

C. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 3	AÑO 1981

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

R. Cretella, C. Noutary y R. Servant

1. INTRODUCCION

La radiactividad y la complejidad de las soluciones que alimentan las plantas destinadas al tratamiento de combustibles nucleares irradiados limita el número de métodos para la determinación del contenido de uranio, a aquellos que puedan realizarse con manipulación a distancia, o a los que permitan trabajar con microcantidades de muestra. De esta manera, el riesgo del operador y la contaminación del instrumental resultan mínimas.

La dilución isotópica con isótopos estables o de larga vida, asociada a la espectrometría de masas, constituye una valiosa herramienta para el análisis de muestras altamente radiactivas y/o tóxicas, pues con una mínima cantidad de muestra se puede obtener información de la concentración y de las abundancias isotópicas del elemento de interés.

2. PRINCIPIO DE LA TECNICA

Esta técnica consiste en que la concentración ($C_{B,P}$) de un elemento B es 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 de solución m_T , con concentración $C_{B,T}$, pero de composición isotópica artificialmente alterada (trazador), que se halla enriquecida 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 másicas del isótopo b en el trazador, en la muestra y en la mezcla, respectivamente, y teniendo en cuenta 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 ($m_{b,T}$).

* Comisión Nacional de Energía Atómica, Dirección de Investigación y Desarrollo, Gerencia de Procesos Químicos, Departamento Química.

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

y por definición:

$$A_{b,Y} = m_{b,Y} \frac{m_P}{m_B} \text{ para } Y = P, M \text{ ó } T$$

Operando y ordenando se encuentra que:

$$C_{B,P} = C_{B,T} \frac{m_T}{m_P} \frac{(A_{b,T} - A_{b,M})}{(A_{b,M} - A_{b,P})} \quad (1)$$

3. CARACTERISTICAS

Numerosos problemas de investigación, de desarrollo o de servicios, implican la determinación exacta de un elemento químico, y aún de un isótopo en muy baja concentración. Esto requiere un método analítico, específico exacto, preciso y sensible.

La técnica de dilución isotópica por espectrometría de masas de termoionización es adecuada a tales requerimientos por su gran exactitud y sensibilidad. En ella se puede prescindir de la recuperación cuantitativa del elemento de interés, pues una vez agregado el trazador, las nuevas relaciones isotópicas establecidas permanecen inalteradas, salvo que exista alguna causa de fraccionamiento isotópico o de contaminación cruzada. Por un cálculo indirecto es posible conocer la composición isotópica de la muestra sin necesidad de analizarla. Esto sólo es factible cuando el isótopo trazador no está presente en ella.

Se alcanza un alto grado de especificidad haciendo una cuidadosa combinación del tratamiento previo de la muestra, con la elección de las condiciones instrumentales de trabajo.

Se aplica al 80% de los elementos, y ofrece una serie de ventajas que se detallan a continuación:

3.1. ALTA SENSIBILIDAD

Varia según las propiedades características del elemento en análisis, pudiéndose llegar hasta el nivel de los picogramos en algunos casos particulares.

En condiciones normales se trabaja con unos pocos microgramos de analito. Esto hace que los procedimientos de preconcentración pierdan importancia aún con muestras muy diluidas.

3.2. EXACTITUD Y PRECISION

Los casos de interferencias que pueden influir en la exactitud están provocados por la presencia de elementos isóbaros o de iones de agrupaciones atómicas de elementos más livianos cuya masa está muy próxima o coincide con la del isótopo en análisis. Los errores sistemáticos de este tipo son perfectamente controlables. Esto contribuye a alcanzar exactitudes mucho mejores que el 1%, pudiendo llegar al 0,1% en algunos casos particulares.

Los errores instrumentales pueden ser casuales o sistemáticos. Entre los primeros se encuentran principalmente la dispersión estadística propia de las pesadas y de la medición de las relaciones isotópicas. Los errores sistemáticos se producen, fundamentalmente, cuando la relación isotópica medida difiere del valor verdadero, pero se eliminan calibrando la solución del trazador y aplicando las correcciones pertinentes a la discriminación de masas.

Con el objeto de hacer mínima la desviación estándar relativa en la medición de las relaciones isotópicas, se debe procurar que el isótopo de mayor abundancia en la muestra, se encuentre en la mezcla, en similar proporción al isótopo trazador.

