

1 1979

PQ/Q/QA-29

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO****GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS****Departamento de Química**

DETERMINACION DE URANIO TOTAL UTILIZANDO LA TECNICA DE DILU-
CION ISOTOPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Autores: R. Cretella, J. Dal Fávero, O. González, C. Noutary
y R. E. Servant

1979

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Espectrometría de masas

DETERMINACION DE URANIO TOTAL UTILIZANDO LA TECNICA DE DILUCION
ISOTOPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Autores: R. Cretella, J. Dal Fávéro, O. Gonzalez, C. Noutary y
R. Servant

R E S U M E N

La dilución isotópica por espectrometría de masas es una técnica de alta sensibilidad que al permitir trabajar con microcantidades de muestra, hace posible el análisis del contenido de U en las soluciones que alimentan las plantas de tratamiento de combustibles nucleares irradiados.

Además, teniendo en cuenta la elevada precisión y exactitud de esta técnica, se erige en un recurso imprescindible para la contabilización de materiales fisionables en problemas de salvaguardias, economía, inventario, etc.

La precisión obtenida por vía experimental se compara con la calculada por la propagación de las varianzas a partir de la fórmula de concentración, proponiéndose una expresión para la estimación del error que difiere de las que se presentan en la extensa bibliografía consultada.

Para evaluar las bondades de esta técnica se la aplica al análisis del contenido de uranio en:

- 1) Una muestra sintética.
- 2) Oxido de uranio de pureza nuclear.
- 3) Concentrado de uranio.

C O N T E N I D O

1. INTRODUCCION
2. DESCRIPCION DEL METODO
 - 2.1. Principio
 - 2.2. Características
 - 2.2.1. Alta sensibilidad
 - 2.2.2. Exactitud y precisión
 - 2.2.3. Simplicidad del procedimiento químico
3. CALCULO DE LA PRECISION DEL METODO
 - 3.1. Para una determinación aislada
 - 3.2. Para varias determinaciones
4. PARTE EXPERIMENTAL
 - 4.1. Reactivos
 - 4.1.1. Purificación de muestras
 - 4.1.2. Preparación del patrón químico
 - 4.1.3. Preparación de la solución del trazador
 - 4.1.4. Preparación de la solución de impurezas
 - 4.2. Materiales
 - 4.3. Instrumental
 - 4.4. Detalles de la técnica utilizada
 - 4.4.1. Preparación de la mezcla
 - 4.4.2. Método de purificación
 - 4.4.3. Preliminares al análisis
 - 4.4.4. Medida de las relaciones isotópicas
 - 4.4.5. Composición isotópica del trazador
 - 4.4.6. Concentración de U en la solución del trazador
 - 4.4.6.1. Precisión para un análisis aislado
 - 4.4.6.2. Precisión para varios análisis
5. RESULTADOS
 - 5.1. Análisis de una muestra sintética
 - 5.1.1. Composición isotópica del patrón químico
 - 5.1.2. Concentración de U
 - 5.1.3. Evaluación estadística de la exactitud
 - 5.2. Análisis de óxido de uranio (UO_2) de pureza nuclear
 - 5.2.1. Composición isotópica del UO_2

5.2.2. Concentración de U y precisión estadística

5.2.3. Estimación de la precisión para un análisis aislado

5.3. Análisis de un concentrado de U

5.3.1. Composición isotópica del concentrado

5.3.2. Concentración de U

5.3.3. Precisión estadística

5.3.4. Estimación de la precisión para un análisis aislado

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFIA

8. APENDICE

1. INTRODUCCION

La radiactividad y complejidad de las soluciones que alimentan las plantas destinadas al tratamiento de combustibles nucleares irradiados, limita el número de métodos para la determinación de la concentración de uranio, a aquéllos que permiten trabajar con microcantidades de muestra, con lo que el riesgo del operador y la contaminación instrumental, resultan mínimos.

La dilución isotópica por espectrometría de masas es una técnica que cumple con esta condición y constituye una valiosa herramienta para el análisis de sustancias tóxicas y/o radiactivas.

Cuando un elemento químico se "marca" con un isótopo dado, se produce una relación unívoca entre la composición isotópica y ciertas propiedades físicas de una muestra del elemento marcado. La mayoría de los métodos para determinar estas propiedades, son de un valor relativo en cuanto a exactitud y practicidad. En cambio, la medida de la composición isotópica por espectrometría de masas resulta ser el procedimiento de mayor aplicabilidad para establecer la masa y la abundancia relativa de cada isótopo en la muestra.

2. DESCRIPCION DEL METODO

2.1. Principio

Esta técnica consiste en que la concentración ($C_{B,P}$) de un elemento B en una cantidad de muestra m_P , puede determinarse a partir de la variación producida en su composición isotópica original por el agregado de una cantidad $C_{B,T} \times m_T$ del mismo elemento pero con una composición isotópica artificialmente alterada (trazador), de manera que se halle enriquecido en un isótopo b, ausente o poco abundante en la muestra original.

Denominando $A_{b,T}$; $A_{b,P}$ y $A_{b,M}$ a las abundancias isotópicas másicas del isótopo b en el trazador, en la muestra y en la mezcla respectivamente, resulta evidente que

la masa de ese isótopo en la mezcla ($m_{b,M}$) es igual a la suma de las masas de ese isótopo en la muestra ($m_{b,P}$) y en el trazador ($m_{b,T}$).

$$m_{b,M} = m_{b,P} + m_{b,T}$$

además por definición:

$$A_{b,M} = \frac{m_{b,M}}{m_{B,P} + m_{B,T}}$$

$$A_{b,P} = \frac{m_{b,P}}{m_{B,P}}$$

y

$$A_{b,T} = \frac{m_{b,T}}{m_{B,T}}$$

Operando y ordenando encontramos que

$$m_{B,P} = m_{B,T} \frac{(A_{b,T} - A_{b,M})}{(A_{b,M} - A_{b,P})}$$

donde

$$m_{B,P} = C_{B,P} \cdot m_P$$

y

$$m_{B,T} = C_{B,T} \cdot m_T$$

Luego

$$C_{B,P} = C_{B,T} \frac{m_T (A_{b,T} - A_{b,M})}{m_P (A_{b,M} - A_{b,P})}$$

Siendo

$$A_{b,T} = \frac{W_b \cdot R'_{b,b,T}}{\sum W_j \cdot R'_{j,b,T}} \quad \text{donde } R'_{b,b,T} = 1$$

$$A_{b,M} = \frac{W_b \cdot R'_{b,a,M}}{\sum W_i \cdot R'_{i,a,M}}$$

$$A_{b,P} = \frac{W_b \cdot R'_{b,c,P}}{\sum W_l \cdot R'_{l,c,P}}$$

Significando:

W_i, W_j, W_l : los pesos atómicos relativos de los isótopos i, j, l , considerados en la mezcla (M), en el trazador (T) y en la muestra (P), respectivamente.

$R'_{i,a,M}$: Relación isotópica medida y corregida entre los isótopos i y el más abundante (a) en la mezcla.

$R'_{b,a,M}$: Relación isotópica medida y corregida entre el isótopo más abundante en el trazador y el más abundante (a) en la mezcla.

$R'_{b,c,P}$: Relación isotópica medida y corregida entre el isótopo más abundante en el trazador, y el más abundante (c) en la muestra.

$R'_{l,c,P}$: Relación isotópica medida y corregida entre los isótopos l y el más abundante (c) en la muestra.

$R'_{j,b,T}$: Relación isotópica medida y corregida entre los isótopos j y el más abundante (b) en el trazador.

Las expresiones anteriores en el caso de analizar muestras de uranio, utilizando U-233 como trazador quedan:

$$A_{3,T} = \frac{W_{233}}{\sum W_j R'_{j,3,T}}$$

$$A_{3,M} = \frac{W_{233} \cdot R'_{3,a,M}}{\sum W_i R'_{i,a,M}}$$

$$A_{3,P} = \frac{W_{233} \cdot R'_{3,c,P}}{\sum W_l R'_{l,c,P}}$$

Para el caso de uranio natural $a=U-233 = 3$ ó $a=U-238 = 8$ según la proporción en que se haya realizado la mezcla. Además $c=U-238=8$.

Para el caso de uranio enriquecido $a=U-233=3$ ó $a=U-235=5$ también según las proporciones en la mezcla. Además $c=U-235=5$.

Particularmente cuando se analiza uranio natural o uranio enriquecido no irradiados, $A_{3,P} = 0$.

En el presente trabajo el caso considerado es el de uranio natural no irradiado con $a=8$, $b=3$ y $A_{3,P} = 0$.

