a operar a la temperatura de 130°C. Se ha iniciado un estudio de velocidad de permeación de hidrógeno en capas obtenidas por distintos métodos. (P.Bruzzoni, A.Burkart, O.Cancela, E.Rojo)

2.5. Corrosión bajo tensión en aleaciones de hierro/cromo/níquel

En este trabajo se analiza la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de aleaciones de Fe/Cr/Ni, empleando una técnica desarrollada en el Departamento de Materiales,

Esta técnica está basada en el uso de alambres que se traccionan a velocidades intermedias (1 a 100 $\%.\text{min}^{-1}$) y a potencial controlado. A partir de la densidad de corriente inicial y a la corriente que circula cuando el alambre alcanza una elongación del 10%, es posible calcular la velocidad teórica de propagación de las fisuras a cada potencial. Posteriormente, estas velocidades teóricas de propagación son comparadas con las obtenidas en ensayos de tracción lenta (5×10^{-3} a $1 \times 10^{-5} \%, \text{min}^{-1}$), donde es factible

conocer la velocidad de propagación de las fisuras observando al microscopio su profundidad, y conociendo la duración del ensayo. Hasta el momento se han realizado los ensayos de tracción intermedia sobre acero inoxidable tipo 304, a distintas temperaturas (80, 105 y 130°C) y en soluciones de cloruro de litio de distintas concentraciones (desde 6 N hasta 11,5 N), cubriendo un ámbito de potenciales entre -300 y -50mV vs.E.N.H. Actualmente se está modificando la máquina de tracción para realizar ensayos de tracción lenta en las mismas condiciones que las mencionadas en el párrafo anterior. (G.Duffó)

2.6. Estudio del par galvánico acero al carbono-acero inoxidable en medio H_2O/H_2S

Se continuó el estudio de las características del par galvánico acero al carbono-acero inoxidable en el medio H_2O/H_2S . Se evaluó la influencia de la conductividad y temperatura de las soluciones utilizadas, Se continuó la construcción y el mejoramiento de una celda para el trazado de curvas de polarización a 130°C y 2 MPa de presión de sulfuro de hidrógeno (A.Burkart)

2.7. Antiespumantes

Los ensayos operativos de los materiales antiespumantes que se utilizarán en la PEAP se realizarán en el Lazo Experimental de Circulación de Sulfuro de Hidrógeno (LECS), seleccionando aquellos que por su eficacia, rendimiento, costo, etc. resulten más convenientes. Debido a la gran variedad de productos comerciales que existen en plaza, se continuaron los estudios de laboratorio para pre-seleccionar aquellos a ser probados en el LECS.

Teniendo en cuenta las características técnicas de veinte surfactantes no iónicos y seis antiespumantes siliconados convencionales se estudió su estabilidad térmica y química en las condiciones de torre caliente de la PEAP (130°C, 20 atm de sulfuro de hidrógeno húmedo).

Estas experiencias permitirán seleccionar los materiales que resistan las condiciones altamente agresivas del medio en que van a ser utilizados. Parte de los resultados han sido publicados en el informe D/Q/FQ-89.(C.Delfino)

2.8 Acidos politiónicos

Finalizaron los ensayos de la influencia de los ácidos politiónicos sobre las velocidades de corrosión y permeación de hidrógeno en aceros al carbono empleados en la construcción de la PEAP. Los resultados se publican en los informes D/Q/FQ-82 y D/Q/FQ-83, (G.Duffó y R.Garavaglia)

2.9. Aleación sodio-potasio

En un trabajo en conjunto con la División Química Inorgánica de este Departamento, y a pedido de INVAP, se prepararon aproximadamente 100 ml de aleación Na/K de punto de fusión -12°C.

Esta aleación va a ser utilizada como fase intermediaria en manómetros que trabajan a altas presiones y temperaturas. (O.Lires)

2.10. Determinación de tensión superficial

Se continuó en forma periódica con las mediciones de tensión superficial en muestras de agua natural y filtrada del Río Paraná. (Z.Schmidt)

3. OTRAS ACTIVIDADES

3.1. Dictado de cursos

G.Duffó se desempeñó como ayudante de Trabajos Prácticos del módulo "Corrosión" del V Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA.

3.2. Asistencia a cursos

- V Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA. (G.Bianchi)
- Seminario sobre Garantía de Calidad, CNEA, 13-16 de diciembre. (H.Lammirato, E.Rojo)
- Curso de Metodología y Aplicación de Radioisótopos, CNEA. (O.Cancela)

3.3. Participación en congresos y reuniones científicas

- XIII Jornadas sobre Investigación en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada. 25-27 marzo 1985, San Juan. (G.Duffó, P.Bruzzoni)
- XI Jornadas Metalúrgicas. Sociedad Argentina de Metales, Seminario sobre aspectos generales de la Corrosión, Asociación Argentina de Corrosión 6 al 11 de mayo de 1985, Rosario. (A. Burkart)
- IV Congreso Argentino de Fisicoquímica. 16 al 21 de septiembre de 1985, Río Cuarto. (J.Collet, G.Duffó)
- XIII Reunión Científica de la AATN, 11 al 17 de noviembre de 1985. Tigre. Pcia.de Buenos Aires. (E.Rojo, P.Bruzzoni, O.Cancela, R.Mizrahi)

DIVISION ANALISIS QUIMICOS GENERALES

1. PERSONAL

A-5	DOUCE, Emilio A.E.	Jefe de División
A-5	BOTBOL, Moisés	Jefe Sección Análisis Especiales
A-6	CORNELL DE CASAS, María Isabel	
A-7	HERNANDEZ, Leopoldo	Jefe Sección Materiales Uraníferos
A-7	CORREIA, Ricardo	Responsable Lab. Análisis de Gases
A-7	BIANCO DE SALAS, Gladi	
A-13	PUCCI, Gladys Noemí	
B-6	GALLIANI, Jorge E.	
B-9	CHIACCHIO, Hugo	
B-10	LASPINA, Héctor V.	
B-10	BANDIN, Norberto	
B ₁ -11	HERNANDEZ, Marta	
B-12	CASA, Adriana	
B-13	ZONIS, Augusto	
B-13	ROMERO, Rafael	
B-14	LEDESMA, Ariel	
B-16	LA ROSA, Ricardo	
B-17	SERDEIRO, Nélida	
E-14	FERRARI DE NICOLAO, Nilda	
E-20	PASARIN DE DEL VALLE, Beatriz	
E-20	CASTILLO DE POMI, Cleotilde	
E-20	GARCIA, Manuela	
E-20	CARO, Aurora	

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Determinación de aminas terciarias en efluentes

Se revisó y actualizó el procedimiento espectrofotométrico descrito en "Control de pérdidas de amina en procesos de extracción líquido-líquido". Simposio sobre técnicas especiales en Química Analítica, LEMIT, La Plata, 1967. (J.H.Capaccioli, L.Hernández)

2.2. Determinación de materia orgánica y su naturaleza, en líquidos de lixiviación sulfúrica de minerales de uranio

Se comenzó un estudio sobre la determinación del contenido de materia orgánica y de la naturaleza de ésta, presente en líquidos sulfúricos. El objeto es detectar la presencia de ácidos húmicos, nafténicos, fúlvicos y otros componentes orgánicos originados por procesos de degradación. Este trabajo consta de una etapa separativa y otra determinativa y se realiza en colaboración con el Laboratorio Analítico de la Gerencia de Exploración (Dr.F.H.Larumbe).

Se ha efectuado una investigación bibliográfica y el trabajo se encuentra centrado en la etapa separativa.

2.3. Aplicación de reactivos cromogénicos

Se efectuaron ensayos de aplicación del 2-(2-tiazolilazo)-5-dietilaminofenol (TAAP) a la determinación de uranio en soluciones de diversas procedencias, particularmente las denominadas agotadas. Se comenzó un estudio comparativo con procedimientos que utilizan dibenzoilmetano (DBM) y con un método fluorescimétrico, este último utilizando un fluorímetro SCINTREX UA-3 perteneciente al Laboratorio de Análisis de la Gerencia de Exploración. (M.Hernández, N.Serdeiro, F.Larumbe, L.Hernández)

2.4. Disolución de minerales

Se efectuaron estudios analíticos de diversos minerales de uranio, ensayándose las condiciones de disgregabilidad. Simultáneamente se efectuaron ensayos de lixiviación ácida y alcalina, estudiándose el comportamiento extractivo. Los minerales estudiados provenían de la República de Argelia y de algunas áreas de explotación minera de la CNEA, especialmente Sierra Pintada. El contenido de uranio fue determinado por: radimetría y espectrometría de absorción molecular. (M.Hernández, N.Serdeiro, L.Hernández)

2.5. Patrones de minerales de uranio

De acuerdo a lo tratado en las reuniones mantenidas con los responsables de los laboratorios de San Rafael y Malargüe, se convino en preparar un patrón de mineral de uranio, siguiendo los lineamientos generales mencionados en la Memoria Anual 1984 con respecto al patrón BR-5500 (integrado por minerales de Tigre III, Los Adobes y Aguilirí). Este nuevo patrón está integrado exclusivamente con un mineral del área "La Terraza" perteneciente al yacimiento de Sierra Pintada.

El motivo de su preparación surgió de la conveniencia de disponer de un mineral de características bien conocidas, y con un contenido de uranio certificado, que sirva para efectuar intercomparaciones y evaluar los resultados de análisis provenientes de diferentes laboratorios.

Sobre el mineral molido (malla 100, serie Tyler) y homogeneizado, se efectuó la determinación de uranio, por los siguientes procedimientos: a) radimetría; b) espectrofotometría con dibenzoilmetano (DBM); c) separación cromatográfica y titrimetría por el método de Davies y Gray.

El trabajo debe continuarse, habiéndose completado en un 60%. (M.Hernández, A.Ledesma, R.La Rosa, N.Serdeiro)

2.6. Determinación de boro en circonio y sus aleaciones

Esta determinación se efectúa en los laboratorios del Proyecto Fábrica de Aleaciones Especiales (PFAE) por espectrometría de emisión atómica.

Para disponer de un método alternativo y de control se estudió la separación de boro y circonio con resina de intercambio iónico y posterior detección potenciométrica con electrodo selectivo de fluorborato.

Se establecieron las condiciones de solubilización del material, fijación del boro en la resina empleada y elución. Como resina específica para boro se utilizó Amberlite XE 243, constituida por aminación con N-metil glucamina de un polímero de estireno clorometilado-divinilbenceno.

