

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1986

**ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE URANIO GRADO NUCLEAR POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA**

D.A. BATISTONI, L.H. ERLIJMAN y A.L. PAZOS<sup>1</sup>

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires  
Argentina

**SUMMARY:** *The application of atomic absorption spectrometry for the determination of five trace impurities in nuclear grade uranium oxides is described. The elements were separated from the uranium matrix by extraction chromatography and determined in 5.5 M nitric acid by electrothermal atomization using pyrolytic graphite coated tubes. Two elements, cadmium and chromium, with different volatility characteristics were employed to investigate the operating conditions. Drying and ashing conditions were studied for both elements. Ramp and constant potential (step) heating modes have also been studied and compared. Good reproducibility and a longer life of graphite tubes were obtained with ramp atomization. Detection limits (in micrograms per gram of uranium) were: Cd 0,01; Cr 0,1; Cu 0,4; Mn 0,04 and Ni 0,2.*

**RESUMEN:** *Se describe la aplicación de la espectrometría de absorción atómica a la determinación de cinco impurezas en óxidos de uranio de calidad nuclear. Los elementos se separaron de la matriz uranífera por cromatografía de extracción y se determinaron en medio de ácido nítrico 5,5 M por atomización electrotérmica en tubos con recubrimiento de grafito pirrolítico. Para investigar en detalle las condiciones de operación se utilizaron dos elementos, cadmio y cromo, con diferentes características de volatilidad. En ambos casos se estudiaron las condiciones de secado y calcinación y se compararon los modos de atomización empleando calentamiento a potencial constante o con rampa de potencial. El segundo de los modos mencionados permitió alcanzar buena reproducibilidad y una mayor vida útil de los tubos de grafito, obteniéndose los siguientes límites de detección (en microgramos por gramo de uranio): Cd 0,01; Cr 0,1; Cu 0,4; Mn 0,04 y Ni 0,2.*

(1) Dirección actual: Laboratorio Químico, Proyecto FAE, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Ezeiza.

## INTRODUCCION

El control analítico de la mayor parte de las impurezas presentes en el dióxido de uranio destinado a la fabricación de elementos combustibles para centrales nucleares, se realiza usualmente por espectroscopía de emisión atómica en arco de corriente continua, mediante la técnica de destilación con portador (1,2). En particular cuando la determinación se efectúa por espectrometría de lectura directa, debe contarse con patrones para la calibración instrumental y además, con muestras de referencia (patrones secundarios) de composición conocida con características físicas similares a las de los materiales que se requiere controlar, con el objeto de verificar la estabilidad de dicha calibración y evitar la incidencia de errores determinados en la exactitud de los resultados. Por consiguiente resulta de gran interés desarrollar procedimientos alternativos independientes para evaluar la presencia de microcantidades de impurezas en óxidos de uranio.

En la literatura han sido descriptas numerosas aplicaciones de la atomización electrotrémica a la determinación directa de impurezas en matrices uraníferas por espectrometría de absorción atómica (3-8). Aunque los límites de detección resultan adecuados para materiales de pureza nuclear, en general los procedimientos están sujetos a la influencia de la matriz uranífera, con el inconveniente adicional de requerir recintos estancos y un control cuidadoso de la contaminación ambiental generada por la vaporización de material radiactivo.

La separación química de las impurezas previa a la atomización electrotrémica ha sido utilizada por Gerardi y Pelliccia (9), quienes mencionan la aplicación de la cromatografía de extracción en el caso de soluciones de procesamiento nuclear que contenían uranio, torio y productos de fisión. También Bangia y colaboradores (10) han empleado extracción por solventes (di-n-octil sulfóxido/xileno) para la determinación de cadmio, cobalto, cobre y níquel en uranio de alta pureza.

En este trabajo se describe la determinación de cadmio, cromo, cobre, manganeso y níquel en óxidos de uranio ( $UO_2$  y  $U_3O_8$ ). Los elementos se separan de la matriz uranífera mediante cromatografía de extracción (sistema politrifluoromonocloroetileno/fosfato de tri-n-butilo/ácido nítrico) (11) y se determinan en la fase nítrica por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis. El ácido nítrico concentrado, calidad "grado electrónico" se empleó sin destilación previa. Como diluyente se utilizó agua doblemente destilada (la segunda etapa sobre cuarzo) y en algunos casos, sometida a una tercera etapa de destilación sobre Teflon.

