

CNEA 392

**Determinación Directa por
Absorción Atómica de Calcio,
Cobalto y Cinc en Oxido de
Uranio de Pureza Nuclear**

**Oswaldo O. Guido
Carlos Amaya**

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1975

Ordo, O.O.

Determinación directa por absorción atómica de calcio, cobalto y cinc en óxido de uranio de pureza nuclear. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1973.

18 p., tabl., diagr. 27,5 cm. (CNEA-392).

Combustibles nucleares - Analisis; Análisis de trazas.
Amaya, C.B.

621.039.54.543

543.064

CNEA 392

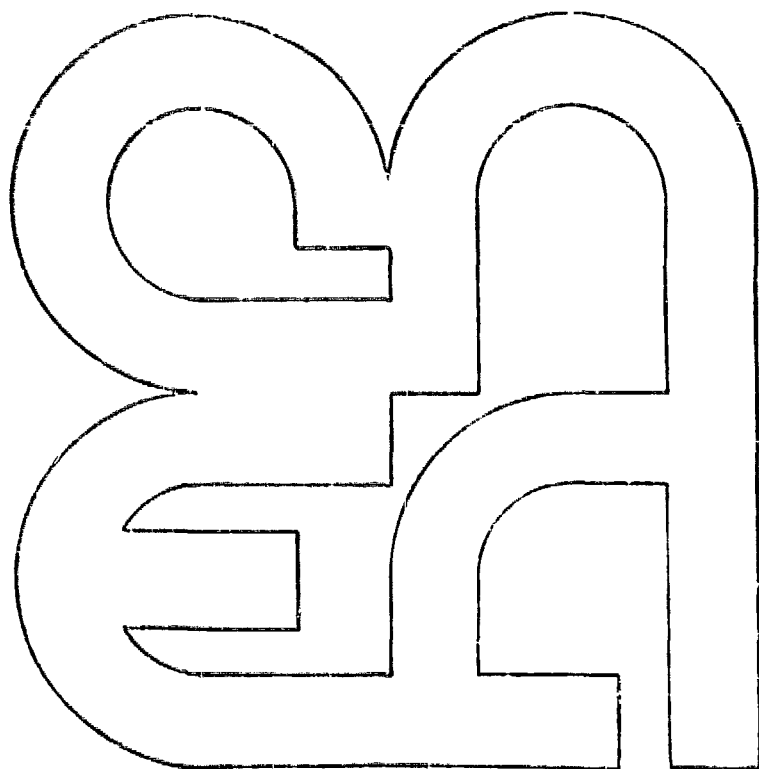
Determinación Directa por Absorción Atómica de Calcio, Cobalto y Cinc en Oxido de Uranio de Pureza Nuclear

Oswaldo O Guido
Carlos Amaya

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1975



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B:1

CHEMICAL ANALYSIS

ABSORPTION

URANIUM OXIDES

IMPURITIES

CALCIUM

COBALT

ZINC

TRACE AMOUNTS

ABSORPTION SPECTROSCOPY

**DETERMINACION DIRECTA POR ABSORCION ATOMICA DE CALCIO,
COBALTO Y CINCO EN OXIDO DE URANIO DE PUREZA NUCLEAR**

Oswaldo O. Guindo y Carlos Amaya

RESUMEN

Se estudiaron los efectos de la composición de la flama (combustible: C_2H_2 , comburente: aire o N_2O) y de la posición del quemador sobre la absorción de los tres analitos en un medio nítrico, en presencia y ausencia de uranio.

Para calcio fue necesario usar N_2O , mientras que para cinc y cobalto resultó más adecuado el empleo de aire.

Se adoptó el procedimiento de adiciones standards para la determinación cuantitativa.

La absorción a las longitudes de onda de análisis, no correspondiente a los elementos estudiados, se determinó por comparación entre el método desarrollado y otro indirecto por extracción con TBP, expresando los resultados como concentraciones equivalentes.

Se evaluaron estadísticamente los intervalos de confianza de los resultados analíticos mediante un esquema de cálculo adaptado al método propuesto.

La ponderación anterior también permitió estimar los límites de detección (calcio: 5 ppm, cobalto: 3 ppm, cinc: 2 ppm).

SUMMARY

Direct determination by atomic absorption of calcium, cobalt and zinc in nuclear grade uranium oxide.

A study has been made of the effect of flame composition (fuel: C_2H_2 , comburent: air or N_2O) and location of the burner on the three analytes in a nitric medium, in presence and in absence of uranium.