Debido a que las especificaciones de las aleaciones de circonio para uso nuclear requieren que el contenido de boro sea menor que $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de material, fue necesario obtener lecturas potenciométricas confiables para concentraciones de ion fluorborato entre 10^{-5} y 5×10^{-6} M. Para lograr 50 ml de soluciones con dichas concentraciones es necesario procesar aproximadamente 10 g de material.

Se analizaron muestras sintéticas y patrones de zircaloy provenientes de Wah Chang, provistos por el PFAE, con concordancias aceptables. (G.B.de Salas, M.Botbol)

2.7. Separación de circonio y uranio por extracción cromatográfica

Para efectuar este trabajo se utilizaron columnas rellenas con poli(monoclorotrifluoroetileno) como soporte inerte, impregnado con una amina terciaria $\text{C}_8\text{-C}_{10}$. Como fase móvil se usó una solución de cloruro de amonio 2,5 M - ácido clorhídrico 2,5 M. El uranio queda retenido en la columna y el circonio pasa a la solución de fijación.

La separación se ensayó con diferentes relaciones de concentraciones circonio/uranio, en las cuales los tenores del primero caían dentro del intervalo de aplicabilidad de la determinación por titrimetría o absorciometría molecular.

El procedimiento desarrollado se aplicó a la determinación de circonio en concentrados de uranio impurificados con dicho elemento y en soluciones provenientes de ensayos de procesos de eliminación del contaminante que contenía altas concentraciones de fosfato. Para este caso, la separación cromatográfica debe ser precedida por una fusión alcalina. (M.I.C.de Casas, M.Botbol)

2.8. Determinación de boro en óxidos de uranio

Este estudio se realizó con el propósito de disponer de un método alternativo con el ya existente de análisis de boro en óxidos de uranio por espectrometría de emisión atómica.

Se basa en desarrollos anteriores donde el boro en solución se fija en resina de intercambio iónico específica. Luego se transforma en fluorborato, eluye, acondiciona el medio y determina la concentración del ion fluorborato potenciométricamente, haciendo uso de un electrodo selectivo para dicho ion.

Dado que la fijación del boro en la resina debe efectuarse en medio clorhídrico o fluorhídrico, fue necesario ensayar las condiciones de disolución de los compuestos de uranio sin pérdida de boro en los medios mencionados. Se lograron resultados satisfactorios utilizando una cámara cerrada y solución de ácido clorhídrico adicionada de agua oxigenada como disolvente. La cámara de disolución disponible permite atacar 2 gramos de material como máximo.

Las especificaciones para óxido de uranio de pureza nuclear establecen contenidos de boro inferior a $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ y como en el método desarrollado se requieren 50 ml de una solución de fluorborato de concentración mínima en el orden de 5×10^{-6} M, para que su medida potenciométrica sea confiable, se hace necesario disolver aprox. 8 gramos de material, lo cual impone realizarlo en varias etapas o en una cámara de mayor tamaño.

Se continúa efectuando ensayos que permitan disponer de un método confiable y práctico. (G.B.de Salas, M.Botbol)

2.9. Determinación de boro en matrices vítreas

Se han comenzado estudios destinados a la separación y determinación de boro de matrices vítreas para confinamiento de residuos y sus lixiviados (A.Casa, G.Bianco de Salas, M.I.Cornell de Casas)

2.10 Determinación de amonio en soluciones provenientes del proceso de fabricación de AUC

Para establecer las mejores condiciones de precipitación de uranil carbonato de amonio (AUC) en el proceso de fabricación, es necesario conocer la concentración del ion amonio en forma continua, durante la etapa de inyección de amoníaco gaseoso en el reactor.

Se ha estudiado la determinación potenciométrica del ion amonio por medio del electrodo específico en un amplio ámbito de concentraciones que alcanza a 10^{-1} M como máximo. Para concentraciones mayores se hace necesario una dilución de la muestra.

Se diseñó una celda para diluciones y mediciones continuas, para ser adaptada al proceso de fabricación de AUC. Se encuentra en estudio la influencia de la variación de la fuerza iónica en la calibración analítica. (A. Casa, M.Botbol)

2.11. Adaptación de procedimientos analíticos

Se adaptaron y aplicaron métodos para la determinación de vanadio y fósforo en minerales de Colombia y en líquidos de procesos para la recuperación de dichos elementos. Similar trabajo se efectuó para la determinación de molibdeno en minerales de Argelia. (N.Bandín, H.Chiacchio, G.N.Pucci, M.I.C.de Casas, M.Botbol).

Se realizaron ensayos para extender las aplicaciones analíticas de una resina quelante específica para vanadio a uranio y molibdeno. (G.N.Pucci, M.I. C.de Casas)

2.12. Analizadores de Gases

Se puso en funcionamiento un determinador de hidrógeno en metales, basado en la extracción de los gases por calentamiento en vacío con horno de inducción y medición del hidrógeno por diferencia, previa su oxidación y absorción como humedad en trampa de anhídrona. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios debido al deficiente sistema de vacío del equipo cuyas llaves no son adecuadas. Este trabajo fue realizado en colaboración con la Div. Fisicoquímica. (A.Zonis, O.Lires)

2.13. Determinación de hidrógeno en aire expirado

A fin de ajustar un método para determinar hidrógeno en aire expirado por pacientes con intolerancia en el metabolismo de la lactosa, se realizaron en total 16 experiencias con 4 pacientes. Este trabajo, a realizarse en 1986, se lleva a cabo en colaboración con el Sub-Programa de Medicina Nuclear. (A.Zonis, L.Troparewsky).

2.14. Determinación de aminas terciarias por cromatografía gaseosa

Este trabajo se encuentra demorado por la imposibilidad de obtener en el comercio local los rellenos de columnas y patrones requeridos.

2.15. Estudio de mezclas amoníaco-agua

Un proyecto iniciado en colaboración con la Dirección Proyectos Agua Pesada, referido a estudios de mezclas $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ debió discontinuarse dado que después de distintas experiencias se comprobó que el detector del equipo disponible en el Laboratorio no permite alcanzar los límites requeridos.

2.16 Colorantes derivados de los aminotiazoles

Se concluyó la revisión bibliográfica y la obtención de reactivos para intentar la síntesis de un derivado del 5-iodo-2-aminotiazol, el que diazoado y copulado con 3-dietilaminofenil, se espera pueda aplicarse a la determinación espectrométrica de uranio. (R.Correia)

Se redactan para publicar los trabajos, ya presentados oportunamente en congresos científicos, correspondientes a la aplicación de 2-(2 tiazolilazo)-5-dietilaminofenol (TAAP) y a la síntesis y aplicación del 2-(5-bromo-2-tiazolilazo)-5-dietilaminofenol (Br-TAAP). (R.Correia, G. Bianco de Salas)

Se entrenó personal de la Sección Materiales Uraníferos en la determinación de muestras de bajos contenidos de uranio con el reactivo TAAP, con el fin de aplicarlo a tareas de servicio analítico. (G.B.de Salas, R.Correia)

2.17 Determinación de uranio en circonio

Se realizaron ensayos preliminares para el desarrollo de un método que permita la determinación de concentraciones del orden de 1-2% de uranio en circonio, lo que no puede lograrse con el método aplicado a vestigios de uranio. Se pudo separar con éxito el uranio del circonio por extracción con TOPO en ciclohexano y se está realizando un estudio de las condiciones para su determinación espectrométrica con TAAP. (R.Correia, N.Serdeiro)

2.18 Tratamiento de datos y estadística

A requerimiento de la Dirección Proyectos Agua Pesada, se inició un estudio estadístico sobre resultados analíticos obtenidos por diferentes Divisiones, correspondientes a algunas especies químicas y geológicas presentes en los ríos Paraná y Limay. El estudio, que se desarrollará durante 1986, consta de las siguientes etapas:

- a) Comportamiento estacional de cada especie,
- b) determinación de cada función de distribución de probabilidades,
- c) análisis de intercorrelaciones. En este punto se utiliza la técnica de análisis de componentes principales. (A.Zonis)

3. SERVICIO ANALITICO

Se cumplió con el servicio de análisis químicos, a solicitud de diferentes sectores y proyectos de CNEA.

En la Sección Análisis Especiales se realizaron 550 determinaciones sobre un total de 230 muestras, con participación de la totalidad de sus integrantes.

Se continuó además con las tareas para la Dirección Proyectos Agua Pesada referidas al seguimiento de calidad del agua del río Paraná. (H.Laspina, M. Botbol)

La Sección Materiales Uraníferos realizó la mayor parte de las determinaciones (en particular uranio) sobre concentrados involucrados en los contratos que CNEA mantiene con Nuclebras (Brasil), Eldorado Sanchez Granel (Córdoba) y Uranco (San Luis). Se analizaron también muestras provenientes del tratamiento de minerales y otras generadas por los procesos de extracción y purificación de uranio. El número total de muestras procesadas fue de 900.

El Laboratorio de Gases realizó alrededor de 300 determinaciones sobre diversos materiales.

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Asistencia a Cursos

- Curso sobre cromatografía líquida de alta presión, Asociación Química Argentina, Mayo 1985. (M.Botbol)

4.2. Participación en Congresos y Reuniones Científicas

- 3er.Simposio Argentino sobre Control de Calidad en Aguas. Santa Fe, junio de 1985. (H.V.Laspina, M.Botbol)
- XVII Congreso Argentino de Química. Bahía Blanca, 22-27 Septiembre de 1985. (M.Botbol)

- XIII Reunión Científica Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Tigre, del 11 al 15 de Noviembre 1985. (G.B.de Salas)

4.3. Asesoramientos

- A solicitud de la Gerencia de Materias Primas Nucleares se prestó asesoramiento a los laboratorios químicos regionales de Malargüe y San Rafael (Mendoza), sobre temas relacionados con el análisis de minerales y soluciones uraníferas. (L.Hernández)
- Se colaboró con la Dirección de Suministros Nucleares en aspectos analíticos del estudio de la posible contaminación de aguas de superficie en la zona de Los Gigantes, Córdoba. (H.Laspina, M.Botbol)

DIVISION ANALISIS DE MATERIALES ACTIVOS

1. PERSONAL

A-9 ALZABET, Horacio	Jefe de División
A-9 SERVANT, Roberto	(1)
A-10 CRUBELLATI, Ricardo	Responsable de Sección
A-12 PIERRI, Alfredo	(2)
A-12 BOF, Elba	(3)
B-10 DI SANTO, Norberto	
B-12 GONZALEZ, Guillermo	
BC-13 DEVIDA, Claudio	(3)
BC-13 GIL, Gustavo	(3)
E-20 LOPEZ DE DI PIANO, Felicita	

- (1) Tiempo compartido con la División Espectrometría de Masas
- (2) Con licencia sin goce de haberes hasta el 3-3-85. Renuncia a partir de esa fecha
- (3) Personal perteneciente al Depto. Ingeniería de Plantas Químicas, Gcia. Procesos Químicos

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Arenas ferrotitaníferas

Sobre la base de las necesidades de análisis generados por los proyectos que han encarado diversos grupos de la Dirección Investigación y Desarrollo, se llevó a cabo un desarrollo de técnicas analíticas para diversos macrocomponentes en estos minerales y concentrados obtenidos por tratamientos físicos.