Las soluciones patrón se prepararon en medio  $HNO_3$  5,5 M inmediatamente antes de su empleo por diluciones sucesivas a partir de soluciones de concentración  $1000 \mu g ml^{-1}$ . Estas se obtuvieron a partir del metal puro (Cd) o a partir de soluciones Titrisol Merck (Cu, Cr, Ni, Mn).

El politrifluoromonocloroetileno (Kel-F) en polvo (mallas 20-70) utilizado como soporte cromatográfico para el fosfato de tri-n-butilo (TBP), se obtuvo de 3MCo, Minnesota, E.E.U.U.

La metodología general seguida para la separación de impurezas ha sido descripta en trabajos anteriores (12, 13). Se emplearon dos tamaños de columnas. Para muestras equivalentes a un máximo de 0,25 g de uranio, las dimensiones de la columna fueron: diámetro interno, 1 cm; longitud de lecho, 12 cm. El volumen para elución de impurezas fue de 25 ml. En el caso de tamaños de muestras mayores (hasta 4 g de uranio) la columna fue de 1,7 cm de diámetro interno, con un lecho de 23 cm y un volumen de elución de 100 ml.

Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Varian modelo AA-5 provisto de atomizador de tubo de grafito con fuente de potencia Varian CRA-63 y cabezal CRA-90. Las lámparas de cátodo hueco Varian o Jarrel-Ash fueron de un solo elemento. Las mediciones de absorbancia pico, en condiciones de mínima amortiguación de la señal, se efectuaron con un registrador potenciométrico Acromat, con tiempo de respuesta (deflexión a plena escala) de 0,5 s. Para reducir los efectos de la incandescencia del atomizador sobre la señal registrada se redujo la altura de la ranura de entrada del monocromador a 4 mm. Para verificar la presencia de absorción no específica se utilizó una lámpara de cátodo hueco con hidrógeno como gas de relleno. Cuando la intensidad de emisión de ésta resultó insuficiente, se emplearon con el mismo propósito líneas no absorbibles, emitidas por las lámparas de los elementos estudiados.

Se utilizaron tubos con recubrimiento de grafito pirolítico (Ringsdorff RWO 278). Se mantuvo un flujo constante de  $N_2$  de  $4 l \cdot min^{-1}$  en todas las determinaciones. El flujo de gas no resultó crítico para los elementos estudiados. Se inyectaron volúmenes de  $5 \mu l$  de solución, medidos con micropipetas Eppendorff. Para obtener resultados reproducibles fue necesario regular cuidadosamente el caudal del agua de enfriamiento del cabezal atomizador.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Selección de las condiciones de operación

La fuente de potencia del sistema atomizador empleado, además de contar con etapas programables de secado y calcinación, permite el empleo de dos modos de atomización. En el primero, (modo 1), se aplica en forma instantánea entre los terminales del atomizador un potencial constante durante un tiempo definido. La temperatura del tubo de grafito asciende hasta alcanzar un valor determinado, entre otros factores, por el potencial aplicado y la duración de la etapa.

En el modo de atomización en rampa (modo 2) en cambio, se aplica al atomizador un potencial creciente hasta alcanzar un valor de corte prefijado. De esta manera se obtienen, para una velocidad de rampa constante, diferentes temperaturas y duraciones de la etapa variando el potencial de corte. A su vez resulta posible variar la pendiente de la rampa de potencial. Una calibración del indicador correspondiente de la fuente de potencia mostró que es posible trabajar con valores de ese parámetro comprendidos entre  $0,5$  y  $1,6 V \cdot s^{-1}$ . Ensayos preliminares mostraron que en estas condiciones, para los elementos estudiados, la reproducibilidad es comparable, y en muchos casos superior, a la obtenida mediante el modo 1.

El modo de operación empleado afecta además el tiempo de vida útil de los tubos de grafito. La elevada acidez nítrica de las soluciones inyectadas combinada con la aplicación instantánea de potencial desgasta rápidamente las celdas y sus contactos, disminuyendo en algunos casos su duración a unos 30 ciclos. Con calentamiento en rampa, en cambio, se ven sometidos a condiciones más suaves, lo que extiende su vida útil, que puede alcanzar el orden de 100 ciclos.

Para establecer la metodología a seguir respecto de las condiciones de generación del vapor atómico, que consiste en seleccionar los tiempos y potenciales (temperaturas) correspondientes a las etapas de secado, calcinación y atomización, se estudiaron detalladamente dos elementos, cadmio y cromo, con características de volatilización diferentes y extremas.

El potencial y tiempo para la etapa de secado se fijaron como los mínimos necesarios para la evaporación completa del solvente de la solución nítrica inyectada.