For calcium it was necessary to use N_2O , while for zinc and cobalt the use of air was found more adequate.

The standard additions method for the quantitative determination was adopted.

The absorption at the analytical wavelength not corresponding to the elements studied was determined by comparison between this method and another indirect one, using extraction with TBP, and the results were expressed as equivalent concentrations.

Confidence intervals of the analytical results were evaluated statistically using a scheme of calculation adapted to the proposed method. This evaluation allowed an estimation of the detection limits (calcium: 5 ppm, cobalt: 3 ppm, zinc: 2 ppm).

INTRODUCCION

Durante el ciclo de combustibles nucleares es necesario determinar, en uranio o sus compuestos, diversos elementos presentes como impurezas en el nivel de ppm.

La mayor parte de los análisis se realizan por espectroscopia de emisión o espectrofotometría de absorción en el U.V. o V.

En los últimos años la aplicación de los métodos por absorción atómica complementó el espectro de técnicas disponibles para tal fin.

Ante la necesidad de tener que determinar calcio, cobalto y zinc por debajo de los límites de determinación obtenibles por espectrografía en condiciones convencionales, se optó por ensayar un método por A.A., ya que el mejoramiento de aquellas requeriría un gran esfuerzo y difícilmente podría asegurarse una razonable reproducibilidad de los datos.

Para el análisis de uranio se han utilizado métodos de A.A. directos (1), (2) y otros que han incluido un proceso previo de separación de las impurezas del uranio (3), (4), (5), (6) y (7).

Cuando se utiliza un método directo, a las ventajas clásicas de la A.A., bajo límite de detección y pocas interferencias, se pueden agregar la rapidez

del procedimiento y la disminución del número de operaciones capaces de producir contaminación y/o pérdidas.

Los inconvenientes más importantes de esta técnica son cuatro, de acuerdo con Walker y Vito (3): 1) absorción del uranio en la longitud de onda usada para la determinación de varios elementos, cuando su concentración en la solución es mayor de 1 mg/ml; 2) disminución de la velocidad de aspiración con el aumento de la concentración de uranio; 3) supresión de la absorción de algunos elementos por efecto del uranio; 4) posibles problemas de contaminación radiactiva por la aspiración directa de soluciones de uranio, en particular aquellas altamente concentradas en ^{235}U .

Para detectar el inconveniente 1) y evaluarlo cuantitativamente se compararon los resultados del método directo con los obtenidos por un método indirecto, de extracción con TBP (3). La incidencia de 2) se subsanó con un control normal en la preparación de las soluciones de uranio, de manera tal que se asegure la constancia de la concentración de este en todas las experiencias; el punto 3) fue el motivo principal de los ensayos realizados, con los cuales se trató de optimizar las condiciones en la absorción, estudiando para ello los efectos de la composición de la llama y de la posición del quemador; el inconveniente 4) no se consideró por no contener ^{235}U el material a ensayar.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipos

Espectrofotómetro de absorción atómica, Hitachi modelo 207, (monocromador a red Czerny-Turner, dispersión: $16^\circ\text{A}/\text{mm}$, blaze: 2000 Å) equipado con quemadores de flujo laminar y doble paso del haz luminoso a través de la llama, con una separación media entre ambos de 15 mm.

Registrador Hitachi, modelo QPD54 (de características convencionales).

Reactivos.

Todos los productos químicos usados fueron de grado analítico.

TBP lavado antes de usar, con agua desionizada.

Cl_4C lavado con ácido nítrico (0,1 M) y luego con agua desionizada.

PROCEDIMIENTO PROPUESTO

Disolver una cantidad de muestra equivalente a 2,5 g de U en 15 ml de HNO_3 concentrado y llevar a 25 ml con agua desionizada.

En el caso de óxidos refractarios (por ejemplo: UO_2 sinterizado) disolver con 3 ml de HNO_3 concentrado, evaporar la solución hasta casi sequedad, tomar el residuo con HNO_3 50% (v/v) y llevar con éste a 25 ml.

Colocar tres alícuotas de 5 ml de esta solución en matraces de 50 ml, agregar a dos de ellos cantidades conocidas y diferentes de los tres elementos. Llevar a volumen con agua desionizada. Es necesario mantener la concentración de analitos de manera tal que se conserve la relación lineal entre concentración y señal. Se recomienda que las cantidades agregadas sean del mismo orden y el doble de la cantidad esperada.

