

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

R. Cretella, J. Dal Fávero, C. Noutary y R. Servant

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 U, a aquellos que permiten trabajar con micromuestras. De esta manera el riesgo del operador y la contaminación del instrumental resultan mínimas.

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 medición 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. PRINCIPIO DE LA TECNICA

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 de solución m_T del mismo elemento, en concentración $C_{B,T}$, pero con una composición isotópica artificialmente alterada (trazador) de modo que se halla enriquecida en un isótopo b, ausente o poco abundante en la muestra original.

Denominando Ab,T ; Ab,P ; y Ab,m a las abundancias isotópicas másicas del isótopo b en el trazador, en la muestra y en la mezcla respectivamente, se tiene:

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

3. CARACTERISTICAS

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

La técnica de dilución isotópica por espectrometría de masas de termoionización es adecuada a tales requerimientos por su gran exactitud y sensibilidad.

Esta técnica es específica pues 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.

3.1. 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 diluídas. Además una vez efectuada la mezcla con el trazador, se puede prescindir de la recuperación cuantitativa del elemento de interés en la muestra, pues las nuevas relaciones isotópicas establecidas permanecen inalteradas salvo que exista una causa de fraccionamiento isotópico.

3.2. Exactitud y precisión

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

Los errores instrumentales pueden ser casuales o sistemáticos. Entre los primeros se encuentran la pesada de las muestras y sus alícuotas, la pesada de la solución del trazador y las medidas de las relaciones isotópicas. Los errores sistemáticos se producen principalmente, cuando la relación isotópica medida difiere del valor verdadero, pero se eliminan calibrando la solución del trazador e introduciendo el factor de 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 similar proporción al más abundante en el trazador.

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

3.3. 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, no tiene por qué ser cuantitativa.

Las limitaciones principales están impuestas por eventuales contaminaciones 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.

4. PRECISION DE LA TECNICA

A los efectos de confirmar lo mencionado acerca de la precisión y teniendo en cuenta las componentes de error citadas, 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, uranio enriquecido, irradiados o no irradiados. Se encuentra una compleja expresión que relaciona la varianza de la determinación con la varianza de cada uno de los parámetros que fueron necesarios medir para aplicar la fórmula (1).

Para el caso de uranio natural se llega a una ecuación más sencilla.

Un término de la expresión final, común a todos los casos analizados, es el correspondiente a la dependencia de la varianza del análisis con la composición isotópica de la mezcla. Este término se minimiza cuando la relación isotópica entre el isótopo trazador y el isótopo más abundante en la muestra es cercano a la unidad.

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

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

- a) La incertidumbre en la medida de las relaciones isotópicas en la mezcla.
- b) La indeterminación en la concentración de uranio en la solución del trazador. Este debe ser calibrado por dilución isotópica frente a un patrón químico de uranio, de composición isotópica natural.

Estas conclusiones se han visto ampliamente confirmadas al comparar la precisión estimada para un análisis aislado con la obtenida por la evaluación puramente estadística de los resultados experimentales.

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 es abierta a la atmósfera, quedando separada del tubo analizador y del sistema de bombeo por sendas válvulas exclusas de ultravacío.

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

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 107) 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 la lectura en un factor de 10.

6. PRELIMINARES AL ANALISIS

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. en HNO_3 1 N.

Antes de efectuar el análisis se controla:

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

7. EL TRAZADOR

El trazador utilizado fué provisto por el OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY bajo la forma de octóxido de triuranio con una abundancia isotópica másica de U-233 del 99,69% determinada en nuestro laboratorio 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) de:

- a) Una muestra sintética.
- b) Dióxido de uranio de pureza nuclear.
- c) Concentrado de uranio argentino.

La muestra sintética se preparó tomando una cierta cantidad conocida de una solución de nitrato de uranilo preparada a partir del patrón químico de octóxido 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 RA3 irradiado.

Este análisis permitió hacer una evaluación estadística de la exactitud del método, calculando el apartamiento relativo porcentual respecto del valor admitido como exacto, resultando ser del 0,12%.

La muestra de UO_2 de pureza nuclear que fue enviada por la OIEA 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.

Al mismo tiempo se evaluó la bondad del método aplicándolo a muestras de distinto grado de pureza original.

Los resultados finales obtenidos se vuelcan 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, 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 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. El mencionado cálculo sólo tiene en cuenta los errores instrumentales aleatorios y sistemáticos, pero no los que provienen del operador, las fluctuaciones en la masa de uranio cargada en los filamentos, alteraciones en las condiciones instrumentales, etc., de modo que el valor de la precisión estimada resulta ser del orden ó ligeramente menor a la obtenida prácticamente por un tratamiento puramente estadístico.

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 empleando el camino propuesto.

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

La precisión lograda con las muestras (mejor que el 0,5%) revelan además que el método de purificación no introduce diferencias significativas en la precisión de los resultados. Es posible también por un cálculo indirecto conocer la composición isotópica de la muestra a partir de la composición isotópica de la mezcla, sin un análisis adicional.

MUESTRA	g U / g muestra		Exactitud %	Precisión % Estimada	Precisión % Obtenida
	Obtenida por dilución isotópica	Valor admitido como verdadero			
Sintética	0,849	0,8475 (*)	0,12	0,43	0,46
UO ₂	0,856	0,861 (**)	0,61	0,23	0,35
Concentrado	0,639	0,643 (**)	0,63	0,31	0,31

(*) Calculado a partir del valor certificado por NBS.

(**) Obtenido per volumetría redox.

Tabla 1