Es posible también expresar la fórmula (1) en función de las medidas de las relaciones isotópicas efectuadas en el espectrómetro de masas, y corregidas por el factor de discriminación de masas. Reemplazando $A_{3,T}$, $A_{3,M}$ y $A_{3,P}$ por sus iguales y reordenando se tiene para un caso general:

$$C_{B,P} = C_{B,T} \frac{m_T}{m_P} \left(\frac{\frac{\sum W_i R'_{i,a,M}}{\sum W_j R'_{j,a,M}} - R'_{b,a,M}}{R'_{b,a,M} - R'_{b,a,P} \frac{\sum W_i R'_{i,a,M}}{\sum W_l R'_{l,c,P}}} \right) \quad (2)$$

También se puede llegar a una expresión similar a la (1) pero utilizando las abundancias isotópicas atómicas (fracciones atómicas que se pueden lograr a partir de valores obtenidos directamente del espectrómetro de masas, como son las relaciones isotópicas.

$$\bar{A}_{b,\alpha} = \frac{R'_{b,\theta,\alpha}}{\sum R'_{\eta,\theta,\alpha}}$$

donde:

$\bar{A}_{b,\alpha}$ = abundancia isotópica atómica del isótopo b en α , pudiendo ser $\alpha = T, M, \text{ ó } P$.

$R'_{b,\theta,\alpha}$ = relación isotópica medida y corregida entre el isótopo b y el más abundante θ en α .

$\sum R'_{\eta,\theta,\alpha}$ = la suma de las relaciones isotópicas de cada isótopo η , respecto del más abundante θ en α .

La fórmula anterior puede ser expresada:

$$\bar{A}_{b,\alpha} = \frac{n_{b,\alpha} / \sum n_{\eta,\alpha}}{n_{B,\alpha} / \sum n_{\eta,\alpha}} = \frac{n_{b,\alpha}}{n_{B,\alpha}} \quad (3)$$

Siendo n = número de átomos

Definiendo

$$m_{b,\alpha} = n_{B,\alpha} \cdot \bar{A}_{b,\alpha} \cdot \frac{W_b}{N_A} \quad \begin{array}{l} W_b = \text{Atomo gramo del isótopo b} \\ N_A = \text{Número de Avogadro} \end{array}$$

Además

$$m_{B,\alpha} = \frac{n_{B,\alpha} \cdot (\bar{P}AT)_{B,\alpha}}{N_A} \quad (4) \text{ Donde: } (\bar{P}AT)_{B,\alpha} = \sum W_{\eta} n_{\eta,\alpha} \text{ y}$$

representa el átomo-gramo promedio pesado del elemento B en α .

Haciendo un balance de masas para el isótopo b en la mezcla m, del trazador T y la muestra P:

$$n_{b,m} = n_{b,T} + n_{b,P}$$

Reemplazando, de (3)

$$n_{B,M} \cdot \bar{A}_{b,M} = n_{B,T} \cdot \bar{A}_{b,T} + n_{B,P} \cdot \bar{A}_{b,P}$$

Siendo:

$$\bar{A}_{b,P} \cdot n_{B,P} = n_{B,M} \cdot \bar{A}_{b,M} - n_{B,T} \cdot \bar{A}_{b,T}$$

Sustituyendo según (4)

$$\frac{m_{B,P} \cdot \bar{A}_{b,P}}{(\bar{P}AT)_{B,P}} = \frac{m_{B,M} \cdot \bar{A}_{b,M}}{(\bar{P}AT)_{B,M}} - \frac{m_{B,T} \cdot \bar{A}_{b,T}}{(\bar{P}AT)_{B,T}} \quad (5)$$

También se cumple que:

$$m_{B,M} = m_{B,P} + m_{B,T}$$

Reemplazando en (5)

$$\frac{m_{B,P} \cdot \bar{A}_{b,P}}{(\bar{P}AT)_{B,P}} = \frac{(m_{B,P} + m_{B,T}) \bar{A}_{b,M}}{(\bar{P}AT)_{B,M}} - \frac{m_{B,T} \cdot \bar{A}_{b,T}}{(\bar{P}AT)_{B,T}}$$

Operando, reordenando

$$m_{B,P} = m_{B,T} \left[\frac{\bar{A}_{b,M} (\bar{P}AT)_{B,T} - \bar{A}_{b,T} (\bar{P}AT)_{B,M}}{\bar{A}_{b,P} (\bar{P}AT)_{B,M} - \bar{A}_{b,M} (\bar{P}AT)_{B,P}} \right] \frac{(\bar{P}AT)_{B,P}}{(\bar{P}AT)_{B,T}}$$

Recordando que

$$m_{B,P} = C_{B,P} \times m_P \quad y$$

$$m_{B,T} = C_{B,T} \times m_T$$

se encuentra:

$$C_{B,P} = C_{B,T} \cdot \frac{m_T}{m_P} \left[\frac{\bar{A}_{b,M} (\bar{P}AT)_{B,T} - \bar{A}_{b,T} (\bar{P}AT)_{B,M}}{\bar{A}_{b,P} (\bar{P}AT)_{B,M} - \bar{A}_{b,M} (\bar{P}AT)_{B,P}} \right] \frac{(\bar{P}AT)_{B,P}}{(\bar{P}AT)_{B,T}} \quad (6)$$

Considerando:

$$(\bar{P}AT)_{B,T} \cong (\bar{P}AT)_{B,M} \cong (\bar{P}AT)_{B,P}$$

Se llega a:

$$C_{B,P} = C_{B,T} \times \frac{m_T}{m_P} \cdot \left[\frac{\bar{A}_{b,M} - \bar{A}_{b,T}}{\bar{A}_{b,P} - \bar{A}_{b,M}} \right] \quad (7)$$

Y teniendo en cuenta sólo esa igualdad dentro del corchete resulta:

$$C_{B,P} = C_{B,T} \cdot \frac{m_T}{m_P} \cdot \left[\frac{\bar{A}_{b,M} - \bar{A}_{b,T}}{\bar{A}_{b,P} - \bar{A}_{b,M}} \right] \cdot \frac{(\bar{P}AT)_{B,P}}{(\bar{P}AT)_{B,T}} \quad (8)$$

Para evaluar las fórmulas 1,6,7 y 8 entre sí, se las aplica a un caso real, como el correspondiente al análisis de una muestra de patrón químico impurificado con productos de fisión simulados.

$$C_{U,T} = 0,897 \text{ mg U/g solución trazadora}$$

$$m_T = 211,66 \text{ mg}$$

$$m_P = 209,32 \text{ mg}$$

$$\bar{A}_{3,M} = \frac{R'_{3,8,m}}{R'_{3,8,m} + R'_{4,8,m} + R'_{5,8,m} + R'_{8,8,m}} = 0,16049$$

$$\bar{A}_{3,T} = \frac{R'_{3,3,T}}{R'_{3,3,T} + R'_{4,3,T} + R'_{5,3,T} + R'_{8,3,T}} = 0,99695$$

$$\bar{A}_{3,P} = \frac{R'_{3,8,P}}{R'_{3,8,P} + R'_{4,8,P} + R'_{5,8,P} + R'_{8,8,P}} = 0 \text{ pues } R'_{3,8,P} = 0$$

$$A_{8,P} = \frac{W_{238} \cdot R'_{8,8,P}}{W_{233} \cdot R'_{3,8,P} + W_{234} \cdot R'_{4,8,P} + W_{235} \cdot R'_{5,8,P} + W_{238} \cdot R'_{8,8,P}} = 0,99283$$

siendo:

$$W_{238} = 238,0508 \text{ g/át-g.}$$

$$W_{233} = 233,0395 \text{ g/át-g.}$$

$$W_{234} = 234,0409 \text{ g/át-g.}$$

$$W_{235} = 235,0439 \text{ g/át-g.}$$

Similarmente:

$$A_{4,P} = 0,00005506$$

$$A_{5,P} = 0,0071137$$

$$(\bar{P}AT)_{U,P} = W_{238} \cdot A_{8,P} + W_{235} \cdot A_{5,P} + W_{234} A_{4,P} = 238,0292 \text{ g/át g.}$$

$$A_{8,T} = \frac{W_{238} \cdot R'_{8,3,T}}{W_{233} \cdot R'_{3,3,T} + W_{234} \cdot R'_{4,3,T} + W_{235} \cdot R'_{5,3,T} + W_{238} R'_{8,3,T}} = 0,002647$$

$$A_{4,T} = 0,0002248$$

$$A_{5,T} = 0,0002306$$

$$A_{3,T} = 0,99690$$

$$(\bar{P}AT)_{U,T} = W_{238} \cdot A_{8,T} + W_{233} \cdot A_{3,T} + W_{234} \cdot A_{4,T} + W_{235} \cdot A_{5,T} = 233,0540 \text{ g/át g.}$$

$$A_{8,M} = \frac{W_{238} \cdot R'_{8,8,M}}{W_{233} \cdot R'_{3,8,M} + W_{234} \cdot R'_{4,8,M} + W_{235} \cdot R'_{5,8,M} + W_{238} R'_{8,8,M}} = 0,83620$$

$$A_{4,M} = 0,00007588$$

$$A_{5,M} = 0,006067$$

$$A_{3,M} = 0,15766$$

$$(\bar{P}AT)_{U,M} = W_{238} \cdot A_{8,M} + W_{233} \cdot A_{3,M} + W_{234} A_{4,M} + W_{235} A_{5,M} = 237,2429 \text{ g/át g.}$$

Aplicando la fórmula (1)

$$C_{U,P} = 0,897 \text{ mg U/gsc} \cdot \frac{211,66 \text{ mg}}{209,32 \text{ mg}} \left[\frac{0,99690 - 0,15766}{0,15766 - 0} \right] = 4,828 \text{ mg U/gsc muestra}$$

Aplicando (6)

$$C_{U,P} = 0,897 \text{ mg U/gsc} \cdot \frac{211,66 \text{ mg}}{209,32 \text{ mg}} \left[\frac{0,16049 \cdot 233,0540 - 0,99695 \cdot 237,2429}{0 - 0,16049 \times 238,0292} \right]$$

$$\cdot \frac{238,0292}{233,0540} = 4,828 \text{ mg U/ gsc muestra}$$

Aplicando (7)

$$C_{U,P} = 0,897 \text{ mg U/gsc} \cdot \frac{211,66 \text{ mg}}{209,32 \text{ mg}} \left[\frac{0,16049 - 0,99695}{0 - 0,16049} \right] = 4,727 \text{ mg U/gsc muestra}$$

Aplicando (8)

$$C_{U,P} = 0,897 \text{ mg U/gsc} \cdot \frac{211,66 \text{ mg}}{209,32 \text{ mg}} \left[\frac{0,16049 - 0,99695}{0,16049} \right] \cdot \frac{238,0292}{233,0540} =$$

$$= 4,828 \text{ mg U/g muestra}$$

Los resultados obtenidos indican que es indistinto usar las expresiones (1), (6) y (8).