Realizar estas mismas operaciones en ausencia de uranio, para determinar la concentración de los elementos bajo ensayo en los reactivos.

Condiciones instrumentales

Son las detalladas en la Tabla I.

TABLA I
Condiciones instrumentales

	ELEMENTOS		
	Ca	Co	Zn
Caudal de N_2O (l/min)	8	—	—
Caudal de aire (l/min)	—	13	13
Caudal de C_2H_2 (l/min)	5	3,5	3
Altura del quemador (mm)*	9	13	9
Expansión de escala de absorbancias	3x	3x	1x
Escala de registrador (mV)	10	10	10
Intensidad de lámpara de cátodo hueco (mA)	10	15	10
Longitud de onda (Å)	4227	2407	2138
Ranura, Ancho (μ m)	180	180	180
Velocidad de consumo de la solución (ml/min)	4	4	4

* Ver Resultados y Discusión 1)

CURVAS ANALITICAS

Representar absorbancias relativas en función de concentraciones para las series con uranio y blanco de reactivos. Obtener por extrapolación al origen de absorbancias los correspondientes datos de concentraciones.

Para calcular las concentraciones en las muestras aplicar las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} C_{Co}(U) &= C_{Co}(U, BI) \cdot C_{Co}(BI) && \text{por } U = 1 \\ C_{Co}(U) &= C_{Co}(U, BI) \cdot C_{Co}(BI) \cdot 2 && \text{por } U = 2 \\ C_{Zn}(U) &= C_{Zn}(U, BI) \cdot C_{Zn}(BI) \cdot 3 && \text{por } U = 3 \end{aligned}$$

C: Concentración

(U, BI), (BI), (U) corresponden a uranio más blanco, blanco y uranio respectivamente.

* Ver Resultados y Discusión 3).

NOTA

En el caso de analizar varias muestras de concentraciones no muy diferentes entre sí, la curva analítica para una de las muestras puede ser usada por concentración residual y utilizarse para hallar, por interpolación, las concentraciones de los elementos en las otras muestras, ahorrando un tiempo considerable.

RESULTADOS Y DISCUSION

1) Selección de condiciones óptimas en la absorción: composición de la llama y posición del quemador.

Los efectos de ambas variables se evaluaron para dos soluciones, una de 0,5 μg Co/ml, 1 μg Ca/ml y 0,1 μg Zn/ml en ácido nítrico 5% (v/v) y otra de igual composición pero adicionada con 10 mg U/ml.

Las demás condiciones instrumentales se establecieron en experiencias precedentes.

Para el estudio de las condiciones de la llama se compararon dos combustibles: aire y N_2O ; utilizándose C_2H_2 como combustible.

El caudal de los comburentes se mantuvo constante y se varió el de C_2H_2 . Para los tres elementos se ensayaron caudales entre 2,5 y 5,5 l/min de C_2H_2 .

La posición del quemador solo fue modificada en altura, midiéndose ésta desde la ranura del quemador hasta el centro del haz luminoso inferior.

Para calcio sin uranio se obtuvo una señal (absorbancia relativa) mayor en aire que con N_2O , pero en presencia de la matriz se observó una fuerte depresión de la señal con el primero. En cambio con N_2O , para flamas ricas en C_2H_2 , la absorbancia se duplica cuando hay uranio, figuras 1 a y b. La variación de la señal con la altura del quemador es más notable a mayor caudal de C_2H_2 , Figura 2.

Para cobalto y cinc se observó que con N_2O la señal fue menor que con aire, tanto en presencia como en ausencia de uranio, siendo más notable la disminución para el primero.

En el caso del cinc los efectos de la relación C_2H_2 /aire y la altura del quemador no fueron importantes.

Para cobalto fue notable el efecto de ambas variables, Figura 3 a y b.

La selección de las condiciones óptimas se realizó aplicando un criterio prático en cuenta, en primer término, la altura de la señal y el nivel de ruido instrumental, en segundo lugar el tiempo de operación sin que se obture la ranura del quemador y la variación de la señal con el caudal de C_2H_2 .

Dado que algunos efectos de las variables señaladas son opuestos entre sí, se eligieron condiciones de trabajo que contemplaran esta situación de compromiso, figurando en el procedimiento propuesto las finalmente adoptadas.

No se observó modificación sensible de la velocidad de aspiración cuando se operó con soluciones de uranio de la concentración elegida, por lo tanto quedó obviado el requisito para subsanar la desventaja 2, puntualizada en la introducción.