Optimizando las condiciones enunciadas, se logra una precisión mejor que el 0,4%

3.3. SIMPLICIDAD DEL PROCEDIMIENTO QUIMICO

Una vez efectuada la mezcla de la muestra con el trazador, se hace necesario en la mayoría de los casos, un tratamiento químico (ajuste del estado de oxidación, separación y purificación) previo al análisis por espectrometría de masas, para aislar el analito. Esta operación se ve simplificada por la prescindencia de la recuperación cuantitativa.

Se deben seleccionar cuidadosamente los reactivos, el material y el procedimiento químico, para evitar eventuales contaminaciones.

4. PRECISION DE LA TECNICA

Para estimar la influencia de los componentes del error del método, se procedió al cálculo de la precisión de una determinación aislada mediante la propagación de las varianzas, para distintas composiciones isotópicas de las muestras.

Se consideraron uranio natural y enriquecido, irradiados o no, llegándose a una compleja expresión que relaciona la varianza de la determinación, con la varianza de cada uno de los parámetros que son necesarios medir para aplicar la fórmula (1).

La expresión final del error, común a todos los casos analizados, indica que la dispersión de los valores obtenidos se hace menor cuando la relación isotópica en la mezcla, entre el isótopo trazador y el isótopo más abundante en la muestra, tiende a uno.

Además, se infiere que, cuando la abundancia del isótopo trazador en la muestra original disminuye, la precisión mejora.

Del estudio efectuado se deduce también que las componentes principales del error son:

- a) La incertidumbre en la medida de las relaciones isotópicas.
- b) La indeterminación en la concentración de uranio en la solución del trazador, razón por la cual éste se calibra por dilución isotópica frente a un patrón químico de uranio, de composición isotópica natural.

TABLA 1

MUESTRA	g U / g muestra		Exactitud %	Precisión % Estimada (Propagación de varianzas)	Precisión % Obtenida $\frac{\sqrt{\sum(X - \bar{X})^2}}{N - 1}$
	Obtenida por dilución isotópica	Valor admitido como verdadero			
Sintética	0,849	0,8475(*)	0,18	0,43	0,46
UO ₂	0,856	0,861(**)	0,58	0,23	0,35
Concentrado	0,639	0,643(**)	0,62	0,31	0,31

(*) Calculado apartir del valor certificado por NBS

(**) Obtenido por volumetría redox.

Estas conclusiones se han visto confirmadas al estudiar la consistencia de la precisión estimada para un análisis aislado, con la precisión obtenida por la evaluación estadística de un cierto número de determinaciones.

5. INSTRUMENTAL

Las mediciones de las relaciones isotópicas se llevaron a cabo en un espectrómetro de masas NUCLIDE 12-90-SU de enfoque magnético simple, con deflexión por sector de 90° y con un radio de curvatura de 30,5 cm.

La fuente de iones trabaja por termoionización con triple filamento y para la carga de cada muestra debe abrirse a la atmósfera, quedando separada del tubo analizador y del sistema de bombeo por sendas válvulas esclusas de ultravacío.

En operación, el vacío en el analizador es del orden de 3×10^{-9} Torr.

La resolución utilizada en este trabajo fue de 1/500. El colector de iones está constituido por una jaula de Faraday con fondo desplazable desde el exterior, tras el cual se halla un multiplicador electrónico de alta ganancia (hasta 10^7) como alternativa. La corriente iónica se mide en cualquiera de los casos mediante un amplificador electrométrico de lámina vibrante ya sea directamente (para la jaula de Faraday) o previamente amplificada (para el multiplicador electrónico).

La señal de salida se visualiza en un registrador potenciométrico precedido por un expansor de escala que magnifica las lecturas en un factor de 10.

6. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Las muestras analizadas fueron purificadas previamente por extracción con 4-metil-2-pentanona. Consistieron en soluciones de nitrato de uranilo con una concentración aproximada de 5 mg U. ml⁻¹ en HNO₃ 1 N.

Antes de efectuar una determinación se controla:

- Acidez de la solución a analizar.
- Transformación de la muestra en los filamentos laterales de la fuente de iones.
- Acondicionamiento de los filamentos dentro del espectrómetro.
- Tensión de alimentación del multiplicador electrónico.

7. EL TRAZADOR

El trazador utilizado fue provisto por el OAK RIDGE INTERNATIONAL LABORATORY bajo la forma de octóxido de triuranio. La abundancia isotópica másica en ²³³U, determinada en nuestro laboratorio, fue del 99,69% con una precisión del 0,05%.

8. RESULTADOS

Para efectuar una evaluación de la técnica propuesta se procedió al análisis, por dilución isotópica, de soluciones (aproximadamente de 5 mg U. ml⁻¹) de:

- Una muestra sintética.
- Dióxido de uranio de pureza nuclear.
- Concentrado de uranio argentino.