Sin embargo, haciendo una comparación más rigurosa entre la (1) y la (6), ya que la (7) y (8) son derivaciones de ésta última, si bien las dos fórmulas mencionadas en primer término conducen, como era de esperar, al mismo resultado, la utilización de la segunda es mucho menos práctica pues además de emplear las abundancias isotópicas atómicas (fracciones atómicas), el cálculo del átomo-gramo promedio pesado del elemento (uranio) tanto en la muestra como en el trazador y en la mezcla, exige el conocimiento de las abundancias isotópicas másicas que es la única dificultad que ofrece la expresión (1).

Las fórmulas (7) y (8), a pesar de representar una simplificación respecto de la (6) y de introducir errores pequeños, sobre todo la última, presentan la limitación señalada en el párrafo anterior, de modo que se adopta la expresión (1) en el presente trabajo. Por otro lado, las indeterminaciones resultantes del empleo de las fórmulas (7) y (8) se verían incrementadas considerablemente al trabajar con elementos más livianos que el uranio, de manera que la expresión adoptada reviste carácter más general.

La expresión (6) en su forma más simplificada, es decir la fórmula (7), puede ser usada para el cálculo de concentraciones al nivel de vestigios pues su empleo introduce errores del 2%, los cuales en el orden considerado conducen a diferencias poco significativas.

2.2. Características

Numerosos problemas de investigación involucran la determinación exacta de un elemento químico, y aún de un isótopo en muy bajas concentraciones.

Esto requiere un método analítico específico, exacto y sensible. La técnica de dilución isotópica por espectrometría de masas resulta adecuada a tales requerimientos por su gran exactitud y sensibilidad.

Este método es específico por cuanto un solo elemento químico (u ocasionalmente dos) se pueden determinar a la vez, haciendo una selección de las condiciones de trabajo. Puede

aplicarse al 80% de los elementos y ofrece una serie de ventajas que se detallan a continuación.

2.2.1. Alta sensibilidad

La sensibilidad varía de un elemento a otro, desde unos pocos microgramos hasta el picogramo. Esto hace que los procedimientos de preconcentración pierdan importancia aún con muestras muy diluidas. Además el método puede prescindir de la recuperación cuantitativa del elemento de interés en la muestra ya que una vez efectuada la mezcla con el trazador, las relaciones isotópicas quedan establecidas y permanecen inalterables a menos que exista un fraccionamiento isotópico.

2.2.2. Exactitud y precisión

Son pocos los casos de interferencia (producida entre elementos isóbaros) que pueden influir en la exactitud. Los errores sistemáticos de este tipo son perfectamente detectables. Esto contribuye a alcanzar generalmente exactitudes mejores que el 1% en la mayoría de los casos, pudiéndose llegar al 0,1% en algunos casos particulares.

La precisión se ve afectada por errores instrumentales que pueden ser casuales o sistemáticos. Entre los primeros se encuentran la pesada de las muestras y de la solución trazadora y las medidas de las relaciones isotópicas. Los errores sistemáticos se eliminan calibrando el trazador e introduciendo el factor de corrección por discriminación de masas.

Con el objeto de minimizar los errores en las medidas de las relaciones isotópicas, se debe procurar que el isótopo de mayor abundancia en la muestra, se encuentre en la mezcla en proporción similar al más abundante en el trazador. Optimizando las condiciones enunciadas se logra una precisión mejor que el 0,4%.

2.2.3. Simplicidad del procedimiento químico

Una vez efectuada la mezcla de la muestra con el trazador, se hace necesario, en la mayoría de los casos, un tratamiento químico (separación y purificación), previo al análisis por espectrometría de masas, para aislar el elemento a determinar. Esta operación, según se ha visto anteriormente, no tiene por qué ser cuantitativa.

Las principales limitaciones a esta técnica están impuestas por eventuales contaminaciones introducidas en el procedimiento químico, y/o en el empleo de un trazador de composición isotópica inadecuada. En este último caso lo aconsejable es un análisis isotópico del trazador por espectrometría de masas.

3. PRECISION DE LA TECNICA

3.1. Cálculo para una determinación aislada. (Estimación teórica del error del método).

Para confirmar lo mencionado en 2.2.2., se procedió a efectuar un análisis de la precisión del método, por propagación de varianzas, teniendo en cuenta los componentes precitados del error.

Si γ es una función de variables independientes ω_1 , ω_2 luego:

$$V(\gamma) = \left(\frac{\delta\gamma}{\delta\omega_1}\right)^2 V(\omega_1) + \left(\frac{\delta\gamma}{\delta\omega_2}\right)^2 V(\omega_2) + \dots \quad (9)$$

donde $V(\gamma)$ es la varianza de γ , y $V(\omega_1)$ la varianza de ω_1 , $V(\omega_2)$ la varianza de ω_2 , etc.

Aplicando la ecuación (9) a (1) referida al uranio:

$$C_{U,P} = \frac{C_{U,T} m_T}{m_P} \left(\frac{A_{3,T} - A_{3,M}}{A_{3,M} - A_{3,P}} \right) \quad \text{se tiene:}$$

$$V(C_{U,P}) = \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta C_{U,T}}\right)^2 V(C_{U,T}) + \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta m_T}\right)^2 V(m_T) + \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta m_P}\right)^2 V(m_P) + \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta A_{3,T}}\right)^2$$

$$V(A_{3,T}) + \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta A_{3,M}}\right)^2 V(A_{3,M}) + \left(\frac{\delta C_{U,P}}{\delta A_{3,P}}\right)^2 V(A_{3,P}) \quad (8)$$

Sabiendo que las abundancias isotópicas másicas del U-233 en: el trazador, la mezcla y la muestra son respectivamente:

$$A_{3,T} = \frac{W_{233} \cdot R'_{3,3,T}}{\sum W_j R_{j,3,T}} \quad (10)$$

$$A_{3,M} = \frac{W_{233} R'_{3,8,M}}{\sum W_i R'_{i,8,M}} \quad (11)$$

$$A_{3,P} = \frac{W_{233} R'_{3,8,P}}{\sum W_i R'_{i,8,P}} \quad (12)$$

Tomando el caso de uranio natural irradiado, y denominando Q, R, S, Z, X e Y a cada sumando de la ecuación (8), luego de operar se obtiene:

$$Q = \left(\frac{C_{U,P}}{C_{U,T}} \right)^2 V(C_{U,T}) \quad R = \left(\frac{C_{U,P}}{m_T} \right)^2 V(m_T) \quad S = \left(\frac{C_{U,P}}{m_P} \right)^2 V(m_P)$$

$$\text{Llamando } V(A_{3,\alpha}) = \sum \left(\frac{\delta A_{3,\alpha}}{\delta R'_{\eta,\theta,\alpha}} \right)^2 V(R'_{\eta,\theta,\alpha})$$

donde:

$\alpha = T, M, \text{ ó } P$

$\theta = \text{el isótopo más abundante en } T, M \text{ ó } P$

$\eta = i, j \text{ ó } l$

Reemplazando cada $V(A_{3,\alpha})$ por su igual, operando y reordenando se tiene:

$$Z = \left[\frac{C_{U,P} \cdot A_{3,T}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) \sum W_j R'_{j,3,T}} \right]^2 \cdot (\sum W_j^2 V(R'_{j,3,T}))$$

$$X = \left[\frac{C_{U,P} (A_{3,P} - A_{3,T}) A_{3,M}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) (A_{3,M} - A_{3,P}) \sum W_i R'_{i,8,M}} \right]^2 \left[\frac{\sum W_i R'_{i,8,M} - W_{233} R'_{3,8,M}}{R'_{3,8,M}} \right]^2$$

$$\cdot V(R'_{3,8,M}) + \sum W_i^2 V(R'_{i,8,M}) \text{ con } i \neq 3$$

$$Y = \left[\frac{C_{U,P} \cdot A_{3,P}}{(A_{3,M} - A_{3,P}) \sum W_i R'_{i,8,P}} \right]^2 \left[\left(\frac{\sum W_i R'_{i,8,P} - W_{233} R'_{3,8,P}}{R'_{3,8,P}} \right)^2 \right. \\ \left. \cdot V(R'_{3,8,P}) + \sum W_i^2 V(R'_{i,8,P}) \right] \quad \text{con } i \neq 3$$

Para realizar los cálculos se considera: $V(m_T)$ y $V(m_P)$ como el cuadrado de la indeterminación en la pesada de la solución del trazador y de la muestra respectivamente. $V(C_{U,T})$ como la varianza obtenida en la calibración del trazador a partir de 16 determinaciones ($n=16$).