2. Curvas analíticas

Partiendo de una solución de U 100 mg/ml, en HNO_3 50%, se preparó, por el método de las adiciones standards, una serie de soluciones conteniendo 10 mg/ml de U, 5% de HNO_3 y cantidades variables de los analitos.

Las concentraciones correspondientes a las adiciones fueron:

Ca y Co: 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 $\mu\text{g/ml}$

Zn 0 - 0,04 - 0,08 - 0,12 $\mu\text{g/ml}$

Paralelamente se hizo un blanco de reactivos, para lo cual se preparó una serie de soluciones similar a la anterior, sin uranio.

Siguiendo el método propuesto se obtuvieron, finalmente, curvas de trabajo para los tres elementos, Figuras 4, 5 y 6.

La pendiente de las curvas de trabajo es proporcional al número de átomos susceptibles de absorber la radiación considerada.

De la observación de esas curvas surge que en presencia de uranio el número de átomos absorbentes aumenta para calcio, disminuye para cobalto y no cambia para cinc.

La intensificación de la señal en el caso del calcio, con llama de $N_2O-C_2H_2$, es un fenómeno ya observado para otros analitos en presencia de diversos concomitantes, atribuido a una modificación en la distribución horizontal del analito, por interferencia de la difusión lateral: los átomos libres del analito se concentran en el centro de la llama y disminuyen en los bordes (8).

La ordenada al origen de concentraciones de las curvas analíticas comprende:

- La absorción específica del elemento estudiado, presente en el blanco de reactivos y uranio de partida.
- La absorción no específica del uranio, debida a una variación de la opacidad del medio, efecto "scatter".
- La absorción específica del uranio a la longitud de onda considerada.

Para discernir entre la primera de las contribuciones y la suma de las dos siguientes, se realizaron determinaciones de los tres elementos de interés, por un método indirecto.

3) Determinación por A.A. de calcio, cobalto y cinc en uranio, previa extracción con TBP

Esta determinación se realizó en los reactivos y el uranio utilizado en las experiencias anteriores.

Se aplicó el método de las adiciones standards, con iguales agregados de analitos a los del punto 2), tanto para la serie correspondiente al uranio como para la del blanco de reactivos.

Para la extracción del uranio se aplicó el procedimiento de Walker y Vitt (3): extracción en medio nítrico con TBP.

La determinación se efectuó por A.A. en medio nítrico 2 N con llama de aire- C_2H_2 , sin usar lantano como recomiendan los autores mencionados, dado

que por espectrografía no se detectó la presencia de fósforo en concentración mayor de $20 \mu\text{g/ml}$ en la fase acuosa de la extracción y además se verificó experimentalmente que $50 \mu\text{g/ml}$ de fósforo (H_3PO_4) no modifican la curva analítica para calcio, obtenida por A. A.

Paralelamente se aplicó el método directo propuesto a alícuotas de las mismas soluciones de uranio y blanco de reactivos.

Las experiencias fueron hechas por cuadruplicado.

La diferencia de los valores de concentración obtenidos por un procedimiento y otros es una medida de la contribución del uranio a la absorción total a la longitud de onda específica de cada elemento.

El resultado se puede expresar como una concentración equivalente de cada elemento. Los valores fueron:

Ca 0 ppm U

Zn 3 ppm U

Cs 10 ppm U

Estos resultados indican que para aplicar el método directo, con la correspondiente corrección por efecto del uranio, hay que mantener la concentración presente en el valor indicado en el procedimiento propuesto, para controlar esta fuente de error.

1. Evaluación estadística y límite de detección

Para hallar los intervalos de confianza de las concentraciones obtenidas por el método de adiciones standards, para la muestra más los reactivos y para estos últimos, se calculó el error compuesto en la intersección de la recta de trabajo con el eje de concentraciones, considerando únicamente la contribución de los errores de los coeficientes de la recta, ajustados por mínimos cuadrados (9). Los intervalos de confianza fueron corregidos por los correspondientes estadísticos t a nivel de confianza 0,05.

Finalmente se calculó el error de la diferencia entre aquellos valores de concentración, considerando nula la correlación entre ambos errores (10).

Los resultados obtenidos para un muestra fueron los siguientes:

Cinc: 3,8 ppm \pm (29% ; P: 0,05)

Calcio: 21,2 ppm \pm (21% ; P: 0,05)

Cobalto: 20,2 ppm \pm (15% ; P: 0,05)

Los errores relativos correspondientes a cinc y cobalto, mas altos que los esperados normalmente por esta técnica, son debidos en parte a la presencia de una señal no especifica de estos elementos, equivalente a una concentración de dichos analitos.