La muestra sintética se preparó tomando una cantidad conocida de una solución de nitrato de uranilo preparada a partir del patrón químico de

óxido de triuranio NBS 950a, a la que se agregó un volumen de una solución de impurezas cuyas concentraciones simulan las que provienen de la disolución de un combustible nuclear tipo RA 3 irradiado.

Este análisis permitió hacer una evaluación estadística de la exactitud del método, calculando el apartamiento relativo porcentual respecto del valor admitido como exacto, que resultó ser del 0.18%

Una muestra de UO₂ de pureza nuclear que fue enviada por el O.I.E.A. para la determinación del contenido de uranio por volumetría y la muestra de concentrado de uranio argentino, se utilizaron para comparar la precisión encontrada a partir de la propagación de varianzas con la obtenida por vía estadística, y, al mismo tiempo, se evaluó la bondad del método al aplicarlo a muestras de distinto grado de pureza original, comparando con resultados obtenidos por el método clásico de la volumetría redox como se aprecia en la tabla 1.

9. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran las cualidades de la técnica propuesta en cuanto a precisión y exactitud. Además, la simplicidad operativa permite una fácil adaptación al manipuleo remoto.

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 reducir el error del método.

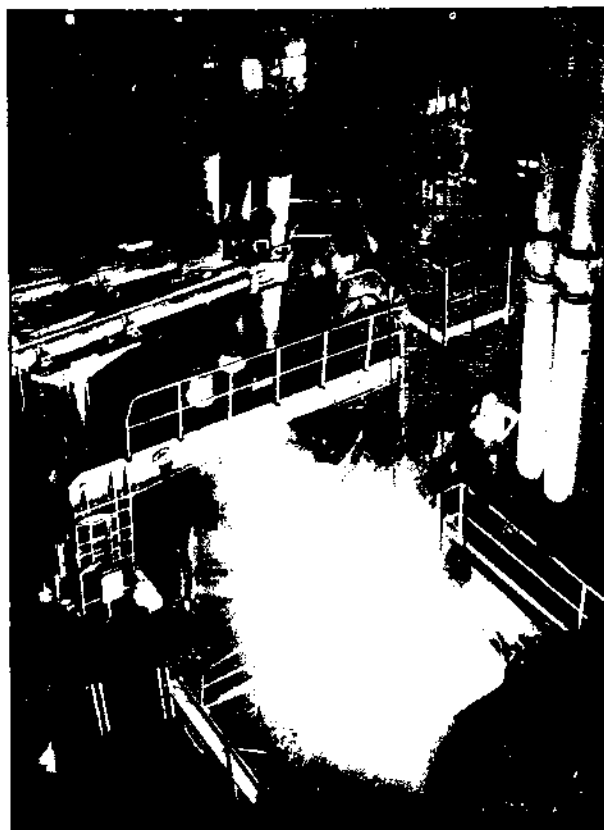
Al aplicar la expresión que posibilita la estimación de la precisión del método para un análisis aislado por propagación de varianzas, se comprueba que la principal contribución al error está dada por el que acompaña a la medida de las relaciones isotópicas. El mencionado cálculo sólo tiene en cuenta los errores instrumentales, pero no los que provienen del operador, las fluctuaciones en la masa de uranio cargada en los filamentos, etc., de modo que el valor de la precisión estimada para un análisis aislado resulta ser similar o ligeramente menor a la obtenida prácticamente por un tratamiento estadístico de varias determinaciones.

Asimismo esta concordancia indica que los errores fortuitos, omitidos en el tratamiento, son de poca importancia y que es posible efectuar una estimación del error cometido por propagación de varianzas.

La exactitud alcanzada en las muestras indica, mediante la prueba de t, que no se producen errores sistemáticos considerables por el empleo de esta técnica, al 95% de confianza.

La precisión lograda con las muestras (mejor que el 0.5%) revela además que el método de purificación no introduce diferencias significativas en la precisión de los resultados.

SERVICIO I.A. 50



**HORNOS DE ARCO
MINI - ACERIAS
HORNOS ELECTRICOS DE
REDUCCION PARA
FERROALEACIONES
FUNDICIONES COMPLETAS
INGENIERIA**

**UTILICE NUESTRA EXPERIENCIA
RECOGIDA EN
CINCO CONTINENTES**



**METALLURGICAL ENGINEERING Co.
H - 1553 Budapest, POB. 23.
Tel.: 112-274, Telex: 22-5920
HUNGRIA**

SERVICIO I.A. 51