$V(R'_{\eta,\theta,\alpha})$: La varianza interna de 16 mediciones ($k=16$) de las relaciones isotópicas $R'_{\eta,\theta,\alpha}$ en cada filamento ($n=1$) donde $R'_{\eta,\theta,\alpha}$ representa el valor promedio de las 16 determinaciones corregido por el factor de discriminación de masas.

En el caso de uranio natural (no contiene U-233):

$$A_{3,P} = R'_{3,8,P} = 0 \quad Y = 0$$

Luego:

Q, R, S y Z permanecen como en el caso anterior pero

$$X = \left[\frac{C_{U,P} \cdot A_{3,T}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) \sum W_i R'_{i,8,M}} \right]^2 \left[\left(\frac{\sum W_i R'_{i,8,M} - W_{233} R'_{3,8,M}}{R'_{3,8,M}} \right)^2 \right. \\ \left. \cdot V(R'_{3,8,M}) + \sum W_i^2 V(R'_{i,8,M}) \right] \quad \text{con } i \neq 3$$

Si se trata de uranio enriquecido irradiado los términos Q, R, S y Z permanecen iguales, pero en X e Y se reemplaza $\theta=8$ por $\theta=5$.

Para el U enriquecido no irradiado (no contiene U-233)

$$A_{3,P} = R'_{3,5,P} = 0 \quad Y = 0$$

Luego: Q, R', S y Z no se modifican; pero en cambio

$$X = \left[\frac{C_{U,P} \cdot A_{3,T}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) \sum W_i R'_{i,5,M}} \right]^2 \left[\left(\frac{\sum W_i R'_{i,5,M} - W_{233} R'_{3,5,M}}{R'_{3,5,M}} \right)^2 \right. \\ \left. \cdot V(R'_{3,5,M}) + \sum W_i^2 V(R'_{i,5,M}) \right] \quad \text{con } i \neq 3$$

Analizando las expresiones obtenidas resulta evidente que la precisión del método depende fuertemente de la varianza interna que resulta de las mediciones de las relaciones isotópicas. Estas varianzas mejoran notablemente al aumentar el número k , adoptándose $k=16$ como una solución de compromiso entre una buena precisión, aceptable duración del análisis y consistencia estadística con la varianza externa para n filamentos.

Además se observa que el término X , presente en todos los casos, para $A_{3,P} = 0$, se hace menor cuando la abundancia del trazador en la mezcla es el 50%, lo que implica que la relación entre el isótopo trazador y el isótopo más abundante en la muestra, debe ser cercana a la unidad ($R'_{3,8,M} \approx 1$).

En el presente informe, no obstante, sin mayor sacrificio de la precisión y con un significativo ahorro de trazador, se ha trabajado con $R'_{3,8,M} \approx 0,2$.

Por otra parte, si la muestra tiene muy poco isótopo trazador ($A_{3,P} \rightarrow 0$) el término X tiende a disminuir, con lo que la precisión mejora.

3.1.1. Ejemplo numérico

Con los valores:

$$C_{U,P} = 4,832 \text{ mgU/g solución}$$

$$C_{U,T} = 0,897 \text{ mgU/g solución}$$

$$A_{3,T} = 99,694 \% \quad A_{3,P} = 0$$

$$A_{3,M} = 15,855 \% \quad R'_{3,8,m} = 0,191$$

$$V(R'_{4,3,T}) = 1,74 \times 10^{-12}$$

$$V(R'_{5,3,T}) = 1,43 \times 10^{-12}$$

$$V(R'_{8,3,T}) = 7,20 \times 10^{-12}$$

$$m_T = 211,66 \text{ mg}$$

$$m_P = 209,33 \text{ mg}$$

$$\Sigma W_j R'_{j,3,T} = 234$$

$$V(R'_{3,8,M}) = 1,9 \times 10^{-7}$$

$$V(R'_{4,8,M}) = 1,22 \times 10^{-9}$$

$$V(R'_{5,8,M}) = 2,83 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned}
 V(C_{U,T}) &= 4,1 \times 10^{-6} \\
 V(R'_{4,8,M}) &= 1,22 \times 10^{-9} \\
 V(R'_{5,8,M}) &= 2,83 \times 10^{-10} \\
 V(m_T) &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \\
 V(m_P) &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \\
 \Sigma W_i R_{i,8,M} &= 286
 \end{aligned}$$

que corresponden a un análisis del patrón químico NBS 950a impurificado, se obtiene una varianza estimada

$$V(C_{U,P}) = 4,35 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ U/g}^2 \text{ de solución}$$

Los componentes más importantes de esta varianza son:

- 1) La indeterminación en la medida de las relaciones isotópicas en la mezcla.
- 2) La incertidumbre en la determinación de $C_{U,T}$.

3.2. Cálculo para varias determinaciones. (Evaluación estadística).

La precisión del método resulta de la comparación estadística de las varianzas interna y externa de los resultados obtenidos mediante el factor F de Snedekor.

3.2.1. Ejemplo numérico

Aplicando la expresión (1) para los resultados obtenidos en 4 alícuotas de muestra sometidas al mismo método de purificación, y cada una de ellas analizada por cuadruplicado se tiene:

$C_{U,P}$ (mg U /g solución)						
ALICUOTA	1	2	3	4	$\bar{C}_{U,P}$	$V_{int}(C_{U,P})$
A	4,789	4,830	4,823	4,860	4,826	$2,13 \times 10^{-4}$
B	4,859	4,862	4,805	4,816	4,836	$2,14 \times 10^{-4}$
C	4,828	4,837	4,880	4,796	4,835	$3,00 \times 10^{-4}$
D	4,838	4,842	4,823	4,815	4,830	$4,32 \times 10^{-5}$

$$\bar{C}_{U,P} = 4,832 \text{ mgU/gsc} \quad \bar{V}_{int}(C_{U,P}) = 1,93 \times 10^{-4}$$

$$V_{ext}(\bar{C}_{U,P}) = 2,16 \times 10^{-5}$$

Según el test de consistencia $V_{total}(C_{U,P}) = \bar{V}_{int}(C_{U,P}) + V_{ext}(\bar{C}_{U,P}) = 2,15 \times 10^{-4}$

$$\bar{C}_{U,P} = 4,832 \pm 0,023 \text{ mg U/g solución al 95\% de confianza}$$

Precisión relativa porcentual = 0,5%.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

4.1.1. Purificación de muestras

- Acido nítrico (d=1,4) destilado en cuarzo.
- Nitrato de aluminio, Mallinkrodt p.a.
- Hidróxido de tetrapropilamonio, FLUKA.
- Acetona, Merck g.e.
- Metilisobutilcetona, Merck g.e.
- Peróxido de hidrógeno, Perdrogen de Riëdel de Haën, g.e.

- Agua doblemente destilada en cuarzo.

4.1.2. Preparación de la solución del patrón químico

Pesar 295,0 mg de U_3O_8 NBS 950a previamente calcinado durante 1 hora a $900^{\circ}C$ en cápsula de platino y disolver en 7,0 ml de HNO_3 ($d=1,4$). Llevar a 50,0 ml en matraz, aforado, tarado previamente y pesar al 0,1 mg. Expresar la concentración en mg U/g de solución.

En el presente trabajo la concentración de uranio en el patrón químico es 4,826 mg U/g solución.

NOTA: Recordar que el patrón NBS 950a es 99,94% puro.

4.1.3. Preparación de la solución del trazador.

Se trabaja en todo momento en campana radioquímica con buena extracción y el operador protegido con guantes de polietileno descartables y guardapolvo.

El piso de la campana y la zona de tránsito del operador debe cubrirse con papel absorbente con base de polietileno.

Se debe contar con una bolsa plástica para residuos sólidos y un frasco de plástico con buen cierre para los residuos líquidos. El monitoreo del personal y de las superficies se realiza luego de cada operación.

Los pasos a seguir para la preparación de la solución del trazador a partir de $^{233}U_3O_8$ ORNL, SW... 63370 son:

a) Abrir el contenedor externo del U-233 dentro de la campana radioquímica y controlar cada contenedor interno con un detector de radiaciones.

b) Abierto el último contenedor interno, pesar aproximadamente 120 mg del trazador en un vaso de precipitado de 50 ml, con espátula descartable de lucite.

c) Cerrar el contenedor primario que contiene el resto de U-233, controlar contaminaciones y cerrar el resto de los contenedores.

d) Disolver el trazador usando 8 ml de HNO_3 (1+1) con calentamiento suave sobre plancha calefactora.

e) Trasvasar la solución a un matraz aforado de 100,0 ml previamente pesado y provisto de un embudo. Lavar el vaso con 7 ml de HNO_3 (1+1) y luego repetidas veces con agua bidestilada. Llevar a 100,0 ml y homogeneizar cuidadosamente.

f) Fraccionar la solución de U-233 en envases herméticos de vidrio, colocando 10 ml de solución en cada uno. Numerarlos.

g) Controlar contaminaciones. Todo el material usado que haya tenido contacto directo con el trazador se deshecha.