El menor error en la determinación de cobalto es consecuencia de la baja contribución del blanco al resultado final.

En la interpretación de los resultados debe tenerse en cuenta que estos errores, si bien involucran la precisión, caracterizan la exactitud del análisis (11).

De aplicarse el procedimiento alternativo (ver Nota en Parte Experimental) debe considerarse que los resultados estan afectados por el error en la determinación de la concentración residual y deben computarse las fluctuaciones en la medida de la señal correspondiente a la muestra.

Los limites de detección del procedimiento fueron calculados multiplicando por tres los valores de los correspondientes intervalos de confianza de las diferencias, (no corregidos por el estadístico t), estimados a bajas concentraciones. Estos últimos, en las cercanías del limite de detección y para un dado analito, no difieren significativamente entre si, comparados desde el punto de vista de la determinación de dichos limites, lo que hace válida la aproximación utilizada.

Los valores hallados son los siguientes

Cinc	2.1 ppb
Cobalto	3 ppm
Calcio	5 ppm

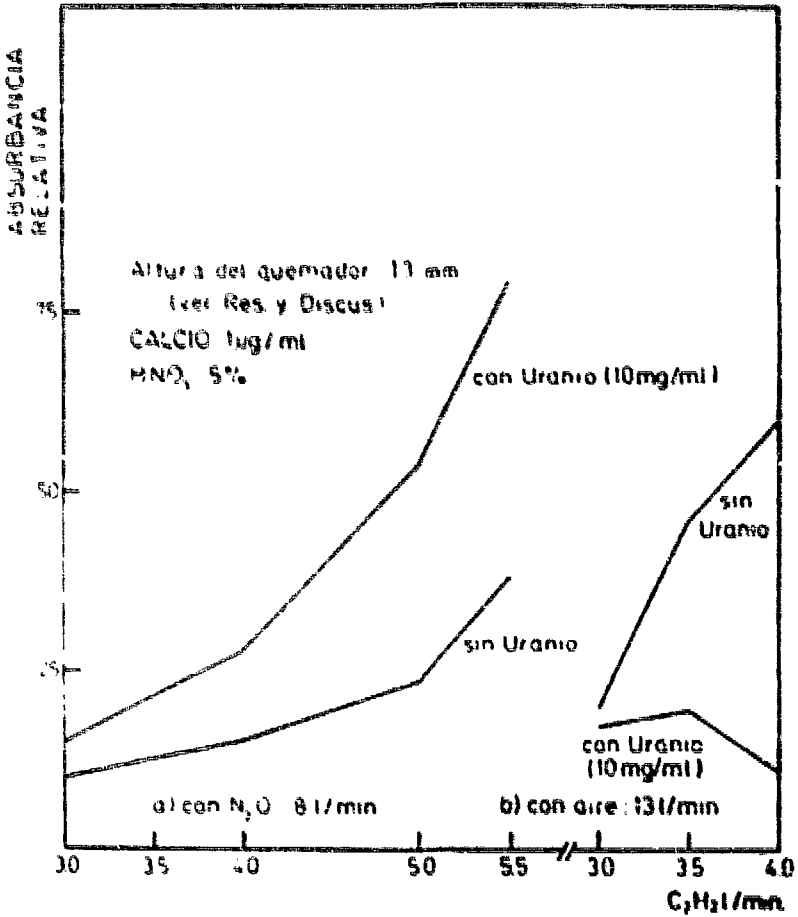


Figura 1. Influencia del Uranio y el caudal de C₂ H₂ en la determinación de Calcio (4227 Å), comparación de dos comburentes