2.1.1. Metodología de disgregación de muestras

Se ensayaron diferentes mezclas disgregantes tanto básicas como ácidas (sulfato ácido de potasio, carbonato de sodio, sulfato ácido de potasio+fluoruro de potasio, carbonato de sodio+tetraborato de sodio).

De estos ensayos se concluyó que el reactivo óptimo fue la mezcla en partes iguales de carbonato de sodio anhidro y bórax anhidro. La relación másica de disgregante a muestra es 1:10.

El fundido se disuelve con ácido mineral diluido con la ayuda de un baño ultrasónico.

Se ensayaron los ácidos sulfúrico y clorhídrico donde sólo dió resultado satisfactorio este último en concentración 4 M para la disolución del fundido. (R.Servant, C.Devida).

2.1.2. Determinación potenciométrica conjunta de hierro y titanio

Se ensayó la determinación conjunta de titanio e hierro por titrimetría redox semiautomática.

A la solución clorhídrica de la muestra se le agrega sulfúrico y se la hace pasar a través de una columna reductora (Jones). El efluente se recoge en el recipiente de titulación en atmósfera de nitrógeno. El Ti(IV) y el Fe (III) contenidos en la solución inicial se reducen así a Ti(III) y Fe(II) respectivamente. Estas especies se titulan en forma sucesiva con solución de dicromato de potasio detectándose potenciométricamente dos puntos finales: 1ºtitanio; 2ºhierro.

Se utilizó un electrodo de oro como sensor del potencial redox y un electrodo de referencia basado en Ag/AgCl.

Debido a interferencias por parte del mercurio, se polarizan los electrodos con una corriente sobreimpuesta de 1 μ A-5 μ A. (H.Alzabet, R.Crubellati, N. Di Santo).

2.1.3. Métodos alternativos para titanio e hierro

2.1.3.1. Titanio

Se determina espectrofotométricamente utilizando el peroxi-complejo del Ti(IV) en medio sulfofosfórico. El ácido fosfórico actúa como complejante del Fe(III) presente.

2.1.3.2. Hierro

Se utilizó la culombimetría a potencial controlado.

Esta técnica es precisa y de poco gasto de reactivos, aunque algo lenta principalmente en este tipo de muestras complejas.

Estas dos metodologías (2.1.3.1/2) dieron resultados comparables con la determinación conjunta mencionada anteriormente (2.1.2). (R.Crubellati, G.Gil, C.Devida).

2.1.4 Circonio

Se utilizó el método desarrollado en nuestro laboratorio basado en la determinación espectrofotométrica con naranja de xilenol con complejante auxiliar sobre una alícuota de muestra que se evaporaba a humos sulfúricos para depolimerizar el Zr(IV).(R.Crubellati, C.Devida).

2.1.5. Evaluación de resultados

Se está realizando conjuntamente con la Div.Fluorescencia de Rayos X un estudio comparativo de resultados en muestras sintéticas de composición conocida. (R.Crubellati, H.Alzabet).

2.2. Recuperación de uranio de soluciones residuales

En experiencias de prueba de mezcladores decantadores quedan volúmenes significativos de soluciones residuales con baja concentración de uranio. Dichas soluciones no pueden descargarse al ambiente sin liberarlas del uranio, lo que también es importante desde el punto de vista económico.

El método separativo debe además permitir recuperar el uranio en forma de solución nítrica a los efectos de poder concentrarlo por evaporación y luego reutilizarse en la planta piloto.

Se ensayaron resinas de intercambio catiónico fuertes con resultados pobres. En este momento se está evaluando la cromatografía de extracción usando como extracto TBP y como soporte un polímero poliolefínico de bajo costo, en lugar del tradicional Kel-F, más costoso. (H.Alzabet, E.Bof, G.González).

2.3. Separaciones cromatográficas en columnas capilares

2.3.1. Uranio

Se completó el estudio del método separativo utilizando TOPO como fase estacionaria extractante. El soporte es una columna capilar de polietileno de 1,2 mm de diámetro y 8 m de largo, arrollado sobre una hélice labrada en un cilindro de acrílico de 5 cm de diámetro.

Este método permite recuperar cantidades pequeñas de uranio (1 μg -20 μg) de volúmenes importantes de solución acuosa (400 ml).

La técnica determinativa utilizada a continuación de este método separativo fue la espectrometría de absorción molecular con TAAP. (H.Alzabet, C.Devida).

2.3.2. Torio

El método separativo descripto (2.3.1.) fue aplicado al torio, elemento que es necesario separar y determinar en soluciones residuales que simulan Pu(IV). También se utilizó TOPO como extractante. En este caso, el método separativo no presenta una eficiencia tan buena como lo es para el uranio. Esto se podría deber a diferencias en el mecanismo cinético de la extracción.

Esta dificultad fue solucionada en parte por utilización de dos columnas en serie para aumentar el tiempo y la longitud del contacto. Con esta metodología se logró alcanzar entre 93-96% de recuperación con muestras de 50-100 ml.

El medio utilizado como fase móvil fue solución de ácido nítrico 1 M.

El método determinativo utilizado fue espectrometría de absorción molecular, usando como reactivo cromogénico arsenazo III. Se estudiaron además dos procedimientos alternativos para la elución del torio: uno de ellos emplea ácido sulfúrico 0,03 M, mientras que en el otro caso se utilizó etanol. El último de ellos fue seleccionado por permitir alcanzar una mejor sensibilidad. (H.Alzabet, C.Devida).

2.4. Estabilidad de reactivos reductores de Pu(IV)

En el Departamento Ingeniería de Plantas Químicas se está analizando la posibilidad de reemplazar el sulfamato ferroso, usado en la separación de U/Pu por reducción del Pu(IV) a Pu(III), por nitrato ferroso estabilizado por hidrazina.

Se ha determinado la cantidad de hidrazina necesaria para preservar el Fe(II) de la oxidación por el ácido nítrico (la hidrazina destruye el ion nitrito que es un intermediario en la oxidación).

El método de preparación que propuso el Sector Procesos fue por fijación del Fe(II) en resina catiónica, seguida de elución con ácido nítrico conteniendo nitrato de hidrazonio.

Se ensayó la fijación en "batch" restando experimentar con columnas. (H. Alzabet, G.Gil).

2.5. Técnicas analíticas para el control de residuos radiactivos

Se desarrolló un método espectrométrico de absorción atómica para la determinación del cesio librado en ensayos de lixiviación de vidrios y cementos, con residuos radioactivos simulados incorporados.

La atomización de muestra se realiza electrotérmicamente. El límite de detección del método es de 1 ng Cs.ml^{-1} . (R.Crubellati, N.Di Santo).

2.6. Técnicas analíticas para el Proyecto L.P.R.

Se completó el desarrollo de un método para la determinación de azufre total en muestras de distintos puntos del proceso. Consiste en la reducción del analito a sulfuro de hidrógeno por una mezcla de ácido iodhídrico, ácido acético e hipofosfito de sodio y su posterior destilación. Se recoge en una solución alcalina y sobre ella se realiza una determinación espectrométrica indirecta a través de la formación del complejo $\text{Fe(II)/1,10 fenantrolina}$.

El límite de detección del método es de 1 ppm para agua, habiéndose obtenido resultados comparables a otras técnicas pero con una metodología más simple. (R.Servant, G.González).

3. SERVICIO ANALITICO Y ENSAYOS ESPECIALES

3.1. Servicio analítico

Los trabajos realizados fueron solicitados, en su mayor parte, por los sectores que realizan tareas de desarrollo en el Departamento Ingeniería de Plantas Químicas y abarcaron determinaciones de uranio y acidez en líquidos de procesos, estroncio, sodio, calcio y cesio en soluciones de lixiviación de vidrios, determinación de macrocomponentes en vidrios, determinaciones de hierro de alta precisión en aceros. (Todo el personal de la División trabajó en estos servicios).

3.2. Ensayos especiales

Por otra parte se han realizado ensayos especiales para la solución de diversos problemas presentados al Departamento Química, como por ejemplo:

- Determinación de estados de oxidación del cobre en productos de corrosión de la Central Nuclear Embalse. Se utilizaron técnicas espectrofotométricas y coulombimétricas.
- Determinación de la calidad de un recubrimiento epoxi de tambores contenedores de agua pesada. Se utilizó la norma I.S.V. para hojalata con varias modificaciones.
- Determinación de estados de oxidación del hierro en diversas ferritas y magnetitas para el Departamento Química de Reactores.
Se utilizó la coulombimetría a potencial controlado.
(H.Alzabet, G.Gil, C.Devida).

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Proyecto L.P.R. (Tareas de asesoramiento)

- Se participó en una revisión general del Proyecto L.P.R. que tuvo como objeto detectar la necesidad de efectuar algunas reformulaciones.
- Se reconsideraron los puntos de muestreo y las variables de control químico obteniéndose la lista actual de métodos y puntos de muestreo.
- Se colaboró con el Sector Operaciones en el desarrollo de un programa de simulación del L.P.R., que servirá para determinar en forma segura la carga de trabajo analítico y para evaluar la posibilidad de que el Laboratorio de Control Analítico sea el factor limitante en la marcha del proceso. (H.Alzabet).

4.2. Participación en Congresos y Reuniones Científicas

- XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, septiembre de 1985.
(R.Crubellati, R.Servant, G.Gonzalez, H.Alzabet, N.Di Santo, C.Devida, G.Gil).

- 1er. Congreso Panamericano de Química. San Juan, Puerto Rico, Octubre 1985.
(R. Crubellati).