El tiempo de calcinación se fijó en 20 s para asegurar la eliminación de restos de materia orgánica (TBP) que pudieran haber sido arrastrados por la fase móvil durante la elu-

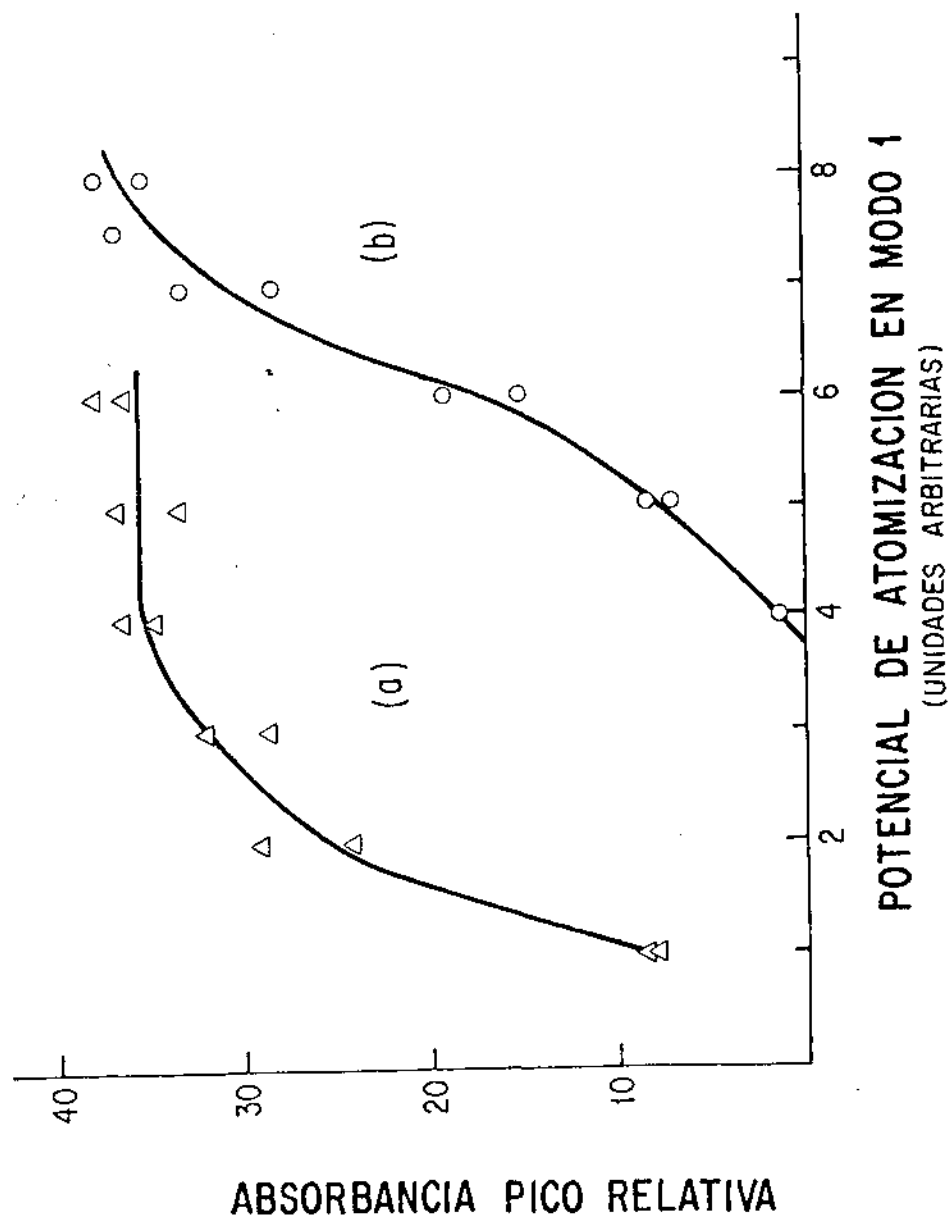


Figura 1: Curvas de atomización en modo 1 (ver texto) para: (a) Cd  $5 \text{ ng.ml}^{-1}$ , tiempo 2 s; (b) Cr  $30 \text{ ng.ml}^{-1}$ , tiempo: 3 s.

ción de las impurezas. El potencial aplicado se estableció de la manera usual, es decir observando el pico de atomización (en condiciones de máxima sensibilidad) para valores crecientes del potencial de calcinación.

Las curvas de atomización se obtuvieron manteniendo constantes las condiciones de secado y calcinación establecidas previamente y variando las condiciones de la etapa de atomización. Estas últimas corresponden a tiempo y potencial aplicado (en el modo 1) o velocidad de rampa y potencial de corte (en el modo 2).