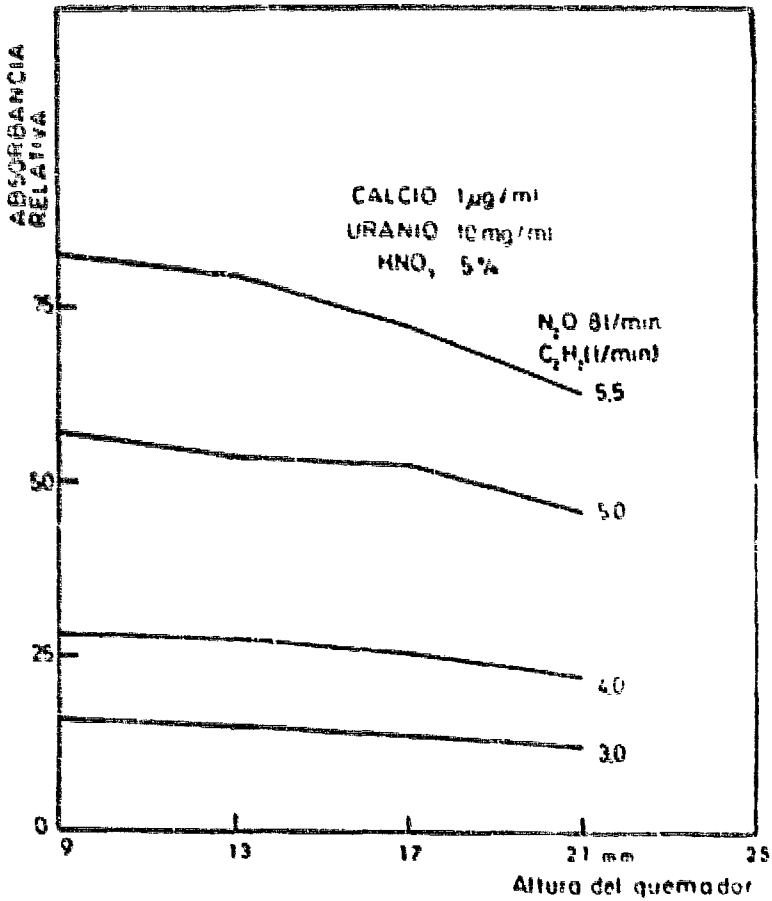


Figura 7 Influencia de la altura del quemador, para diferentes caudales de C₂H₂, en la determinación de calcio (4227 Å) en uranio

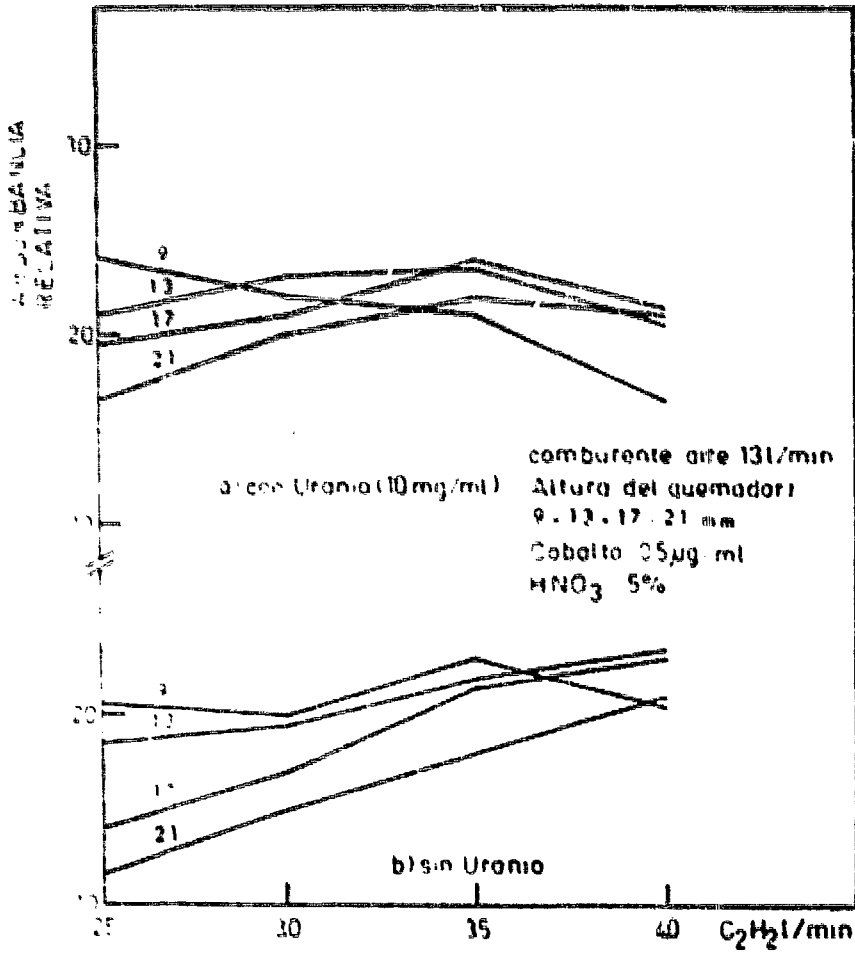


Figura 3 Influencia del caudal de C₂H₂ y de la altura del quemador en la determinación de cobalto (2401 Å)