La concentración de U en el trazador se determina por dilución isotópica.

4.1.4. Preparación de la solución de impurezas.

La concentración de impurezas y productos de fisión en un combustible irradiado tipo RA 3 es aproximadamente la siguiente para elementos que superen las 10 ppm con respecto a U.

<u>Elemento</u>	<u>g de elemento/g U</u>
Al	3,0
Si	6×10^{-5}
Np	1×10^{-3}
Pu	3×10^{-4}
Rb	4×10^{-5}
Sr	$1,2 \times 10^{-4}$
Y	$0,6 \times 10^{-4}$
Zr	$3,6 \times 10^{-4}$
Mo	$3,0 \times 10^{-4}$

Ru	$1,4 \times 10^{-4}$
Rh	$3,3 \times 10^{-4}$
Pd	$2,0 \times 10^{-5}$
Te	$3,0 \times 10^{-5}$
I	$1,3 \times 10^{-5}$
Cs	$1,7 \times 10^{-5}$
Ba	$7,3 \times 10^{-5}$
La	$7,8 \times 10^{-5}$
Ce	$1,8 \times 10^{-4}$
Pr	$7,8 \times 10^{-5}$
Nd	$2,2 \times 10^{-4}$
Sm	$3,3 \times 10^{-5}$

Preparar soluciones stock de 100 ppm de cada elemento a partir de reactivos puros. Tomar una alícuota calculada de cada uno y llevar a 25,0 ml de tal manera que, 200 μ l de solución de impurezas agregadas a 1 mg U represente la concentración de impurezas de la tabla.

En las experiencias se exceptuaron Np y Pu por la imposibilidad de lograr actualmente las condiciones de seguridad necesarias.

4.2. Materiales

- Tubos de extracción de vidrio de capacidad 15 ml con tapa plástica.
- Pipetas Brand de distintas graduaciones con puntas descartables.
- Guantes de polietileno descartables.
- Papel absorbente con base de polietileno.
- Material común de laboratorio.

4.3. Instrumental

- Balanza analítica Mettler H 20
- Campana radioquímica.
- Plancha calefactora.

- Centrífuga Rolco, 3500 RPM.
- Calculadora programable Hewlett-Packard-9810-A
- Espectrómetro de masas por termoionización Nuclide 12-90-SU

a) Principio del proceso de ionización superficial y de termoionización.

Si sobre una cinta de metal de alto punto de fusión (filamento) se deposita una delgada capa de otro metal, un óxido o una sal del mismo y mediante una corriente eléctrica se calienta la cinta de soporte a una temperatura suficiente, se producirá evaporación del recubrimiento, parte en forma de átomo o moléculas neutras y parte en forma de iones, por lo general positivos.

La proporción de iones obtenidos está determinada por las expresiones:

$$\alpha^+ = \frac{n_+}{n_0} = \left[\frac{(1-r_i)\omega_i^+}{(1-r_0)\omega_0} \right] 11.606 \frac{(J-I)}{T} \quad (13)$$

$$\alpha^- = \frac{n_-}{n_0} = \left[\frac{(1-r_i)\omega_i^-}{(1-r_0)\omega_0} \right] 11.606 \frac{(J-I)}{T} \quad (14)$$

donde:

- n_+ = número de iones positivos desadsorbidos
- n_- = número de iones negativos desadsorbidos
- n_0 = número de átomos neutros desadsorbidos
- α_+ = grado de ionificación positiva
- α_- = grado de ionificación negativa
- r_i = coeficiente de reflexión de iones
- r_0 = coeficiente de reflexión de átomos neutros

$w_i^+ = 2 S_i^+ + 1$ peso estadístico de iones positivos

$w_i^- = 2 S_i^- + 1$ peso estadístico de iones negativos

$w_0 = 2 S_0^0 + 1$ peso estadístico del átomo neutro.

donde S_i es el Spin total del ión considerado

S_0 es el Spin total del átomo neutro

$$11.606 = \frac{1e V}{R} = \frac{23.061 \text{ cal}}{1,9872 \text{ cal}}$$

R = constante de los gases

J = función de trabajo de la superficie metálica

I = Potencial de ionización de los átomos desorbidos

AE = afinidad electrónica de los átomos desorbidos

T = temperatura absoluta en °K

Como por lo general la superficie del metal es policristalina, la orientación de los cristales no es uniforme y los átomos adsorbidos no forman una capa de densidad homogénea, suele utilizarse en la práctica la expresión:

$$\alpha^+ = \frac{N^+}{N_0} = A^+ 11.606 \frac{J-I}{T} \quad (15)$$

De aquí se deduce que para obtener una corriente iónica de magnitud conveniente para su medición, para cada elemento habrá que calentar a diferente temperatura o, dicho de otra manera, a una temperatura dada se tendrán muy diferentes grados de ionización para diversos elementos, pero muy aproximadamente la misma para todos los isótopos de un mismo elemento.

El haz iónico no tendrá la misma composición química pero sí la misma relación isotópica que la muestra.

Esta técnica llamada ionización superficial no es útil pues para el análisis químico, pero sí es adecuada para el análisis isotópico.

Está un poco limitada en su campo de aplicación porque con frecuencia por mejor elección que se haga del metal del sopor-

te, la temperatura requerida para la ionización es tan elevada que la muestra se evapora en un tiempo insuficiente para la toma de datos.

INGRAHM y CHUPKA resolvieron este problema práctico mediante el uso de dos o tres filamentos paralelos. Uno de ellos (el filamento ionizante) es calentado a una temperatura muy elevada, en general la máxima a que puede llegarse sin fundirlo o evaporarlo en el tiempo necesario para el análisis (del orden de una hora).

En el o en los otros filamentos se coloca la muestra a analizar que es calentada a menor temperatura por radiación desde el filamento ionizante y simultáneamente por el paso de una corriente adicional de calefacción, lo que permite regular exactamente su temperatura de modo de obtener una evaporación moderada y controlada de la muestra, sin llegar necesariamente a una ionización perceptible.

Parte de los átomos o moléculas así emitidos inciden como un flujo continuo en la superficie del filamento ionizante de donde son rápidamente desorbidos, pero esta vez con una importante fracción ionizada.

Este procedimiento es designado como termoionización y permite el análisis isotópico preciso de más de 50 elementos en condiciones bien reproducibles.

Las diferencias de relaciones isotópicas entre la fase iónica y la fase sólida no suelen superar el 1 al 2% lo que depende de las condiciones de operación que por lo general pueden ajustarse de modo de obtener una reproducibilidad muy elevada. El error sistemático se corrige con el uso de patrones.

Como los iones son producidos con energías cinéticas muy bajas (inferiores a 1 eV) al acelerarlos a 5 ó 10 kv se obtiene un haz casi monoenergético y para su separación basta un analizador de enfoque simple, capaz de separar los iones de los distintos isótopos por sus relaciones masa/carga, como puede ser un campo magnético en forma de sector de 60° ó 90°.

b) Descripción del Espectrómetro de masas.

El modelo NUCLIDE 12-90-SU-2,5 es de enfoque magnético simple con deflexión por sector de 90° con un radio de curvatura de 30,5 cm.

La fuente de iones permite trabajar por ionización superficial (simple filamento) o por termoionización (triple filamento). Es abierta a la atmósfera para la carga de cada muestra, quedando entonces separada del analizador y su bomba de vacío mediante sendas válvulas exclusas para ultravacío.

En operación, el vacío es del orden de 3×10^{-9} mm de Hg en el analizador y no supera 4×10^{-7} mm de Hg en la fuente de iones. El sistema de vacío diferencial asegura una sensibilidad de abundancia mejor que $1/2 \times 10^{-5}$.

La resolución utilizada es mejor que 400 al 10% del valle (Ver Fig. 1) para tener una suficiente transmisión y picos planos. Con ranuras más estrechas se puede alcanzar una resolución de 3500, al 50% del valle, con picos agudos.

El colector está constituido por una ranura preliminar, una grilla de 50% de transmisión para un monitor de corriente, grillas supresoras de electrones secundarios, ranura ajustable de salida y una jaula de Faraday con fondo desplazable, desde el exterior, tras el cual se halla un multiplicador electrónico NUCLIDE de alta ganancia.

La corriente iónica se mide, en cualquiera de los casos, (ganancia máxima 10^7) por un amplificador electrométrico de lámina vibrante KEITHLEY modelo 640.

La señal de salida se recoge en un registrador potenciométrico HONEY WELL Electronic 174 de 30 cm de escala, precedido por un expansor que magnifica la lectura en un factor 10.

El barrido de los picos, puede efectuarse en forma automática, repetitiva y en la secuencia másica conveniente, por variación temporizada de la tensión de aceleración que en este trabajo fue de 10 kv para la masa 233.