En la Figura 1 se muestran las curvas de atomización para ambos elementos en el primero de los modos mencionados. Se ha representado la absorbancia pico en función del potencial de atomización en unidades arbitrarias, correspondientes a posiciones del control de la fuente de potencial. Se observa que el cromo requiere condiciones de atomización más energéticas y que para este elemento la absorbancia no se estabiliza aún para valores elevados del potencial aplicado.

Estos resultados pueden explicarse cualitativamente teniendo en cuenta las temperaturas que es posible alcanzar con la fuente de potencial utilizada. Mediante un pirómetro óptico se midió la temperatura de la pared externa del tubo de grafito en función de la posición del control de potencial de la fuente en el modo 1. El tiempo de atomización fue de 5 s. Para el cadmio la temperatura medida que corresponde a un valor de absorbancia constante (posición 4 en abscisas de la Figura 1) resultó de aproximadamente  $1300^{\circ}\text{C}$ . Este valor es superior al recomendado generalmente en la literatura ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) para la atomización del cadmio (14). En el caso del cromo la temperatura que corresponde a la posición 8 de potencial, la más alta ensayada, es aproximadamente  $2300^{\circ}\text{C}$ ; esta podría ser la causa de no haberse alcanzado un valor constante de absorbancia, ya que la temperatura de atomización recomendada es de  $2600^{\circ}\text{C}$  (14).

Las curvas de calcinación y atomización, esta última en el modo 2, para cadmio en medio nítrico se muestran en la Figura 2. De la primera de las curvas (a) resulta que el potencial óptimo de calcinación corresponde a la posición 4,5. La temperatura estimada es del orden de  $200^{\circ}\text{C}$ . De esta manera se minimizan las pérdidas de cadmio por volatilización durante esta etapa.

La curva de atomización se obtuvo variando el potencial de corte para una rampa de potencial de  $1,1 \text{ V.s}^{-1}$ . El potencial de corte óptimo en esas condiciones corresponde a la posición 6. Manteniendo entonces este valor constante, se midió la absorbancia pico para diferentes rampas de potencial entre  $0,5$  y  $1,5 \text{ V.s}^{-1}$ . El gráfico correspondiente (Figura 3) muestra que la absorbancia se estabiliza por encima de  $1,1 \text{ V.s}^{-1}$ , por lo que este valor fue seleccionado para las determinaciones analíticas. Los resultados obtenidos en experiencias similares para cromo se muestran en la Figura 4. La curva de calcinación aparece desplazada hacia potenciales mayores debido a la menor volatilidad del cromo. Como valor óptimo se consideró la posición 6. Para la etapa de atomización se han representado las curvas correspondientes a dos valores de rampas de potencial:  $0,9$  y  $1,3 \text{ V.s}^{-1}$ . La segunda condición requiere un valor de potencial de corte más elevado para alcanzar un valor de absorbancia solo ligeramente superior.

En general se observó, con un alto potencial de corte, una mayor influencia del ruido de señal originado en la incandescencia del atomizador, que a la longitud de onda del cromo comienza a ser importante (15). Además la duración del tubo de grafito es menor. Por consiguiente se consideró aceptable un potencial de corte correspondiente a la posición 7,5, con una rampa de  $0,9 \text{ V.s}^{-1}$ .

Para verificar el grado de variación de la sensibilidad al utilizar el calentamiento en rampa respecto del modo 1, se obtuvieron curvas de calibración analítica para cadmio entre  $0$  y  $20 \text{ ng.ml}^{-1}$  y para cromo entre  $0$  y  $50 \text{ ng.ml}^{-1}$ , en los dos modos de atomización. La sensibilidad para cadmio en el modo 1 resultó ligeramente (20%) superior, lo