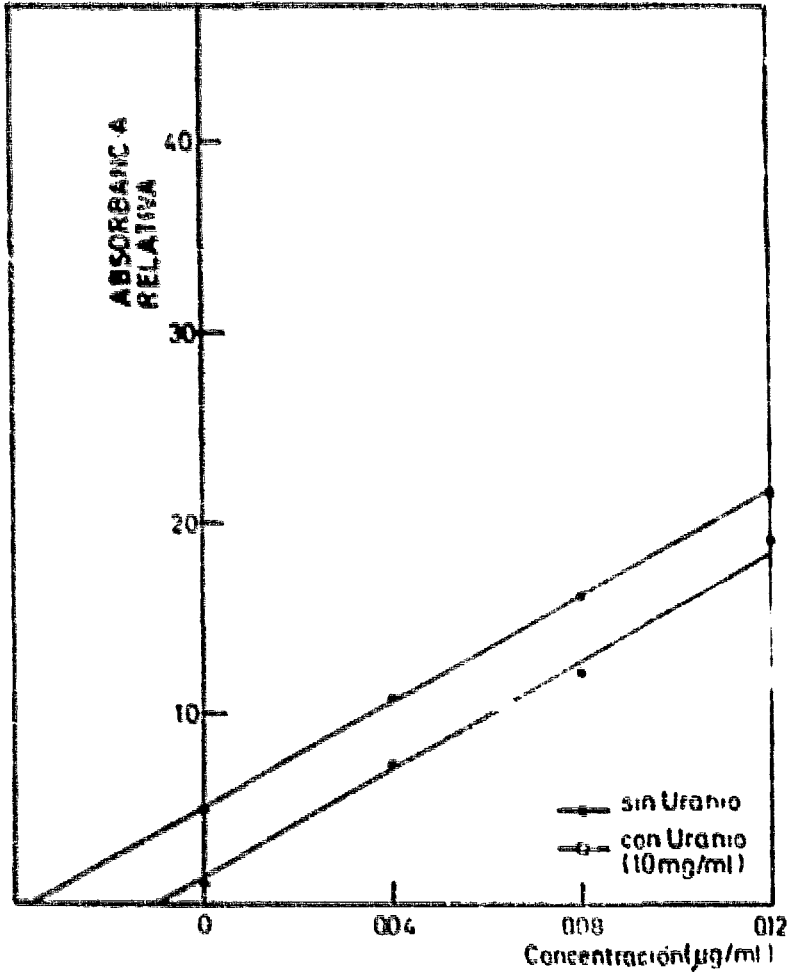


Figura 4 Curvas analíticas para CINC en HNO_3 5% con y sin URANIO. Las condiciones instrumentales fueron las de la Tabla I.