DIVISIÓN FLUORESCENCIA DE RAYOS X

1. PERSONAL

A-5	VIGODA DE LEYT, Dora	Jefe de División
A-7	CARIDI, Aurora	(1)
A-9	OLA, Fanny	(2)
A-11	VAZQUEZ, Cristina	(3)
A-11	CUSTO, Graciela	
B-7	DEIBE, Jorge	
B-13	COLANGELO, Carlos	
E-19	ORTIZ DE WARNES, Marta	

(1) Becaria en la República de Chile, Junio de 1985

(2) Cumple horario reducido (20 hs. semanales)

(3) Con licencias por maternidad y sin goce de haberes hasta el 16/9/85
Cumple horario reducido (20 hs.semanales) a partir de esa fecha

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Determinación de microcantidades de hafnio en circonio, por precipitación y medición como filme delgado

Se estudió un método para la determinación de hafnio en presencia de circonio, por precipitación amoniacal, obteniéndose un filme delgado en el que se minimizan los efectos de la matriz. El filme es excitado con el haz de rayos X primarios de un equipo dispersivo en longitudes de onda.

El ámbito de concentración ensayado fue de 5 μg a 70 μg de hafnio en presencia de 5 mg de circonio. Se estudiaron diferentes modos de excitación seleccionándose las siguientes condiciones: Hf $L\alpha$ y Hf $L\beta$ excitados con tubo de tungsteno a 17 kV, 25 mA y 50 kV, 25 mA respectivamente, utilizando la radiación de dispersión del tubo como estándar interno.

Se compararon valores de la curva de calibración para muestras sintéticas y naturales con los obtenidos por la técnica de activación neutrónica y el método de fluorescencia de rayos X para líquidos.

Se estableció la conveniencia del empleo de la emisión Hf $L\alpha$. En estas condiciones se evita la influencia del circonio, se obtiene una mayor correlación en la relación funcional intensidad vs. concentración y se disminuye el efecto de la radiación sobre el envejecimiento de los precipitados como consecuencia del bajo voltaje de excitación.

Para el análisis de regresión se aplicó el criterio de Bartlett. El límite de determinación resultó 5 ± 4 μg de hafnio para un nivel de confianza de 95%. (A. Caridi, J. Deibe, D. V. Leyt)

2.2. Determinación de circonio, titanio e hierro en arenas titaníferas

Se estudiaron los efectos de la matriz en muestras en forma de polvos y diluídas con celulosa, con resultados favorables para el circonio, no así para el titanio y el hierro.

En la determinación de circonio en arenas provenientes de la bahía de San Blas, se trabajó en un ámbito de concentración de 0,8 a 7 g ZrO_2 /100 g, en presencia de 3 a 12 g de TiO_2 /100 g y 50 a 100 g Fe_2O_3 /100 g.

Se estudiaron los efectos "intermineral" y "mineralógico" y los procedimientos para disminuirlos, optándose por una molienda exhaustiva, dilución con celulosa, compactación, y utilización de estándar interno. Se realizó un análisis de la variancia comparándose resultados obtenidos mediante curvas de regresión confeccionadas con muestras naturales y con patrones sintéticos. Se estudiaron las interacciones entre métodos y tratamientos para diferentes parámetros de operación, obteniéndose resultados reproducibles. La desviación estándar fue 0,17 para un nivel de concentración de 1,06 g/100 g y 0,18 para 6,56 g ZrO_2 /100 g. (G.Custo, D.V.de Leyt)

2.3. Determinación de impurezas en concentrados de uranio, previa concentración

Se desarrolló el procedimiento para la preparación de muestras y patrones, estableciéndose ámbitos de aplicación para los elementos hierro, cobre, níquel, cobalto, cinc, manganeso y molibdeno.

Se observó la necesidad de separar previamente el uranio por cromatografía de extracción en columna de KEL-F/TBP. obteniéndose, para muestras naturales de concentrados uraníferos, resultados comparables a los de otros métodos instrumentales.

Con el fin de mejorar la detectabilidad se incrementó la cantidad inicial de muestra, observándose que la separación del uranio no es completa en las condiciones de trabajo seleccionadas. Actualmente se estudia la eliminación de esa interferencia que es particularmente importante en la determinación de molibdeno. (C.Colángelo, D.V. de Leyt)

2.4. Emisión de rayos X inducidos por partículas cargadas (PIXE)

Se continuaron las actividades de planificación y entrenamiento relacionadas con la próxima aplicación de esta técnica, particularmente en el área del control de contaminación ambiental. Al respecto se establecieron contactos con profesionales del Servicio Meteorológico y del Ministerio de Salud

Pública de nuestro país y se proyectó un dispositivo colector para muestras de aire.

Se completó un entrenamiento teórico-práctico en los diferentes aspectos operativos de la técnica. Este tuvo lugar en el grupo dirigido por el Dr. Andrés Kreiner, en las instalaciones del Acelerador Tandem, C.A.C. Asimismo, en ocasión de la asistencia a un curso en la República de Chile, se llevaron a cabo reuniones con científicos de ese país con vistas a la futura realización de trabajos conjuntos. (A.Caridi, D.V.de Leyt)

2.5. Método absoluto para la determinación de espesores de filmes metálicos por fluorescencia de rayos X

La medición del espesor de un filme metálico puede realizarse de dos maneras: una, esencialmente empírica, que involucra la comparación con patrones, y otra, a partir del desarrollo de un método absoluto basado en la aplicación de una ecuación matemática que responda al proceso físico a que se ve sometida la muestra. En este caso, deben conocerse los valores de las variables que intervienen en la ecuación. Esto a su vez se logra mediante patrones que permiten la medición de ciertas constantes, con lo que se establece un nexo entre las dos metodologías mencionadas.

En este trabajo se utilizó para el cálculo del espesor la ecuación que expresa la atenuación sufrida por un haz generado por fluorescencia de rayos X al atravesar un filme. Para ello se debe conocer la magnitud de la "longitud de onda efectiva o equivalente", la cual se determina empíricamente, y a través de formulaciones matemáticas. Se trabajó con chapas de hierro dulce recubiertas con películas de distintos espesores de níquel obtenidos por deposición química. La aplicación del método requiere una única medida de intensidad de fluorescencia del sustrato ($\text{Fe K}\alpha$). El método es rápido y preciso y conduce a una exactitud comparable a la de un procedimiento gravimétrico. Se midieron espesores de níquel de hasta 30 μm , con una desviación estándar relativa de 1,1% para espesores entre 10 μm y 25 μm . Se redactó un artículo que se remitirá para su publicación a una revista especializada. (C.Vázquez, D.V.de Leyt)

2.6. Determinación de uranio en soluciones orgánicas

Se iniciaron la planificación y los ensayos preliminares para el desarrollo de un método para la determinación de uranio en soluciones de trioctilamina. (D.V.de Leyt)

2.7. Instalación del espectrómetro Rigaku-Denki

Se realizaron el montaje, pruebas eléctricas en el generador de alta tensión y algunas reparaciones en los circuitos de refrigeración y vacío. No pudo continuarse el equipamiento del laboratorio correspondiente por dificultades presupuestarias.

2.8. Manual de Métodos por Fluorescencia de Rayos X

Se continuó con la redacción de los métodos analíticos que integran este manual.

3. SERVICIO ANALITICO

Se prestó el apoyo analítico y de asesoramiento como estaba previsto. Los requerimientos provinieron en su mayor parte del Departamento Desarrollo de Procesos, PPFAE e INVAP SE, habiéndose efectuado además trabajos para otros sectores de CNEA. Se analizaron un total de 227 muestras, correspondientes a 363 determinaciones.

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Asistencia a cursos

A. Caridi asistió como becaria al "Curso Latinoamericano de Fluorescencia de Rayos X", que tuvo lugar en el mes de junio en el Centro Nuclear La Reina, Santiago de Chile. La beca fue concedida por la Comisión Chilena de Energía Nuclear y el OIEA.

4.2. Asistencia a Congresos y Reuniones Científicas

- XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, septiembre 1985. (G. Custo).
- Vº Seminario Nacional y Iº Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, Córdoba, noviembre 1985. (G. Custo, C. Vazquez, A. Caridi, J. Deibe, D. V. de Leyt).
- XIII Reunión Científica, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, noviembre 1985 (D. V. de Leyt).

4.3. Asesoramientos

- Se prestó asesoramiento a la Dirección Radioisótopos y Radiaciones en relación con un programa para la fabricación de un equipo portátil de fluorescencia de rayos X por excitación con radioisótopos. (D. V. de Leyt, J. Deibe).
- Se colaboró con el Programa ARCAL (OIEA) en el Proyecto "Técnicas Analíticas Nucleares". (D. V. de Leyt)
- Se participó (conjuntamente con la Div. Espectroscopia Óptica) en el estudio y desarrollo de un programa de computación para la evaluación de parámetros estadísticos en espectroscopia de emisión. (G. Custo).
- Se participó en la organización del "V Seminario Nacional y I Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X" (SARX V), estableciéndose contactos con profesionales de Chile, Brasil y Venezuela.

En dicho Seminario quedó constituida la Sub-Comisión de Patrones de Comparación integrada por 6 miembros de institutos oficiales y privados, presidida por la Dra. Dora V. de Leyt y la coparticipación de la Lic. Cristina Vazquez, como representantes de la CNEA. Su misión es tratar de proveer materiales nacionales analizados que puedan ser empleados por usuarios, como patrones de referencia. (D. V. de Leyt, C. Vázquez, G. Custo, A. Caridi).

DIVISION ESPECTROMETRIA DE MASAS

1. PERSONAL

A-4	CRETELLA, Rubén	Jefe de División
A-5	NOUTARY, Clemente J.	Jefe de Sección Instrumentación
A-9	SERVANT, Roberto E.	Jefe de Sección Mediciones Isotópicas
A-10	LUKASZEW, Rosa	
AC-11	GAUTIER, Eduardo	
A-12	MARRERO, Julieta	
AC-12	PIUMETTI, Elsa	(1)
AC-12	FRONTALINI, Néstor	
A-13	RODRIGUEZ, Rubén	(2)
B-6	DAL FAVERO, Julio	
B-8	BALDINI, Osvaldo	
B-10	BELLAVIGNA, Horacio	(3)
B-13	GALLIANI, Eduardo	
E-20	RAIMUNDO DE DONATO, Gladys	

- (1) En comisión, proveniente del Departamento Ingeniería de Plantas Químicas, hasta el 10/12/85
- (2) Dedicación parcial. Cumple tareas en electrónica para el resto del Departamento
- (3) Tiempo compartido con la Div.Espectroscopia Optica.

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

La investigación y desarrollo del grupo estuvo casi totalmente dirigida hacia la espectrometría de masas con excitación por chispa de radiofrecuencia. Quedó demostrada una vez más la potencialidad de la técnica para el análisis de vestigios en diversos materiales, sin tratamiento químico previo de las muestras. Es sabido, que el alto costo de operación la hace poco económica para una rutina constante, pero puede y ha resuelto problemas de difícil solución por otras metodologías analíticas ya sea clásicas como instrumentales.