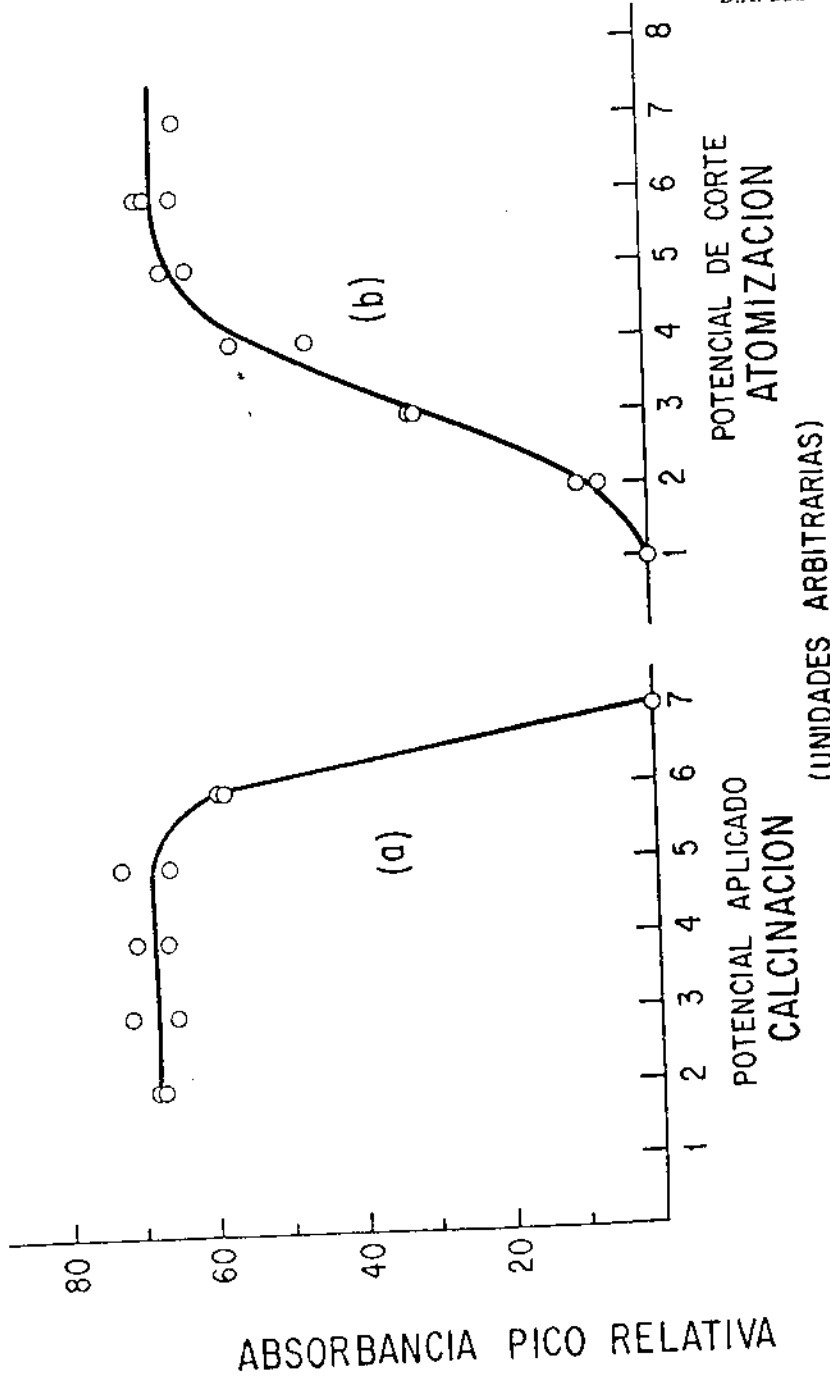


Figura 2: Curvas de: (a) calcinación, tiempo 20 s; (b) atomización en modo 2; rampa de potencial 1,1 V.s<sup>-1</sup>, Cd 5 ng.ml<sup>-1</sup> en medio HNO<sub>3</sub> 5,5 M.