4.4. Detalles de la técnica utilizada

4.4.1. Preparación de la mezcla.

La solución mezcla se prepara pesando una cantidad de muestra en solución nítrica 1 N que contenga 1 mg de uranio. Luego se adiciona una cantidad pesada de solución trazadora que contenga 0,2 mg de U-233 aproximadamente. Esta mezcla se somete luego a la purificación.

4.4.2. Método de purificación

En este método el U(VI) es extraído en Metil-isobutilcetona, como complejo, trinitrato de uranio y tetrapropilamonio, desde un medio salante de nitrato de aluminio 1 M ácido deficiente.

En una segunda etapa esta extracción altamente selectiva, se complementa con una también muy selectiva retroextracción del U(VI) con peróxido de hidrógeno, produciendo la precipitación de la especie $\text{UO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

La muestra se acondiciona luego de manera que el medio en que se disuelva el $\text{UO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ sea HNO_3 1 M.

Las ventajas del método son:

- Alto coeficiente de distribución orgánico/acuoso para la etapa de extracción.
- Retroextracción cuantitativa.
- Muy buen factor de decontaminación de productos de fisión.
- Simplicidad y rapidez en las operaciones que permiten un manipuleo remoto.
- No introduce diferencias significativas en la precisión y exactitud de las mediciones de las relaciones isotópicas.

4.4.3. Preliminares al análisis

Las muestras analizadas consistieron en soluciones de nitrato de uranilo con una concentración cercana a 5 mg U/ml en ácido nítrico 1 N. Los volúmenes de carga medidos con micropipetas calibradas fueron de 1 μ l, de modo que la cantidad de uranio depositada por filamento que de aproximadamente 5 μ g.

Se controló:

- Acidez de la solución a analizar (HNO_3 1N).
- Proceso de transformación a UO_3 en los filamentos laterales de la fuente de iones.
- Programa de acondicionamiento de los filamentos dentro del espectrómetro.
- Valor de la tensión de alimentación del multiplicador electrónico $2,1 \times 10^3$ volt correspondiente a una ganancia de 50.000.

4.4.6. Medida de las relaciones isotópicas

Tratándose de uranio natural la medida de la relación $R_{3,8}$ no ofrece dificultades y se emplea la técnica utilizada hasta ahora. En cambio, para la relación $R_{4,8}$, donde la diferencia de concentraciones entre U^{238} y U^{234} es tan grande y el salto de escalas es tan amplio, que lo aconsejable es recurrir a la medida indirecta de $R_{4,8}$ a través de la $R_{4,5}$. Luego $R'_{4,5} \cdot R'_{5,8} = R'_{4,8}$ (1) entonces

$$V(R_{4,8,\alpha}) = \left(\frac{\delta R'_{4,8,\alpha}}{\delta R'_{4,5,\alpha}} \right) V(R'_{4,5,\alpha}) + \left(\frac{\delta R'_{4,8,\alpha}}{\delta R'_{5,8,\alpha}} \right) V(R'_{5,8,\alpha})$$

siendo

$$\frac{\delta R'_{4,8}}{\delta R'_{4,5}} = R'_{5,8}, \quad \text{y} \quad \frac{\delta R'_{4,8}}{\delta R'_{5,8}} = R'_{4,5}$$

resulta

$$V(R_{4,8,\alpha}) = R_{4,8,\alpha}^2 \left[\frac{V(R'_{4,5,\alpha})}{(R'_{4,5,\alpha})^2} + \frac{V(R'_{5,8,\alpha})^2}{(R'_{5,8,\alpha})^2} \right] \quad (16)$$

en donde se observa que la precisión de $R'_{4,8,\alpha}$ depende fundamentalmente de la precisión con que se mide $R'_{4,5,\alpha}$ ya que $R'_{5,8,\alpha}$ corresponde a los dos isótopos más abundantes.

En base a la experiencia adquirida, se ensayaron distintas formas de medición que se presentan en el siguiente cuadro.

Método	Relación medida	Expansión de escala	Amperaje de filamentos laterales	Resistencia de entrada (Ω)	Ruido	Coef. de variac.
A	$R'_{5,8}$	con	1,5	10^8	bajo	bajo
A	$R'_{4,5}$	con	1,5	10^8	alto	alto
B	$R'_{4,5}$	sin	1,5	10^8	bajo	bajo
C	$R'_{4,5}$	sin	1,5	10^{10}	alto	alto
D	$R'_{4,3}$	con	2	10^8	bajo	bajo

En el método C, si bien se aumenta la sensibilidad unas 100 veces, el ruido de la señal se incrementa en la misma proporción, lo que conduce a un coeficiente de variación alto. Además no es aconsejable el cambio continuo de la resistencia de entrada, durante el análisis, por ser crítico el contacto con la llave de cambio.

En el método D, a pesar que se obtiene una buena precisión, aparece una diferencia significativa entre la relación medida y la conocida, con el consiguiente aumento del efecto discriminador de masas. Esto indicaría un posi-

ble fraccionamiento isotópico por efectos del aumento de la temperatura, que alteraría los resultados. Además el incremento del amperaje exige un mayor tiempo de estabilización de la señal, con el consiguiente riesgo del quemado de los filamentos antes de finalizar el análisis.

En el método A el ruido es considerable, lo que afecta la precisión de las medidas, quedando el método B como el adoptado en nuestro trabajo.

4.4.5. Composición isotópica del trazador.

El trazador $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$ provisto por el Oak Ridge National Laboratory, partida SW63370 tiene la composición isotópica de la siguiente tabla, como resultado de 4 análisis.

<u>Isótopo</u>	<u>Abundancia Isotópica másica $\pm$ 95% de confianza</u>
U-233	99,69 $\pm$ 0,02
U-234	0,020 $\pm$ 0,001
U-235	0,012 $\pm$ 0,03
U-238	0,27 $\pm$ 0,01

4.4.6. Concentración de U en la solución trazadora (Calibración del trazador).

Se realizaron 16 análisis (Ver tabla 1), cuatro por alícuota, para esta determinación, lo que brinda una seguridad estadística del resultado.

El contenido de uranio en la solución trazadora se determina contra el patrón químico de U_3O_8 NBS 950a.

Se puede hacer una estimación teórica de la precisión para una determinación aislada mediante una deducción similar a 3.1.

4.4.6.1. Estimación teórica de la precisión para una determinación aislada.

Siendo:

$$C_{U,T} = C_{U,P} \frac{m_P}{m_T} \left(\frac{A_{3,M} - A_{3,P}}{A_{3,T} - A_{3,M}} \right)$$

donde:

$C_{U,P}$ = concentración de uranio en el patrón químico y los demás términos guardan el mismo significado de la expresión (1).

$A_{3,P} = 0$ pues el patrón químico carece del isótopo trazador.

Luego:

$$C_{U,T} = C_{U,P} \frac{m_P}{m_T} \left(\frac{A_{3,M}}{A_{3,T}} - 1 \right)$$

operando como en 3.1. se tiene:

$$V(C_{U,T}) = \left(\frac{C_{U,T}}{C_{U,P}} \right)^2 \cdot V(C_{U,T}) + \left(\frac{C_{U,T}}{m_P} \right)^2 \cdot V(m_P) + \left(\frac{C_{U,T}}{m_T} \right)^2 \cdot V(m_T) + \left[\frac{C_{U,T} \cdot A_{3,T}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) \sum W_i R_{i,8,M}} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sum W_i R_{i,8,M} - W_{233} R_{3,8,M}}{R_{8,8,M}} \right]^2 \cdot V(R_{3,8,M}) + W_{234}^2 \cdot V(R_{4,8,M}) + W_{235}^2 \cdot V(R_{5,8,M}) + \left[\frac{C_{U,T} \cdot A_{3,T}}{(A_{3,T} - A_{3,M}) \sum W_j R_{j,3,T}} \right]^2 \cdot (W_{234}^2 \cdot V(R_{4,3,T}) + W_{235}^2 \cdot V(R_{5,3,T}) + W_{238}^2 \cdot V(R_{8,3,T})) \quad (17)$$

Ejemplo numérico: Sean

$$C_{U,T} = 0,897 \text{ mg U/g solución}$$

$$C_{U,P} = 4,826 \text{ mg U/g solución}$$

$$V(C_{U,P}) = 2,7 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \text{ U/g}^2 \text{ solución (Estimada de la precisión en la pesada del } U_3O_8 \text{ NBS 950a y de su solución).}$$

$$m_P = 206,49 \text{ mg}$$

$$m_T = 209,96 \text{ mg}$$

PURIFICACION	m_T (mg)	m_p (mg)	$R'_{3,8,M}$	$\sqrt{V_i(R_{3,8,M})}$	$C_{U,T}$	$\bar{C}_{U,T}$	$V_{int}(C_{U,T})$
1	209,96	206,49	0,192587	$2,00 \times 10^{-4}$	0,8917	0,8980	$7,2 \times 10^{-6}$
			0,195297	$1,04 \times 10^{-4}$	0,9041		
			0,193467	$8,01 \times 10^{-5}$	0,8958		
			0,194433	$1,33 \times 10^{-4}$	0,9002		
2	209,94	207,59	0,192606	$1,23 \times 10^{-4}$	0,8962	0,8981	$6,4 \times 10^{-7}$
			0,193386	$1,26 \times 10^{-4}$	0,8999		
			0,192867	$9,73 \times 10^{-5}$	0,8974		
			0,193125	$7,69 \times 10^{-5}$	0,8987		
3	210,92	206,97	0,193563	$1,88 \times 10^{-4}$	0,8941	0,8940	$1,8 \times 10^{-6}$
			0,192750	$8,27 \times 10^{-5}$	0,8904		
			0,193631	$9,37 \times 10^{-5}$	0,8944		
			0,194179	$1,34 \times 10^{-4}$	0,8969		
4	208,97	208,23	0,192410	$8,28 \times 10^{-5}$	0,9022	0,8993	$1,8 \times 10^{-6}$
			0,191647	$7,35 \times 10^{-5}$	0,8986		
			0,191799	$1,86 \times 10^{-4}$	0,9007		
			0,191031	$5,20 \times 10^{-5}$	0,8958		

$$\bar{C}_{U,T} = 0,8974 ; \bar{V}_i(\bar{C}_{U,T}) = 2,9 \times 10^{-6} ; V_{ext}(C_{U,T}) = 5,3 \times 10^{-6}$$