Las actividades en el campo de la termoionización se vio restringida prácticamente al servicio analítico por problemas de reposición de repuestos. Dadas las características singulares dentro de la CNEA y aun del país, del laboratorio de Espectrometría de Masas, y teniendo en cuenta que la problemática isotópica del uranio está sustentada en un único y antiguo espectrómetro de termoionización, sería contraproducente que determinaciones de tal importancia quedaran desprotegidas. De los expedientes tramitados durante 1985 sólo unos pocos arribaron a feliz término, comprometiendo los demás una parte del ejercicio 1986.

Se inició una concientización de las autoridades sobre la necesidad de un nuevo instrumento de termoionización con una elevada respuesta analítica con capacidad para responder a los programas de elementos combustibles de bajo enriquecimiento, los que requieren un gran número de análisis. El eco ha sido favorable.

Situaciones derivadas de la falta de repuestos obligaron no pocas veces a encontrar soluciones de emergencia que no son satisfactorias y van en desmedro de las especificaciones que debieran cumplir los equipos y de la calidad de los resultados alcanzados.

2.1. Interferencia isobárica en el ^{235}U . Su eliminación

A raíz de haber encontrado en un análisis de rutina de pastillas de UO_2 , en cuanto a su contenido en ^{235}U por termoionización, una exaltación anormal de la señal del nucleído, se originó un estudio tendiente a indentificar la fuente de error y su eliminación. Pensando en una posible oxidación de la superficie del filamento (Re) debida a un exceso de acidez en la mues-

tra, se estudió la contribución del $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3^+$ en el pico en estudio a través de la medición con máxima sensibilidad del $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3^+$. El resultado demostró que esa contribución era despreciable, lo que hizo buscar la presencia posible de materia orgánica residual dado que se observó una zona de metaestables en las masas 269-272. La destrucción de materia orgánica (por calcinación intensa y por ataque químico) y la purificación de la muestra disuelta por extracción con solventes hizo retornar el resultado del análisis a los valores esperados, lo que descarta también la posibilidad de una contaminación cruzada. La identificación de la interferencia queda en suspenso por no contar lamentablemente con equipos de análisis estructural orgánico. (E.Galliani, R.Servant)

2.2. Estudio sobre el proceso de electropulido de superficies metálicas

Se desarrolló una secuencia experimental para la puesta a punto de la técnica del electropulido, con el fin de utilizarla en la limpieza de ranuras de espectrómetros de masas. La solución utilizada consistió en una mezcla de ácidos sulfúrico 15% y ortofosfórico 63% ambos p/v. El seguimiento de la eficiencia del proceso de electropulido sobre la zona "sucia" se realizó por medio del análisis dispersivo en energía (EDAX).

Se controló la pérdida de masa en cada tratamiento para distintos valores de densidad de corriente. Se realizaron modificaciones instrumentales con lo que se logró un control más estricto de las variables en juego. (E.Piu-metti, J.Dal Fávero, R.Cretella)

2.3. Análisis de vestigios de niobio y molibdeno en una soldadura de acero por SSMS

Se desarrolló una metodología para el análisis de niobio y molibdeno en muestras de acero obtenidas de la capa superficial (cladding) de la soldadura manual austenítica, en un cabezal plaqueado del regenerador de vapor de una central nuclear. El objetivo fue determinar si el aporte utilizado cumplía con las especificaciones nucleares. Se confeccionaron electrodos de virutas prensadas sin la adición de un sinterizante. Se estudiaron las interferencias isobáricas y se resolvieron dobletes en algunas masas de interés por medición de coordenadas en placa. Se utilizó un patrón del NBS como

referencia para la calibración (SRM-461). Las concentraciones de niobio y molibdeno obtenidas se compararon con otras técnicas analíticas observándose concordancia, pero ésta con una mayor precisión. (R.Cretella, A.Lukaszew, J.Marrero)

2.4. Determinación de vestigios de boro y fósforo en cuarzos de canteras por SSMS

Como parte de un relevamiento de la calidad del cuarzo de diferentes canteras argentinas surgió la necesidad de determinar el contenido de boro y fósforo en esta materia prima para la obtención de cristales de silicio, componentes de celdas solares. Las muestras se molieron hasta una granulometría adecuada y se fabricaron electrodos utilizando grafito como sinterizante. Un vidrio patrón del NBS, el SRM-614, fue la referencia utilizada. Se realizó un estudio de interferencias y se acotó el ámbito de exposiciones para el mejor aprovechamiento de cada placa. Ello permitió exponer tres muestras y el patrón por placa. Las condiciones de trabajo optimizadas correspondieron a una tensión de aceleración de 20 kV y un campo energético de 6000 Gauss, con lo que las señales de las masas de interés se encuentran más extendidas sobre la placa. Los resultados se informaron respecto de una concentración límite y se analizaron 25 muestras en 12 días hábiles. (A.Lukaszew, J.Marrero, C.Noutary)

2.5. Identificación de macrocomponentes en una superficie no homogénea por SSMS

La superficie no homogénea de una celda solar fue sometida a análisis cualitativo por SSMS. Se utilizó un contraelectrodo de oro, cuya línea sirvió como masa de referencia en la placa.

Se realizaron exposiciones débiles dado que una de las zonas de la superficie en estudio (zona azul), de algunos micrones de espesor, se consumía rápidamente durante la exposición.

La otra zona (zona plateada) permitió realizar exposiciones mayores.

La zona azul resultó poseer como único componente titanio, mientras que la zona plateada contenía exclusivamente plata.

Se observaron líneas intensas de los isótopos del silicio, material base de la superficie. (A.Lukaszew)

2.6. Determinación de vestigios de calcio en aleaciones silicio-aluminio por SSMS

En las técnicas analíticas convencionales por vía húmeda es muy factible la contaminación con calcio, por lo que para determinar dicho analito es preferible un método que no necesite pretratamiento de la muestra.

Se prensaron pequeñas virutas del material utilizando polvo de grafito como sinterizante. Se utilizó como referencia un patrón del NBS(SRM-614). Dado que la presencia de especies del tipo CM^+ (donde M es un metal) produce interferencias en la región de interés, se continuará estudiando el problema. (A.Lukaszew, J.Marrero)

2.7. Determinación de vestigios de hafnio en cobalto metálico por SSMS

Se desarrolló un método para el análisis de hafnio en varillas de cobalto, previo a su irradiación en la CNE. La elevada sensibilidad de la técnica permitió determinar la impureza en concentraciones algo menores que 0,5 ppm. Se determinaron además otras impurezas seleccionadas, obteniéndose concordancia con otras técnicas analíticas.

La muestra se maquinó para lograr dos electrodos de dimensiones adecuadas. Con el maquinado se elimina el niquelado superficial, lo que hubiese llevado a informar una muy alta concentración aparente de níquel. (A.Lukaszew, R.Cretella, C.Noutary)

2.8. Una aplicación del análisis de la variancia para detectar variaciones estacionales en la relación D/H en muestras de agua del río Paraná

Los valores de la relación isotópica D/H, medidos por espectrometría de masas con ionización por impacto electrónico, en muestras de aguas del río Paraná tomadas a lo largo de un año, fueron sometidas al análisis de la variancia con el objeto de detectar posibles variaciones estacionales.

La variancia tiene en este caso dos orígenes: dentro de cada conjunto de réplicas (intra) y entre las muestras (inter).

Mediante el test F se comprobaron tales variaciones estacionales debiéndose estudiar los factores climáticos que inciden en dicha fluctuación.

Se elaboró un programa FORTRAN para el procesamiento de los datos. (F. Azcoaga, E.Gautier, J.Marrero, A.Lukaszew)

2.9. Espectrómetro de masas por termoionización Nuclide

- Falló el vibrador-convertidor del único amplificador de señal del registrador Honeywell Electronik que continuaba funcionando.

Ante la dudosa calidad y el desmesurado precio de los repuestos en plaza y la urgente e ineludible necesidad de una solución inmediata se optó por adquirir en plaza un registrador potenciométrico Linear 1800, de una sola pluma provisto de un desplazamiento medible digitalmente del cero, que si bien es poco apropiado para el uso con expansor automático de escala, permite una expansión manual de la misma.

- Se evidenció una pérdida de precisión del espectrómetro. Al verificar la estabilidad del haz iónico se observó que la forma de los picos en lugar de ser trapezoidal con topes planos, era sumamente redondeada, casi semejante a una curva gaussiana con extensas colas a ambos lados. Era evidente que el haz no estaba enfocado en el plano de la ranura analizadora. Para recuperar el enfoque fue necesario retroceder el electroimán unos 5 mm de la posición en que había permanecido desde el momento de su instalación; después de un fin de semana sin operar, el enfoque había variado nuevamente, aproximándose a la posición inicial. Como una solución de compromiso se optó por una posición intermedia, 3 mm atrás de la posición inicial. Estas circunstancias parecen sugerir la formación progresiva de cargas electrostáticas en la superficie interior del tubo de desviación y/o en las grillas supresoras y ranuras del colector. Momentáneamente puede operarse en estas condiciones, mientras no se agrave la situación.
- Se comenzó a desarrollar una fuente de referencia de tensión que permita sustituir las pilas de mercurio que utiliza el instrumento que ya no se comercializan.

- Ante la rápida evolución de los modelos de microcomputadoras y equipos asociados, prosigue la actualización del estudio de las posibilidades de salida digital.

2.10. Espectrógrafo de masas por chispa

- Agotados los repuestos originales de aisladores de vidrio con insertos metálicos roscados para las plaquetas y para las mordazas de la fuente de iones, se sustituyeron por otros, totalmente de vidrio y roscados en el propio vidrio, fabricados ex-profeso localmente. Estas roscas no tienen la terminación de las metálicas, pero se consiguió utilizarlas corrigiendo el perfil de los filetes de los tornillos de metal correspondientes. Hasta el momento parecen soportar tanto la tensión continua de 24 Kvolts como la radiofrecuencia del orden de 200 Kvolts.
- Se estudian algunos problemas que presentan la fuente de aceleración de iones y el amplificador de potencia de radiofrecuencia con válvulas fuera de sus características y sin repuestos.