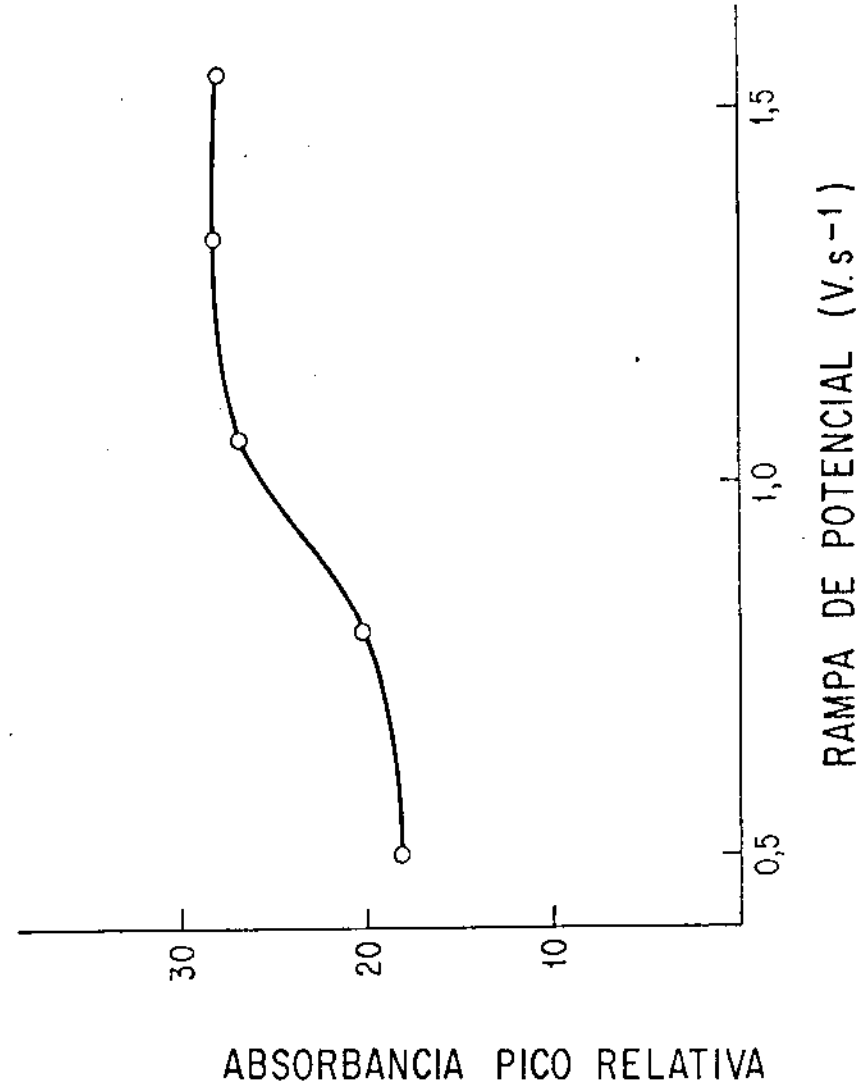


Figura 3: Variación de la absorbancia pico en función de la rampa de potencial. Potencial de corte 6 V. Cd 5 ng.ml<sup>-1</sup> en medio HNO<sub>3</sub> 5,5 M.