Tabla 1

$$A_{3,T} = 99,694$$

$$\sum W_i R_{i,8,M} = 286$$

$$A_{3,M} = 15,767$$

$$R_{3,8,M} = 0,193$$

$$A_{3,P} = 0$$

$$V(R_{3,8,M}) = 4 \cdot 10^{-8} \quad V(R_{4,8,M}) = 2 \cdot 10^{-13} \quad V(R_{5,8,M}) = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$\sum W_j R_{j,3,T} = 234$$

$$V(R_{4,3,T}) = 5,0 \cdot 10^{-12} \quad V(R_{5,3,T}) = 3 \cdot 10^{-12} \quad V(R_{8,3,T}) = 4 \cdot 10^{-10}$$

Con estos datos resulta

$V(C_{U,T}) = 1,1 \cdot 10^{-6}$. Además, el último sumando de la expresión (17) es enteramente despreciable, lo que permite hacer una estimación de la precisión de $C_{U,T}$ con una fórmula más sencilla.

En la precisión estimada, la mayor contribución está dada por las varianzas en la medición de las relaciones isotópicas.

4.4.6.2. Cálculo para varias determinaciones (Evaluación estadística).

La precisión del método resulta de la comparación estadística de las varianzas interna y externa de los resultados obtenidos, mediante el factor F de Snedekor. (Ver tabla 1).

Según el test de consistencia:

$$V \text{ total } (C_{U,T}) = \frac{\bar{V}_{\text{int}}(\bar{C}_{U,T}) + V_{\text{ext}}(\bar{C}_{U,P})}{2} = 4,1 \times 10^{-6}$$

$$C_{U,T} = 0,897 \pm 0,003 \text{ al } 95\% \text{ de confianza}$$

$$\text{Precisión relativa porcentual} = 0,3\%$$

5. RESULTADOS

5.1. Análisis de una muestra sintética.

La muestra sintética se preparó tomando una cierta cantidad de U conocida del patrón químico, a la que se agregó un volumen de la solución de impurezas tal que la

relación uranio/impureza, sea la que aproximadamente se presenta en la disolución de un combustible del RA3 irradiado. (Ver 4.1.4.).

5.1.1. Composición isotópica del patrón químico.

Se verificó la ausencia de U-233 en el patrón NBS 950a y arrojó los siguientes resultados en cuanto a su composición isotópica, a través de 4 análisis.

<u>Isótopo</u>	<u>Abundancia isotópica másica $\pm$ 95% de confianza .</u>
U-234	0,0048 $\pm$ 0,0006
U-235	0,72 $\pm$ 0,03
U-238	99,28 $\pm$ 0,03

5.1.2. Concentración de uranio en la muestra sintética.

Los datos correspondientes fueron tomados como ejemplo de tratamiento estadístico de los resultados en 3.2.1.

Se tiene:

$$C_{U,P} = (4,832 \pm 0,023) \text{ mg U/g solución (al 95\% de confianza)}$$

Precisión relativa porcentual = 0,5% (Ver tabla 2).

5.1.3. Evaluación estadística de la exactitud del método.

Teniendo en cuenta el valor obtenido de $C_{U,P}$ y el que resulta del valor certificado por el NBS ($C_{U,V}=4,826$ mg u/g solución), se procedió a compararlos mediante el factor-t de Student.

$$t \text{ calculado} = \frac{C_{U,P} - C_{U,V}}{\sqrt{V_t(C_{U,P})}} = 0,41$$

$$t_3^{95\%} = 3,18$$

Siendo $t_C < t_3^{95\%}$ el método ensayado es adecuado.

Prosiguiendo el examen:

$$t'_C = \frac{C_{U,P} - C_{U,V}}{\sqrt{V_t(C_{U,P})/N}} = 0,82$$

Siendo $t'_C < t_3^{95\%}$ el método propuesto no introduce errores sistemáticos al 95% de confianza. Además, el apartamiento porcentual respecto del valor admitido como exacto es

$$\frac{C_{U,P} - C_{U,V}}{C_{U,V}} \times 100 = 0,12\%$$

5.2. Análisis de óxido de uranio (UO₂) de pureza nuclear.

Se procedió al análisis de una muestra de UO₂ de pureza nuclear, enviada por el Analytical Quality Control Service de IAEA para la determinación de su contenido en U por volumetría.

El sólido se lleva a solución nítrica 1N que contenga aproximadamente 5 mg U/ml.

5.2.1. Composición isotópica del UO₂

Isótopo Abundancia isotópica másica $\pm$ 95 % de confianza.

U-238	99,797	$\pm$	0,002
U-235	0,203	$\pm$	0,002
U-234	< 0,002		
U-236	< 0,002		

5.2.2. Concentración de U en UO₂ y evaluación estadística de la precisión.

Se realizaron 5 determinaciones sobre una misma alícuota de muestra. (Ver tabla 3)

CONCENTRACION DE U EN LA MUESTRA DE PATRON QUIMICO
IMPURIFICADO

ALICUOTA	m_P (mg)	m_T	$\bar{R}'_{3,8,M}$	$\sqrt{V_1(R'_{3,8,M})}$	mg U/g sc	mg $\bar{U}$ /g sc
1	207,64	211,04	0,195194	$6,29 \times 10^{-5}$	4,789	4,826
			0,193522	$9,50 \times 10^{-5}$	4,830	
			0,193810	$1,16 \times 10^{-4}$	4,823	
			0,192322	$5,10 \times 10^{-4}$	4,860	
2	207,43	211,46	0,192922	$5,94 \times 10^{-5}$	4,859	4,836
			0,192756	$7,78 \times 10^{-5}$	4,862	
			0,195116	$8,41 \times 10^{-5}$	4,805	
			0,194729	$9,37 \times 10^{-5}$	4,816	
3	209,32	211,66	0,192594	$8,85 \times 10^{-5}$	4,828	4,835
			0,192233	$7,15 \times 10^{-5}$	4,837	
			0,190536	$4,36 \times 10^{-4}$	4,880	
			0,193909	$7,15 \times 10^{-5}$	4,796	
4	208,23	208,97	0,198313	$1,06 \times 10^{-4}$	4,838	4,830
			0,196052	$8,78 \times 10^{-5}$	4,841	
			0,196485	$8,28 \times 10^{-5}$	4,821	
			0,196568	$1,51 \times 10^{-4}$	4,813	

$$C_{U,P} = 4,832 \pm 0,023 \text{ mg U/g solución}$$

Tabla 2

Tabla 3

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE U EN UO_2 DE PUREZA NUCLEAR

m_P (mg)	m_T (mg)		$\bar{R}'_{3,8,M}$	$V_i(R_{3,8,M})^{1/2}$	$C_{U,P}$	$\bar{C}_{U,P}$	g U/g muestra
205,12	208,86	a	0,186470	$8,1 \times 10^{-5}$	4,997	4,999 $\pm 0,015$	0,856 $\pm 0,003$
		b	0,185875	$5,8 \times 10^{-5}$	5,012		
		c	0,186805	$1,2 \times 10^{-4}$	4,992		
		d	0,187083	$8,2 \times 10^{-5}$	4,979		
		e	0,185697	$2,1 \times 10^{-4}$	5,017		

Precisión relativa porcentual = 0,35%

Valor por volumetría = 0,861 g U / g muestra

Desviación del valor volumétrico = - 0,6%

Tabla 4

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE U EN CONCENTRADO ARGENTINO

m_P (mg)	m_T (mg)		$\bar{R}'_{3,8,M}$	$V_i(R_{3,8,M})^{1/2}$	$C_{U,P}$	$\bar{C}_{U,P}$	g U/g muestra
205,36	210,33	a	0,188022	$3,9 \times 10^{-4}$	5,009	4,994 $\pm 0,017$	0,639 $\pm 0,002$
		b	0,188185	$1,2 \times 10^{-4}$	5,006		
		c	0,189195	$6,5 \times 10^{-5}$	4,979		
		d	0,189163	$1,0 \times 10^{-4}$	4,980		

Precisión relativa porcentual = 0,31%

Valor por volumetría = 0,643 g U / g muestra

Desviación del valor volumétrico = - 0,6%

5.2.3. Estimación teórica de la precisión para un análisis aislado.

Aplicando la expresión de 3.1. para el caso de uranio natural se encuentra que

$$V(C_{U,P})_{UO_2} = 1,32 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ U/g}^2 \text{ solución}$$

lo que se traduce en una precisión relativa porcentual del 0,23% para un análisis aislado.