2.11. Espectrómetro de masas de impacto electrónico para análisis isotópico de hidrógeno

- Continuando con la idea de perfeccionar este equipo, se diseñó y ajustó un sistema de salida analógica que funciona en paralelo con la salida digital y que permite obtener un gráfico muy preciso, calibrado directamente en p.p.m.a., con una resolución mejor que 1/30 de p.p.m.a. de la relación isotópica D/H. Tiene por fin poder observar detalladamente todas las fluctuaciones de la señal de masa 3 mientras el equipo regula la señal de la masa 2. Ha permitido distinguir las oscilaciones de la regulación, comprobar los resultados de cálculos semicuantitativos de posibles errores por efectos de "aliasing" en la salida digital y de la influencia en las mismas del ajuste de la Válvula NUPRO y diferenciarlas sin ambigüedad de ciertas perturbaciones esporádicas de origen aún incierto, y eliminar su influencia en los resultados finales. Se espera que el registro fiel de estas últimas permita detectar su origen y eventualmente atenuarlas o suprimirlas. Este sistema permitió detectar algunas fallas incipien

tes que pudieron ser así rápidamente reparadas: en las tensiones de las fuentes estabilizadas de la fuente de iones y en el funcionamiento de las válvulas "OVERRIDE" y "MODULANTE".

2.12. Instrumental auxiliar

Prosigue el estudio de posibilidades de nuevas variantes en la implementación de un sistema de adquisición y tratamiento de datos para todo el laboratorio y en especial para el microdensitómetro Grant, para la medición y cálculo de resultados en las placas de espectrometría de masas de chispa.

3. SERVICIOS

3.1. Servicios instrumentales

3.1.1. Espectrómetro de masas por termoionización Nuclide

Reparaciones varias en las fuentes estabilizadas.

Se detectó y eliminó una importante perturbación proveniente del motor de una bomba mecánica de vacío.

3.1.2. Espectrógrafo de masas por chispa

Se repararon una válvula esclusa de vacío del sistema de introducción de placas, las cabezas y los circuitos de los vacuómetros de ionización y dieléctricos perforados por efectos de la alta tensión.

3.1.3. Espectrómetro de masas para deuterio/hidrógeno

Se repararon la fuente estabilizada de calefacción del horno de uranio y parcialmente el electrómetro para la masa 3.

Aunque no se dispone de todos los repuestos necesarios para este último, continúa siendo utilizable.

3.1.4. Instrumental auxiliar

Se reparó la fuente de alimentación de la soldadora de filamentos. Se desarmó y reparó la válvula esclusa de la campana de ultravacío para decontaminación de filamentos.

3.1.5. Infraestructura

Se organizó el suministro de nitrógeno líquido para todos los sectores de la Dirección Investigación y Desarrollo de la Sede Central. Se supervisaron y coordinaron tareas de reparación y mantenimiento del equipo central de aire acondicionado del Laboratorio de Espectrometría de Masas.

3.2. Servicios analíticos

En el/ cuadro siguiente se resumen los servicios analíticos prestados por la División durante el año 1985.

ANALITO	TECNICA	MATRIZ	NUMERO DE ANALISIS
P,B	SSMS	cuarzo	25
Nb	SSMS	aceros	6
Mo	SSMS	aceros	2
Ta	SSMS	aceros	4
Hf	SSMS	Zircaloy-4	1
Hf	SSMS	cobalto	1
Ca	SSMS	aleación Si-Al	5
D/H	I.E.	aguas	8
^{235}U , ^{234}U	TIMS	óxidos de U	23 (58 determinaciones)
^{235}U , ^{234}U	TIMS	soluciones de cali- bración	(41 determinaciones)

Los servicios estuvieron dirigidos a los siguientes sectores: P.A.P., ECBE, FAE, LPR, CONUAR, ENACE, CNA I, CNE, Dirección de Materias Primas, Dirección de Radioisótopos y Radiaciones, y otros.

SSMS: espectrometría de masas por chispa

I.E.: espectrometría de masas por impacto electrónico

TIMS: espectrometría de masas por termoionización

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Asistencia a congresos

- i) XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, Septiembre 1985. (E. Gautier, J.Marrero, R.Servant)
- ii) Ier. Congreso Panamericano de Química, San Juan, Puerto Rico, Octubre 1985. (A.Lukaszew)
- iii) XIII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Tigre, Noviembre 1985. (E.Gautier, A.Lukaszew, J.Marrero, R.Servant)

4.2. Cursos, conferencias y charlas

4.2.1. Asistidos

- Cromatografía gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas. Dictado por la Dra.Alicia Seldes, AQA, Bs.As. Agosto 1985.(E.Gautier,R.Lukaszew,J.Marrero)
- Segundo curso de tecnología de combustibles nucleares. CNEA, CAC. Octubre 1985. (A.Lukaszew)
- Seminario sobre garantía de calidad, CAC, 13 y 14 de noviembre de 1985.(R. Servant)

4.2.2. Dictados

- "Introducción a la espectrometría de masas. Su aplicación para la determinación de la relación isotópica D/H en aguas". Por Lic.E.Gautier, PEAP, CNA, Agosto 1985.
- Curso de capacitación sobre: "Análisis isotópico de hidrógeno/deuterio". Se dictaron 6 meses de clases teóricas y prácticas, desde mediados de marzo 1985 al Sr.Osvaldo I.Nievas, técnico perteneciente al Lab.Control de calidad de PIAP. (Arroyito). (C.Noutary y E.Gautier)

DIVISION ESPECTROSCOPIA OPTICA

1. PERSONAL

A-6	BATISTONI, Daniel A.	Jefe de División
A-9	FARIAS DE FUNES, Silvia S.	Responsable de Sección Espectroscopia de Emisión
A-12	SMICHOSWKI, Patricia N.	Responsable de Sección Absorción Atómica (1)
B-10	BELLAVIGNA, Horacio	(2)
B-11	GRANDE, Alejandro M.	
B-11	FUERTES, María Irene	
B-15	PARISSE, Néstor D.	
E-15	BELIS DE PEDEVILLA, Julia	
E-17	MARTINEZ DE VILLAYER, H.	
	PEREZ SAN MARTIN, Silvia	(3)

(1) Con licencia por maternidad y sin goce de haberes desde el 25/7/85
al 2/12/85

(2) Dedicación parcial, proveniente de Div.Espectrometría de Masas

(3) En carácter "ad-honorem", dedicación parcial

2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

2.1. Espectroscopía de emisión con fuente de plasma

Se continuó con la instalación del espectrómetro de emisión con fuente de plasma inductivo de radiofrecuencia. Fue completada la alineación óptica del monocromador programable de 1 m de distancia focal y se inició la instalación del monocromador complementario de baja resolución.

Debido a que subsisten los inconvenientes en la utilización de los programas de computación que controlan al espectrómetro, se conectó provisoriamente un registrador gráfico al sistema de amplificación y lectura. De este modo se obtuvieron espectrogramas generados por lámparas de cátodo hueco, se efectuaron estimaciones de la resolución espectral y se estudió la localización de líneas de interés analítico.

Se realizaron además ensayos de funcionamiento del generador de radiofrecuencia y del sistema de inyección de muestra, aunque seriamente limitados por la escasa disponibilidad de argón de alta pureza y de repuestos para la celda de atomización. (D.A.Batistoni, S.Farías de Funes, A.M.Grande)

2.2. Determinación espectrográfica de boro y fósforo en matrices silíceas

La evaluación del contenido de boro y fósforo en cuarzos y arenas es importante en la selección de materias primas para la producción de silicio de alta pureza usado en la fabricación de convertidores fotovoltaicos de energía solar.

Se estudió un procedimiento para la determinación de esos elementos por espectroscopia de emisión, basado en la excitación con arco de corriente continua en atmósfera de argón-oxígeno. Los patrones se prepararon en base de dióxido de silicio y como reguladores espectroquímicos se ensayaron grafito e hidroxifluoruro de cobre. Debido a la presencia de interferencias espectrales sólo resultó posible una estimación semicuantitativa del fósforo. Para boro, en cambio, se obtuvieron curvas analíticas preliminares, con un límite de determinación de $3 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Se observó que el aditivo fluorado parece disminuir la intensidad de las bandas moleculares de SiO, que constituyen una interferencia espectral importante.

El procedimiento se utilizó para una primera evaluación de muestras remitidas por la División Energía Solar. La estimación de niveles de concentración inferiores al límite indicado arriba requirió el empleo de técnicas de espectrometría de masas como se indica en la sección correspondiente. (S.Farías de Funes, A.M.Grande, D.A.Batistoni)

2.3. Determinación semicuantitativa de titanio y vanadio en concentrados uraníferos

Las concentraciones de titanio y vanadio en los concentrados de uranio producidos actualmente es muy inferior al límite establecido en las especificaciones para ese material. Se logró una reducción en el tiempo de análisis y el consumo de reactivos y gases efectuando una estimación semicuantitativa de esos elementos, en reemplazo de la determinación cuantitativa por absorción atómica.

El método espectrográfico (destilación con portador halogenado en arco de corriente continua) es idéntico al empleado para la determinación de boro y otras impurezas en polvos de UO₂ y permite determinar 2 y 4 µg.g⁻¹ como concentraciones mínimas de titanio y vanadio respectivamente (H.Bellavigna y A.M.Grande).

2.4. Análisis de superaleaciones por métodos espectrográficos

Se inició una revisión de los métodos espectrográficos para el análisis multielemental de superaleaciones por espectrografía mediante excitación de muestras en solución. Los ensayos preliminares se orientaron a establecer la viabilidad del empleo de electrodos, principalmente capilares, cuando la excitación se realiza con un arco de corriente alterna rectificado o una chispa de alto voltaje. Se consideraron además procedimientos alternativos para la disolución del material, basados en el empleo de ácido fosfórico concentrado, lo que permitirá evitar la presencia de ácido fluorhídrico y la consiguiente corrosión de los componentes ópticos del espectrógrafo. (S.Farías de Funes, D.A.Batistoni).

2.5. Análisis de cobalto

A requerimiento del Proyecto PPFAE y con el objeto de establecer las especificaciones de pureza para el cobalto destinado a la futura producción de ^{60}Co , se inició el exámen de diferentes métodos para el control químico del primero de los materiales mencionados. El estudio se centró en la evaluación semicuantitativa de impurezas metálicas por espectroscopía de emisión, complementada por la determinación cuantitativa de algunos elementos (cadmio, níquel) por espectrometría de absorción atómica. Este trabajo se realizó en forma conjunta con la División Espectrometría de Masas. (S.Farías de Funes, M.I.Fuertes, H.Bellavigna)

2.6. Determinación de cesio en aguas naturales

El cesio es importante como potencial contaminante radiactivo (generado por pérdidas de productos de fisión) debido a su elevada solubilidad y alto período de semidesintegración. Una evaluación de su comportamiento en los medios geológicos propuestos como repositorios nucleares se realiza mediante los coeficientes de distribución de cesio natural entre aguas subterráneas y rocas graníticas. Se requiere por consiguiente disponer de un método preciso para su determinación.