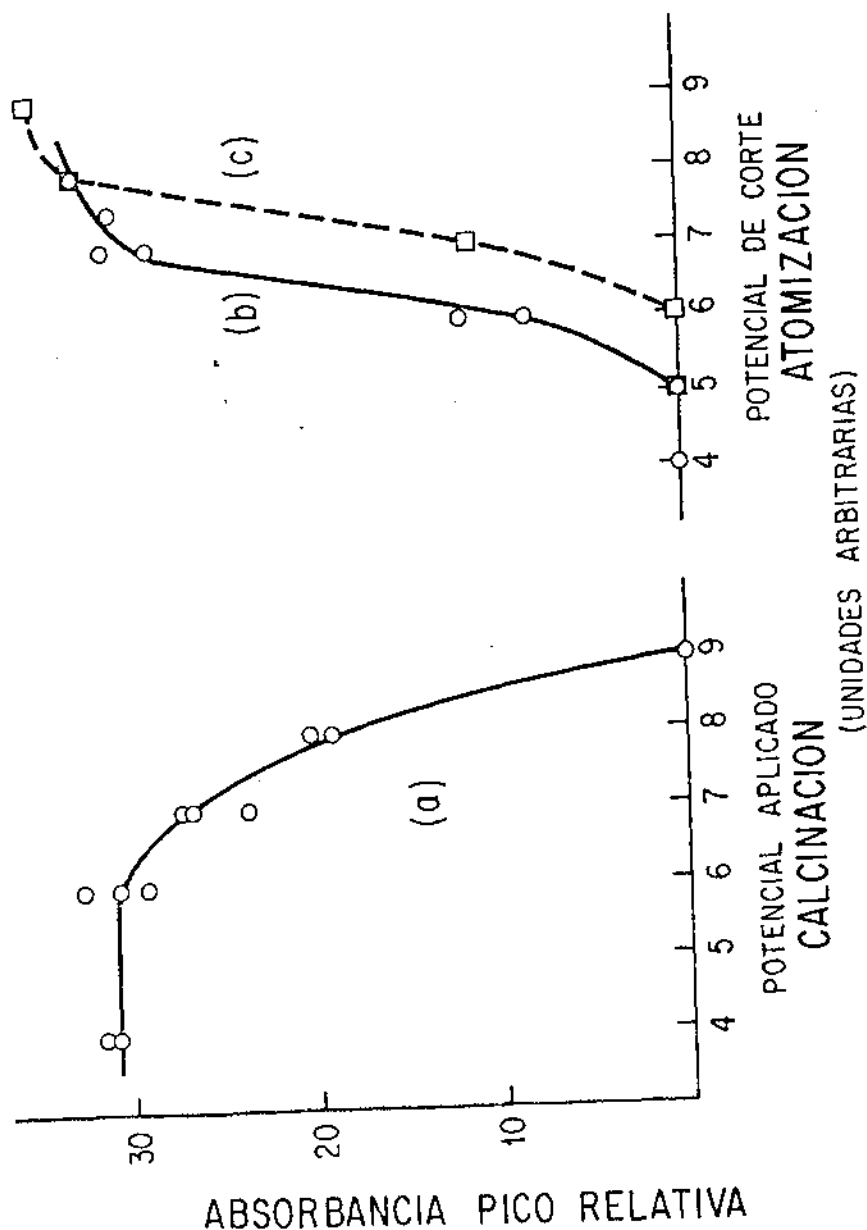


Figura 4: Curvas de: (a) calcinación, tiempo 20 s; (b) atomización en modo 2; rampa de potencial  $0,9 \text{ V.s}^{-1}$ ; (c) idem (b); rampa de potencial  $1,3 \text{ V.s}^{-1}$ . Cr  $30 \text{ ng.ml}^{-1}$  en medio  $\text{HNO}_3$  5,5 M.

que se vio compensado por un mayor apartamiento de la linealidad de la curva. En el caso del cromo no se observó una disminución significativa de la sensibilidad.

Una metodología análoga se aplicó a los demás analitos considerados. La presencia de absorción no específica a la longitud de onda correspondiente a las de las líneas analíticas, o en regiones cercanas a estas, resultó en todos los casos despreciable, lo que debe atribuirse a la relativa simplicidad de la matriz estudiada, básicamente ácido nítrico 5,5 M. Las condiciones de operación finalmente seleccionadas se indican en la Tabla I.

Tabla I  
Condiciones de operación (a)

Elemento	Línea analítica (nm)	Calcinación (b) (posición control potencial)	Atomización	
			Posición control potencial de corte	Rampa ( $\text{V.s}^{-1}$ )
Cd	228,8	4,5	6	1,1
Cr	357,9	6	7,5	0,9
Cu	324,7	6,5	7,5	0,8
Mn	279,5	6,5	7	0,8
Ni	232,0	6,5	8	0,8

(a) Etapa de secado: posición 6; tiempo: 60 s. (b) Tiempo de calcinación: 20 s.

Para las concentraciones de los elementos estudiados presentes en muestras reales (inferiores a  $100 \mu\text{g}$  de cada elemento por gramo de uranio) no se observaron efectos interelementos significativos. Esto se comprobó además efectuando las determinaciones sobre muestras idénticas, empleando en paralelo para la calibración el método de la curva analítica y el del agregado patrón múltiple de analito. Los valores de concentración obtenidos fueron coincidentes dentro del error experimental. La ausencia de efectos interelementos ha sido atribuida (16) a la presencia de ácido nítrico en las soluciones atomizadas en tubo de grafito.

#### Precisión y límites de detección

La inexistencia de efectos interelementos pronunciados entre los elementos estudiados, permitió para la calibración el empleo de soluciones patrón múltiples que contenían la totalidad de los analitos en medio de ácido nítrico 5,5 M.

Los límites de detección (Tabla II) se estimaron suponiendo las determinaciones efectuadas sobre muestras equivalentes a 4 g de uranio en un volumen final de 100 ml, previa separación del macrocomponente. La concentración mínima detectable se definió como la que produce una lectura de absorbancia promedio igual a 3 veces la desviación estándar de la absorbancia para una solución nítrica cuya concentración es cercana a la del blanco de reactivos. Los límites obtenidos son significativamente inferiores a las especificaciones normales para materiales nucleares.

Tabla II  
Límites de detección ( $\mu\text{g/gU}$ )

Cd	Cr	Cu	Mn	Ni
0,01	0,1	0,4	0,04	0,2

Como es usual en atomización electrotrémica la precisión relativa en la medición de absorbancias pico para inyecciones replicadas depende en gran medida del grado de reproducibilidad con que puede introducirse la muestra en el atomizador. También influyen las condiciones físicas del tubo de grafito, que sufre variaciones determinadas por el uso. Para concentraciones del orden de 10 a 20 veces la concentración mínima detectable, las desviaciones estándar relativas para la absorbancia pico oscilaron entre 3 y 7%.