5.3. Análisis de un concentrado de uranio argentino (Yellow cake).

La muestra fue enviada por la Gerencia de Materias Primas Nucleares para el análisis del contenido de U por volumetría.

El concentrado se lleva a solución nítrica 1 N de tal manera que contenga aproximadamente 5 mg U/ml de solución.

5.3.1. Composición isotópica de U en Yellow cake.

<u>Isótopo</u>	<u>Abundancia isotópica</u>	<u>másica $\pm$ 95% nivel de confianza</u>
----------------	-----------------------------	---

U-234	0,00501	$\pm$ 0,00007
U-235	0,712	$\pm$ 0,002
U-238	99,283	$\pm$ 0,002

5.3.2. Concentración de U en Yellow cake y evaluación estadística de la precisión. (Ver tabla 4).

5.3.3. Estimación teórica de la precisión para un análisis aislado.

Procediendo como en 5.2.3. se encuentra

$$V(C_{U,P})_{Y C} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ U/g}^2 \text{ solución}$$

lo que implica una precisión relativa porcentual del 0,31% para un análisis aislado.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran la calidad de la técnica propuesta en cuanto a precisión y exactitud. Además, la simplicidad operativa permite una fácil adaptación al manejo remoto, imprescindible cuando se analizan muestras altamente radiactivas y/o tóxicas.

El empleo de mezclas en donde la concentración del isótopo más abundante en el trazador es similar a la del isótopo predominante en la muestra, junto con la toma de alícuota por pesada y no por volumen, tienden a minimizar el error del método.

Al aplicar la expresión que posibilita la estimación teórica de la precisión del método para un análisis aislado, se comprueba que la principal contribución al error está dada por el que acompaña a la medida de las relaciones isotópicas. Por otro lado, el mencionado cálculo sólo tiene en cuenta los errores instrumentales aleatorios y sistemáticos pero no los provenientes del operador, fluctuaciones en la masa de uranio cargada en los filamentos, alteraciones en las condiciones operativas, etc., de modo que su valor resulta ser del orden o ligeramente inferior al obtenido por un tratamiento puramente estadístico.

Asimismo esta concordancia indica que los errores fortuitos omitidos son de poca importancia y que es posible efectuar una estimación del error cometido empleando la fórmula propuesta.

La exactitud alcanzada en la muestra sintética indica que no se introducen errores sistemáticos, por el empleo de esta técnica, al 95% de confianza.

La precisión lograda con las muestras (mejor que 0,5%) revela además que el método de purificación previo al análisis no introduce diferencias significativas en la precisión de los resultados.

La espectrometría de masas por termoionización permite

analizar un gran número de elementos, principalmente metales alcalinos, alcalinos térreos, tierras raras, etc. Existen 19 elementos que por ser monoisotópicos no pueden tener trazadores estables, sin embargo en muchos casos pueden usarse radioisótopos de larga vida, como es el caso del U-233.

Los límites prácticos de sensibilidad para algunos elementos no están dados por los límites de detección del instrumento sino por la contaminación proveniente de los reactivos, de los materiales y de la atmósfera.

La dilución isotópica es una técnica de altísimo valor en una variedad de campos que van desde la tecnología nuclear a la cosmogeoquímica, y en muchas de sus aplicaciones, ningún otro método ha provisto la sensibilidad, selectividad o precisión de esta técnica.

Dentro de la tecnología nuclear podemos citar la medida del grado de quemado de combustibles, ensayo de materiales fisiónables, salvaguardias, y determinación selectiva de impurezas.

APENDICE 1

Estimación indirecta de las abundancias isotópicas másicas de U en una muestra.

Sobre la base de lo afirmado en 2.1.

$$A_{b,M} = \frac{m_{b,M}}{m_{B,P} + m_{B,T}}$$

pero

$$m_{B,P} = C_{B,P} \cdot m_P$$

y

$$m_{B,T} = C_{B,T} \cdot m_T$$

Además

$$m_{b,M} = m_{b,T} + m_{b,P}$$

con

$$m_{b,T} = A_{b,T} \cdot m_{B,T} = A_{b,T} \cdot C_{B,T} \cdot m_T$$

y

$$m_{b,P} = A_{b,P} \cdot m_{B,P} = A_{b,P} \cdot C_{B,P} \cdot m_P$$

Reemplazando y ordenando:

$$A_{b,M} = \frac{A_{b,P} \cdot C_{U,P} \cdot m_P + A_{b,T} \cdot C_{U,T} \cdot m_T}{C_{U,T} \cdot m_T + m_P \cdot C_{U,P}}$$

Pero como interesa $A_{b,P}$ se tiene:

$$A_{b,P} = \frac{C_{U,T} \cdot m_T \cdot (A_{b,M} - A_{b,T}) + A_{b,M} \cdot C_{U,P} \cdot m_P}{C_{U,P} \cdot m_P} \quad (A)$$

De manera que la abundancia isotópica másica de un isó-

topo cualquiera b en una muestra P puede ser estimada a partir del conocimiento de las abundancias isotópicas másicas de ese isótopo en la mezcla y en el trazador.

Si el valor obtenido por este procedimiento no concorda con el resultante del análisis directo de la muestra por espectrometría de masas, significa que algunos de los parámetros involucrados en la fórmula anterior no han sido utilizados correctamente. Esto constituye una prueba de la coherencia de los resultados alcanzados.

En las siguientes tablas se presentan los valores obtenidos, los cuales al no ofrecer diferencias significativas demuestran que para el caso en que la muestra no contenga trazador ($A_{3,P}=0$), se puede evitar el análisis isotópico directo de la misma, con el consiguiente ahorro de tiempo.

$A_{b,P}\%$ calculado mediante la fórmula (A)

MUESTRA	234	235	238
Patrón Químico NBS 950 a	$0,0056 \pm 0,0004$	$0,73 \pm 0,03$	$99,26 \pm 0,08$
UO ₂ - I.A.E.A	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,209 \pm 0,008$	$99,77 \pm 0,04$
Yellow Cake	$0,0056 \pm 0,0004$	$0,715 \pm 0,010$	$99,23 \pm 0,05$

$A_{b,p}\%$ obtenido por análisis directo

MUESTRA	234	235	238
Patrón Químico NBS 950 a	$0,0048 \pm 0,0006$	$0,72 \pm 0,03$	$99,28 \pm 0,03$
UO ₂ - I.A.E.A.	$< 0,002$	$0,203 \pm 0,002$	$99,797 \pm 0,002$
Yellow Cake	$0,00501 \pm 0,00007$	$0,712 \pm 0,002$	$99,283 \pm 0,002$

7. BIBLIOGRAFIA

- ROBOZ, J. Introduction to Mass Spectrometry. Instrumentation and Techniques. Interscience Publishers, p. 383, (1968).
- AHEARN, A.J. Trace Analysis by Mass Spectrometry. Academic Press, p.283 (1972).
- TOLGYESSY, J.; BRAUN, T.; KYCS, M., Isotope Dilution Analysis, Pergamon Press p. 155 (1972).
- WALDRON, J.D., editor: Advances in Mass Spectrometry. Pergamon Press p. 103 (1959).
- RODDEN, C.J. Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle (Second Ed., TID-7029), p.353, (1972) (USAEC).
- BEYNON, J.H. Mass Spectrometry and its applications to organic chemistry, Elsevier Publishing Co. p. 98 (1960).
- REED, R.I., Modern Aspects of Mass Spectrometry, Plenum Press, p. 43 (1968).
- POZZI, F.; TRINCHERINI, P.R.; ANGELINI, T. Analisi isotopiche e di concentrazione di uranio come controllo corrente di processo dell'Impianto Eurex , RT/CHI (72) 9, Comitato Nazionale Energia Nucleare (1972).
- BOKELUND, H., Determination of Concentrations of uranium and plutonium by isotopic dilution mass spectrometry, Eurochemic, Mol, Belgium ETR-217 (1967).
- LACROIX, Y. Analyse chimique. Interpretation des Résultats par le calcul statistique. Mason et Cie. Editeurs. pag 27. (1962).
- BALDINI, O.; CRETELLA, R.; DAL FAVERO, J.; LUKASZEWSKI, R.; C. NOU-TARY. Estudio de los factores que influyen en la precisión del análisis isotópico de U por espectrometría de masas por termoionización. Publicación Interna PQ/Q/QA-8.1979-CNEA.
- GONZALEZ, O.; R. SERVANT. "Purificación de muestras de U para su análisis isotópico por espectrometría de masas por termoionización. Método de la 4-metil-2-pentano-na". Comunicación personal. 1979.

MUESTRA - NBS U-500

29/10/79

FIG. 1

145 mm

At. 3V

238

$$\text{Resolución} \left(\frac{M}{\Delta M} \right)_{10\% \text{ valle}} = \frac{238}{3} \times \frac{145}{25} \approx 460$$

At. 3V

235

At. 03V 234

234

25 mm