En este trabajo se aplicó la espectrometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno. Dado que las longitudes de onda analíticas son superiores a 850 nm, se estudió la variación de la concentración característica y de la relación señal/ruido en función de la intensidad de corriente de la fuente de excitación. El empleo de cloruro de potasio como regulador de ionización mostró que concentraciones elevadas de aditivo producen una depresión de la señal, atribuible a una menor eficiencia de vaporización del analito. A su vez la eficiencia del potasio como supresor de ionización, para diferentes concentraciones de cesio, varía con la altura de observación, lo que sugiere un menor grado de ionización en la región más baja de la llama. Se consideraron además otras posibles interferencias químicas y espectrales.

Una variante del procedimiento desarrollado se empleó para la determinación de cesio (a nivel de componente intermedio) en el sistema ioduro de plata/ioduro de cesio, de interés en estudios sobre electroquímica de electrolitos sólidos. Las muestras fueron remitidas por el Dr. J.C. Bazán, del Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. (D.A. Batistoni, P.N. Smichowski)

2.7. Evaluación comparativa de técnicas espectrométricas para la determinación de niobio

El niobio forma parte de numerosas aleaciones tales como aceros especiales, Inconel y aleación circonio-niobio, utilizadas en la industria nuclear para la fabricación de componentes estructurales de alta resistencia a la corrosión.

Se realizó un estudio comparativo de las técnicas de emisión y absorción atómicas, empleándose para la generación de vapor atómico una llama de óxido nitroso-acetileno, en algunos casos escudada con gas inerte (nitrógeno). Cuando la sensibilidad es un factor limitante la detección por emisión resulta superior, pero la determinación cuantitativa en muestras reales resulta complicada por interferencias espectrales. Por absorción atómica, y mediante el agregado de agentes liberadores, resulta posible alcanzar un límite de determinación inferior a 0,5 g Nb/100 g muestra. Se examinaron además dos métodos de calibración analítica (interpolación a partir de segmentos lineales o funciones polinomiales de grado 2 ó 3), evaluándose su aptitud para el análisis de aleaciones base níquel, níquel/cromo/hierro, cobalto/cromo/hierro/níquel y cromo/níquel/molibdeno, con contenidos de niobio comprendidos entre 0,5 y 5 g/100 g. (D.A. Batistoni, M.I. Fuertes, N.D. Parisse)

2.8. Efectos de la distribución espacial de niobio en la llama de óxido nitroso-acetileno

La determinación espectrométrica de niobio está limitada por la dificultosa vaporización del soluto y la formación de compuestos estables del analito en la llama. Con el objeto de obtener información sobre posibles mecanismos de

interferencia, se examinó el efecto de diferentes parámetros instrumentales sobre la distribución de niobio en una llama de óxido nitroso-acetileno. Las mediciones, efectuadas por el método de absorción atómica sobre área reducida, muestran un incremento relativo de absorbancia en las regiones externas de la llama cuando ésta se rodea con una corriente de nitrógeno. Esto conduce a una mejora en la sensibilidad cuando se utiliza el método de medición convencional.

Se investigó además la influencia de diferentes concomitantes y aditivos que modifican la absorbancia. El aluminio produce un aumento relativo de señal superior en algunos casos al 200%, y cuya magnitud depende de la relación molar aluminio/niobio, de la región observada de la llama y de la relación combustible/oxidante. La distribución espacial de átomos libres de analito indica que un incremento en la velocidad de vaporización podría explicar en parte este tipo de interferencia positiva. (D.A.Batistoni, M.I. Fuertes, N.D.Parisse)

2.9. Análisis de recubrimientos para pilas alcalinas

A solicitud del grupo PRINSO-CONICET (CITEFA) se analizaron muestras de aceros empleados como recubrimientos externos para pilas eléctricas de tipo alcalino. El trabajo se realizó en forma conjunta con las Divisiones Análisis de Materiales Activos (determinación coulombimétrica de hierro) y fluorescencia de Rayos X (análisis cualitativo general). Se determinó el contenido de níquel, manganeso, cobre, aluminio, molibdeno, cromo, silicio, cinc y cobalto. Se comprobó además, mediante un proceso de decapado, la existencia de una cobertura superficial de níquel, lo que había sido anticipado por fluorescencia de rayos X, ya que esta técnica genera información preferencial sobre la composición de la superficie. (M.I.Fuertes, N.D.Parisse, D.A.Batistoni)

2.10. Absorción atómica con atomización electrotérmica

Como consecuencia del costo y la escasa disponibilidad de celdas de atomización de grafito pirolítico, esta técnica sólo ha encontrado aplicación a casos especiales, en particular para concentraciones de analito cercanas al límite de determinación alcanzable por atomización con llama o cuando el volumen de muestra es muy pequeño.

Con el propósito de control de resultados obtenidos por espectrometría de llama se efectuaron determinaciones de microcantidades de aluminio y cobre en aguas, manganeso y níquel en polvo de UO_2 (previa separación del uranio por cromatografía de extracción) y plata en paladio metálico.

Actualmente se está examinando la posibilidad de determinar algunos elementos en aceros por atomización directa de muestras sólidas. Se obtuvieron resultados preliminares para plomo y estaño usando celdas de atomización abiertas ("graphite cups"). La principal limitación del procedimiento es la disponibilidad de patrones con concentraciones (vestigios) adecuadas de esos elementos. (S. Pérez San Martín)

2.11. Determinación de la composición de ferritas

Las ferritas son óxidos magnéticos que contienen óxido de hierro como componente mayoritario. Variaciones en la composición química les confieren diferentes propiedades magnéticas y eléctricas y permiten la formulación de materiales para aplicaciones específicas.

La espectrometría de absorción atómica con llama se aplicó a la determinación de algunos elementos, de importancia en el control del proceso de fabricación de los materiales mencionados. Las muestras se solubilizaron en medio de ácido clorhídrico, utilizándose parte de la solución para la determinación coulombimétrica de hierro (Div. Análisis de Materiales Activos). Los elementos determinados por absorción atómica fueron bario, estroncio y aluminio (llama de óxido nitroso-acetileno) y plomo (llama de aire-acetileno). El requerimiento se originó en el Departamento Química de Reactores. (P.N. Smichowski).

3. SERVICIO ANALITICO

La versatilidad y ámbito de aplicación de las técnicas de emisión y absorción atómicas para la resolución de problemas analíticos generados por las actividades de CNEA, queda demostrada por la tendencia creciente, ya observada en años anteriores, en la proporción de solicitudes de análisis, que representa actualmente más del 60% del total recibido por las Divisiones que integran el área analítica del Departamento Química. Esto hace aún más apremiante la necesidad de renovación de gran parte del instrumental, especialmente en el caso de absorción atómica. Los equipos cuentan con 15 ó más años de antigüedad y han sido superados en gran medida por los de la década actual, en particular en lo que respecta al procesamiento de datos y presentación de resultados, etapas determinantes en la velocidad de respuesta.

El número total de muestras analizadas durante 1985 fue también ligeramente superior al del año anterior. En la Sección Absorción Atómica se analizaron 232 muestras, con 565 determinaciones que incluyen 25 elementos diferentes. El número analizado por la Sección Espectroscopía de Emisión fue de 434 muestras, que corresponde a un total de 5165 determinaciones.

Los organismos solicitantes incluyeron a CONUAR SA, INVAP, PPFAE, ENACE, la Dirección de Centrales Nucleares, el Departamento Química de Reactores, las Gerencias de Materias Primas Nucleares, Protección Radiológica y Seguridad, y varios Departamentos de la Gerencia de Desarrollo (INEND, SATI, Materiales y Combustibles Nucleares).

4. OTRAS ACTIVIDADES

4.1. Dictado de cursos

- Curso teórico-práctico sobre espectrometría de absorción atómica. Asociación Química Argentina. (D.A.Batistoni)

4.2. Asistencia a cursos

- Seminario sobre Garantía de Calidad, C.A.C., 13 y 14 de diciembre 1985. (D.A.Batistoni)

4.3. Participación en Congresos y Reuniones Científicas

- XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, 22-27 septiembre 1985. (D.A.Batistoni (Integrante de la Comisión Organizadora), S. Farías de Funes, M.I.Fuertes)
- XIII Reunión Científica, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Tigre, 11 al 15 de noviembre 1985. (D.A.Batistoni, M.I.Fuertes, N. D.Parisse)

4.4. Asesoramientos

Se colaboró en el asesoramiento prestado por el Dto.Química a INVAP S.E., respecto de la instalación de laboratorios de química analítica.

PRESENTACIONES A CONGRESOS, PUBLICACIONES E INFORMES

1. PRESENTACIONES A CONGRESOS

1.1. Internacionales

1.1.1. "Congreso Panamericano de Química". San Juan, Puerto Rico. (13-19 octubre 1985):

ESTUDIOS SOBRE LA DETERMINACION DE SULFATO MEDIANTE SU REDUCCION A SULFURO DE HIDROGENO Y POSTERIOR DESTILACION.

G.González y R.Servant.

DETERMINACION DE VESTIGIOS DE CESTIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA. APLICACION A ESTUDIOS SOBRE RESIDUOS RADIATIVOS.

R.Crubellati y N.Di Santo.

CONTROL DE ISOTOPIA DE Fe POR SSMS EN MUESTRAS DE $\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ IRRADIADAS Y SIN IRRADIAR.

R.A.Lukaszew, J.Marrero y R.F.Cretella.

1.2. Nacionales

1.2.1. "IV Congreso Argentino de Físico-Química", Río IV, Córdoba. (16-21 de Septiembre 1985):

USO Y ALCANCES DE METODOS NUMERICOS PARA EL CALCULO DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS.

E.Baumgartner, R.Gettar y J.Magallanes.

INTERPRETACION DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA CON CORRIENTE ALTERNA SOBRE ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO POR METODO DE CALCULO HIBRIDO (SIMULACION-ANALITICO)

R.Gettar y J.Magallanes.

AUSENCIA DEL FLUJO ESTACIONARIO EN LA PERMEACION DE HIDROGENO EN MEDIO ACIDO. INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES DE SULFURO DE MANGANESO.

J.R.Collet Lacoste y G.S.Duffó.