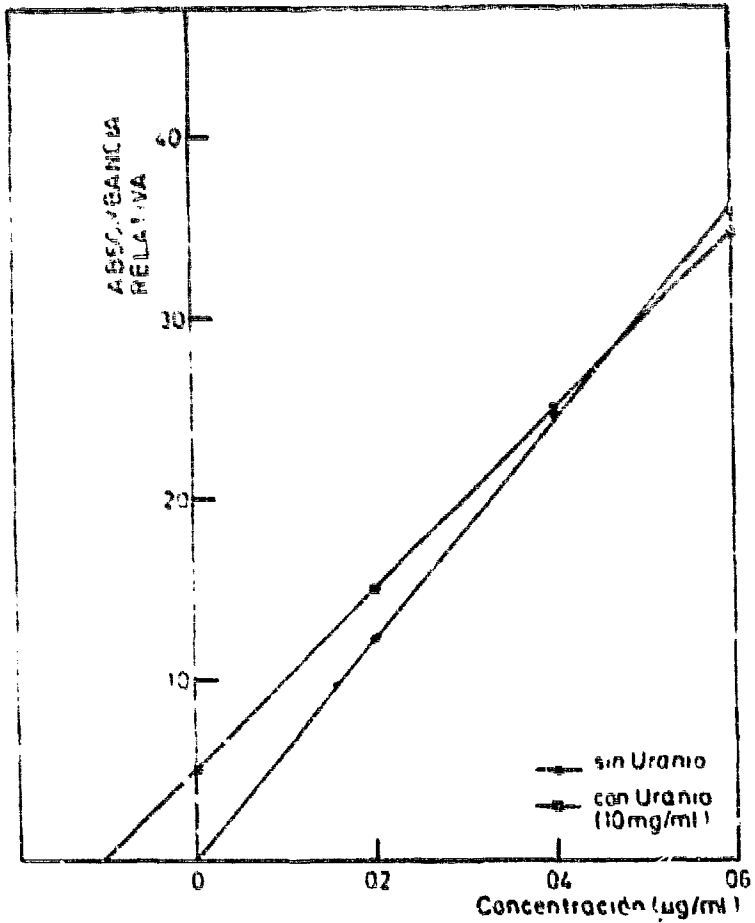


Figura 5 Curvas analíticas para COBALTO en HNO_3 5%, con y sin URANIO. Las condiciones instrumentales fueron las de la tabla I.

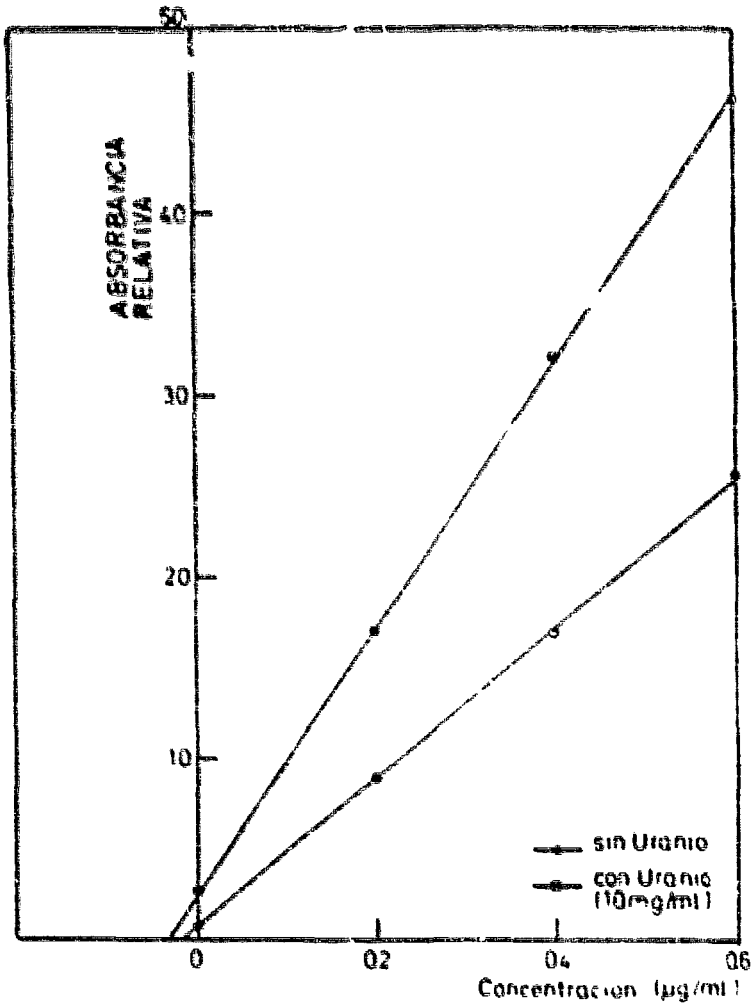


Figura 6 Curvas analíticas para CALCIO en HNO₃ 5%, con y sin URANIO. Las condiciones instrumentales fueron las de la tabla 1

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.R. HUMPHREY, Anal. Chem. 37, 1604-5, (1965).
- 2) M. H. FREHEAU y J. ROBICHET, CFA-R- 4870 (1969).
- 3) C.B. WALKER y O.A. VITA, GAI-T-1472 (1967).
- 4) W.L. JURSIK, NCCO-987 (1969).
- 5) W. FLETCHER, R. FRANKLIN, G.C. GOODALL, IIC, 7629.
- 6) C.B. WALKER, O.A. VITA, R.W. SPARKS, Anal. Chim. Acta 57, 1-7 (1969).
- 7) A. PAGLIAI y F. POZZI, RT CHI-C72-10.
- 8) A.C. WEST, V.A. FASSEL y R.N. KNISELEY, Anal. Chem. 45, 1736, (1973).
- 9) Methodes Statistiques en chimie. Analytique. Vol. IV, CETA NA CEA, Ed. Dunod, Paris, 1969, pag. 17-19.
- 10) V.V. NALIMOV, The application of mathematical Statistics to Chemical Analysis, Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Mass., 1963, pag. 28-31.
- 11) IRE, pag. 191-192.