Una estimación de la precisión para el procedimiento completo se obtuvo a partir de 5 determinaciones replicadas sobre una muestra sintética de  $U_3O_8$ , preparada por agregado de los elementos estudiados a un material de alta pureza, seguido de calcinación y homogeneizado por molienda y tamizado. La separación cromatográfica se efectuó sobre muestras equivalentes a 0,2 g de uranio. Los resultados se muestran en la Tabla III, en la que se incluyen las desviaciones estándar relativas y el intervalo de confianza para el valor medio (nivel de probabilidad 95%).

#### Aplicación a muestras de $U_3O_8$

El método se aplicó a muestras de  $U_3O_8$  de composición conocida, suministradas por el CEA, Francia, de las que se disponía de los valores de concentración (en un caso certificados) para algunos de los elementos estudiados. Los resultados se muestran en la Tabla IV, donde los límites de confianza indicados son originados por la variabilidad en la calibración, ya que han sido calculados a partir de las hipérbolas de confianza correspondientes a las curvas de calibración analítica. Con excepción de una diferencia no explicada para la concentración de níquel en la primera de las muestras, se observa en general una concordancia aceptable entre los valores nominales o certificados y los obtenidos.

Tabla III  
Precisión para el procedimiento completo

Elemento	Concentración media ( $\mu\text{g/gU}$ )	Desviación estándar relativa (%)	Intervalo de confianza (a) ( $\mu\text{g/gU}$ )
Cd	1,9	4,8	1,8 - 2,0
Cr	32	13,0	27 - 37
Cu	15	8,9	13 - 17
Mn	24	12,5	20 - 28
Ni	24	5,0	22 - 26

(a) Calculado como  $X \pm ts/\sqrt{n}$ ;  $n = 5$ ; probabilidad = 95%.

Tabla IV  
Análisis de  $U_3O_8$

Elemento	Concentración (microgramos por gramo de uranio)					
	CEA-1		CEA-2		CEA-Mickey (a)	
	Informado	Obtenido	Informado	Obtenido	Informado	Obtenido
Cr	6	$4,7 \pm 0,6$	3	$3,3 \pm 0,6$	3	$4,5 \pm 0,3$
Cu	5	$4,3 \pm 0,5$	1,5	$1,3 \pm 0,5$	4	$4,3 \pm 0,5$
Mn	5	$4,0 \pm 0,4$	2,5	$2,2 \pm 0,4$	18	$15 \pm 1$
Ni	18	$10 \pm 1$	8	$6 \pm 1$	13	$13 \pm 1$

(a) Valores certificados.

#### BIBLIOGRAFIA

1. C.J. Rodden, ed., *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*, (New Brunswick Laboratory, 1964).
2. U.S.A.E.C. Report TID-4500 (36ª edición), National Lead Company of Ohio. Dic. 1964.
3. B.M. Patel, P.M. Bhatt, N. Gupta, M.M.Pawar y B.D. Joshi, *Anal. Chim. Acta*, 104, 113 (1979).
4. B.M. Patel, N.Goyal, P. Purohit, A.R. Dhobale y B.D. Joshi, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 315, 42 (1983).
5. A.G. Page, S.V. Godbole, M.J. Kulkarni, N.K. Porwal, S.S. Shelar y B.D. Joshi, *Talanta* 30, 783 (1983).
6. B.M. Patel, N. Gupta, P. Purohit y B.D. Joshi, *Anal. Chim. Acta*, 118, 163 (1980).
7. A.G. Page, S.V. Godbole, S.B. Deshkar y B.D. Joshi, *Anal. Lett.* A11, 619 (1978).
8. C. Bagliano, F. Benischek y I. Huber, *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 45 (1975).
9. M. Gerardi y G.A. Pellicia, *CNEN-RT/CHI* (81) 8 (1981).
10. T.R. Bangia, K.N.K. Kartha, M. Varghese, B.A. Dhawale y B.D. Joshi, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 310, 410 (1982).
11. T.J. Hayes y A.G. Hamlin, *Analyst*, 87, 770 (1962).
12. D.A. Batistoni, Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, Argentina (1975).
13. D.A. Batistoni y P.N. Smichowski, *Appl. Spectrosc.*, 39, 222 (1985).
14. P.J. Whiteside y B.A. Milner, *Atomic Absorption Data Book*, publicado por Pye Unicam Ltd. (4ª edición) mayo 1981.
15. C.W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*, The Chemical Society, Londres, 1977; pág. 49.
16. B. Lendermann y D. Hundeshagen, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 310, 415 (1982).

Recibido: Marzo de 1985.

Aceptado: Junio de 1985.