1.2.2. "XVII Congreso Argentino de Química". Bahía Blanca, Buenos Aires. (22-27 de septiembre, 1985):

CONTROL ESTADISTICO DE LA CALIDAD EN LA INDUSTRIA Y EN EL LABORATORIO QUIMICO.

F.Azcoaga y J.C.Oliveira.

COVARIANCIA Y SUS APLICACIONES EN QUIMICA ANALITICA PARA LA OBTENCION DE CONCLUSIONES EXPERIMENTALES.

F.Azcoaga, R.Crubellati y R.Servant.

UN ENFOQUE PARA LA PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS EN ESPECTRO QUIMICA.

F.Azcoaga, R.Crubellati y R.Servant.

UNA APLICACION DEL ANALISIS DE LA VARIANCIA PARA DETECTAR VARIACIONES ESTACIONALES EN LA RELACION D/H EN MUESTRAS DE AGUA DEL RIO PARANA.

E.Gautier, J.Marrero, R.A.Lukaszew y F.Azcoaga.

PROPOSICIONES SOBRE LA TECNICA DE LA ADICION ESTANDAR EN POTENCIOMETRIA.

R.Crubellati y G.A.Gil

PROGRAMA FORTRAN PARA CALIBRACION DE EMULSIONES FOTOGRAFICAS MEDIANTE LA TRANSFORMADA Pk.

S.S.Farías de Funes y M.C.Denari.

AUTOMATIZACION DE CALCULOS INVOLUCRADOS EN LA OBTENCION DE RESULTADOS ESPECTROGRAFICOS CUANTITATIVOS.

S.S.Farías de Funes y G.Custo de Hernandez.

ANALISIS DE VESTIGIOS DE Nb Y Mo EN UNA SOLDADURA DE ACERO MEDIANTE ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RF PULSADA (SSMS).

R.A.Lukaszew, J.G.Marrero y R.F.Cretella.

ANALISIS ISOTOPICO DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE MASAS CON IONIZACION SUPERFICIAL.

J.Dal Fávero, E.Gautier y R.Servant

SEPARACION DE CIRCONIO Y URANIO POR EXTRACCION CROMATOGRAFICA.

M.Botbol y M.I.Cornell de Casas

MODELO DIDACTICO PARA LA ENSEÑANZA DE DISTRIBUCIONES ESTADISTICAS.

F.Azcoaga.

EVOLUCION DEL ANALISIS ESPECTROQUIMICO EN LA CNEA.

F.Azcoaga, D.A.Batistoni, J.H.Capaccioli y O.O.Guido

SEPARACION DE TORIO POR CROMATOGRAFIA DE EXTRACCION EN COLUMNAS CAPILARES.

H.R.Alzabet y C.Devida.

DETERMINACION DE AZUFRE TOTAL PREVIA DESTILACION REDUCTIVA.

G.González y R.Servant

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

R.O.Crubellati, N.R Di Santo y C.A.Devida

EFICIENCIA DE CORRIENTE EN UNA CELDA EXPERIMENTAL PARA ELECTROLISIS DE CLORURO DE MAGNESIO.

O.Ares y J.Botbol

DETERMINACION DE CESIO EN AGUAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
D.A.Batistoni y P.N.Smichowski

INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE NIOBIO POR ESPECTROMETRIA DE
LLAMA

D.A.Batistoni, M.I.Fuertes y N.D.Parisse.

- 1.2.3. "5to.Seminario Nacional y Iro.Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X", La Falda, Córdoba. (noviembre, 1985).

DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE HAFNIO EN CIRCONIO POR PRECIPITACION Y MEDICION COMO FILME DELGADO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

A.Caridi, D.Vigoda de Leyt y J.Deibe

METODO ABSOLUTO PARA LA DETERMINACION DE ESPESORES DE FILMES METALICOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

C.Vázquez y D.Vigoda de Leyt.

DETERMINACION DE CIRCONIO EN ARENAS TITANIFERAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

G.Custo y D.Vigoda de Leyt.

- 1.2.4. "XIII Reunión Científica, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear", Tigre, Buenos Aires. (11-15 noviembre, 1985).

RELACION ENTRE PENETRACION DE HIDROGENO Y VELOCIDAD DE CORROSION EN ACEROS AL CARBONO EXPUESTOS A H_2S/H_2O .

P.Bruzzoni

DESARROLLO DE METODOS DE CONTROL DE CORROSION PARA LA PLANTA EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA.

A.L.Burkart, O.Cancela, H.M.Manarini, R.Mizrahi, P.Bruzzoni y E.A.Rojo.

EVALUACION DE PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACION DE BAJOS CONTENIDOS DE UO_2 EN POLVO DE U_3O_8 PARA NUCLEO COMBUSTIBLE.

R.Zucal y O.O.Guido.

DETERMINACION DE BORO EN CIRCONIO Y SUS ALEACIONES.

G.Bianco de Salas

DETERMINACION DE NIOBIO EN ALEACIONES POR ESPECTROMETRIAS DE EMISION Y ABSORCION ATOMICAS EN LLAMA.

D.A.Batistoni, M.I.Fuertes y N.D.Parisse.

DETERMINACION DE VESTIGIOS DE Hf EN Co POR ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RF

R.A.Lukaszew y R.F.Cretella.

MEDICION DE CONCENTRACIONES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X CON EXCITACION POR FUENTES RADIOISOTOPICAS.

G.E.Maggio, F.Montiel, V.I.Kopp y D.Vigoda de Leyt.

2. PUBLICACIONES E INFORMES

ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRIC DETERMINATION OF TRACE METALS IN ZIRCONIUM AND ZIRCALOY BY DISCRETE SAMPLE NEBULIZATION.

D.A.Batistoni, L.H.Erlijman y M.I.Fuertes.

Talanta, 32 (8A), 841 (1985).

ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF TITANIUM AND VANADIUM IN URANIUM CONCENTRATES.

D.A.Batistoni y P.N.Smichowski

Applied Spectroscopy 39, 222 (1985).

MEDICION DE LA ISOTOPIA DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RF PULSADA.

R.F.Cretella, R.A.Lukaszew, J.Marrero y C.J.Noutary.

PQ/Q/QA-79, 1984.

DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE AZUFRE EN DIFERENTES MATRICES PREVIA DESTILACION REDUCTIVA.

G.González y R.Servant

D/Q/QA-87, 1985.

SISTEMA ESPECTROMETRICO PARA LA DETERMINACION DIRECTA Y SIMULTANEA DE ELEMENTOS QUIMICOS EN U₃O₈ Y EN CIRCONIO Y ZIRCALOY.

A.L.Perez Puissant, A.L.Pazos, M.C.Tomás, D.A.Batistoni y O.O.Guido.

D/Q/QA-86, 1984.

PREPARACION DE HIPOFOSFITO DE SODIO.

J.Botbol, R.Kurtz y O.Ares.

D/Q/QI-12, 1986.

ACIDOS POLITIONICOS.

R.Garavaglia y G.S.Duffó.

D/Q/FQ-82, 1986.

ACIDOS POLITIONICOS: EFECTOS SOBRE LOS ACEROS AL CARBONO.

G.S.Duffó y R.Garavaglia.

D/Q/FQ-83, 1985.

ABSORCION Y DESORCION DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA DURANTE ALGUNAS OPERACIONES A REALIZAR EN LAS PARADAS Y APERTURAS DE LA PEAP

O.Cancela y P.Bruzzoni.

D/Q/FQ-84, 1985.

LECS. SELLOS DEL SOPLADOR A GAS. PARTE II.

N.R.Strehar y O.Cancela.

D/Q/FQ-85, 1985.

PROTECCION DE ACERO AL CARBONO EN PLANTAS GS.III. FORMACION DE CAPA PROTECTORA EN SOLUCION SATURADA DE H₂S EN AGUAS A pH 4.43.

P.Bruzzoni, A. Burkart y R.Garavaglia.

D/Q/FQ-86, 1985.

PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS EN ESPECTROQUIMICA.

F.Azcoaga, R.Crubellati y R.Servant.

D/Q/QA-85.

COVARIANCIA Y SUS APLICACIONES EN QUIMICA ANALITICA PARA LA OBTENCION DE CONCLUSIONES EXPERIMENTALES.

F.Azcoaga, R.Servant y R.Crubellati.

D/Q/QA-88.

SEPARACION DE CIRCONIO Y URANIO POR EXTRACCION CROMATOGRAFICA.

M.Botbol y M.C.Casas.

D/Q/QA-89

UNA APLICACION DEL ANALISIS DE LA VARIANCIA PARA DETECTAR VARIACIONES ESTACIONALES EN MUESTRAS DE AGUA DEL RIO PARANA.

E.Gautier, J.Marrero, R.A.Lukaszew y F.Azcoaga.

D/Q/QA-98.

ANALISIS DE VESTIGIOS DE Nb Y Mo EN SOLDADURA DE ACERO MEDIANTE ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RF (SSMS).

R.A.Lukaszew, J.Marrero y R.F.Cretella.

D/Q/QA-91.

DETERMINACION DE VESTIGIOS DE Hf EN Co POR ESPECTROMETRIA DE MASAS POR CHISPA DE RF(SSMS).

R.A.Lukaszew y R.F.Cretella.

D/Q/QA-92.

MANUALES DE OPERACION DEL LECS.

I.INSTRUCCIONES PARA OPERACION BASICA Y MEDICIONES.

O.Cancela y E.A.Rojo.

D/Q/FQ-87.

PERMEACION DE HIDROGENO EN ACERO ASTM 516 GRADO 60 DEFORMADO EN FRIIO.

M.I.Luppo y P.Bruzzoni.

D/Q/FQ-86.

METODO ABSOLUTO PARA LA DETERMINACION DE ESPESORES DE FILMES METALICOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

C.Vazquez y D.V.de Leyt.

D/Q/FX-94.

DETERMINACION DE CIRCONIO EN ARENAS TITANIFERAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.
D/Q/FX-95.

ESTUDIO DE MATERIALES PARA EVITAR LA FORMACION DE ESPUMA EN PLANTAS DE AGUA
PESADA. I ESTABILIDAD QUIMICA.
C.A.Delfino.
D/Q/FQ-89.

DETERMINACION DE SULFURO EN EFLUENTES CON ANALIZADOR ESPECIFICO.
A.Ramirez y E.A.Gautier.
Q/FQ/AP/M-35.

PROGRAMA COOPERATIVO PARA EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA DEL MAGNESIO ENTRE
LA CNEA Y EL CIID (CANADA). Informe Noviembre 1985.

