

J. E. N. 400

Sp ISSN 0081-3397

**ANALISIS DE CONCENTRADOS
DE URANIO MEDIANTE
FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

por

Díaz-Guerra, P. J.

Bayón, A.

Roca, M.

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1978

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

B11

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

URANIUM CONCENTRATES

ARSENIC

CALCIUM

IRON

MOLYBDENUM

PHOSPHORUS

SILICON

SULFUR

THORIUM

URANIUM

VANADIUM

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consultese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en el mes de Octubre de 1977.

ANALISIS DE CONCENTRADOS DE URANIO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

J.P. Díaz-Guerra, A.. Bayón y M. Roca*

1. INTRODUCCION.

Los concentrados de uranio constituyen el producto comercial sobre el que están basadas, por lo general, las transacciones de este elemento. Su obtención requiere el tratamiento por vía química de menas uraníferas, cuya ley es muy baja en la mayoría de los yacimientos. Según el agente precipitante utilizado, se suelen presentar como diuranato amónico o diuranato sódico, con una ley comprendida entre el 65 y el 95% de U_3O_8 .

Uno de los aspectos que interesa tener en cuenta en la producción de los concentrados de uranio es el nivel de impurezas admisible para que resulten aptos para su posterior conversión en UF_6 o en uranio metal. Las dificultades a que da lugar la presencia de ciertas impurezas obligan al pago de penalizaciones que pueden encarecer de manera notable el producto (1). Estos elementos extraños que acompañan al uranio varían ampliamente, tanto cualitativa como cuantitativamente, en función del mineral de partida y del tratamiento seguido, lo que explica que según el país que vaya a realizar la conversión del concentrado difieran, a veces de manera acusada, las especificaciones. Por este motivo, en el desarrollo de los métodos de análisis mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X que se describen en esta comunicación, hemos procurado incluir el mayor número de impurezas en intervalos amplios de concentraciones. Los elementos considerados son

*División de Química y Medio Ambiente, Junta de Energía Nuclear.

los siguientes: As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th y V, así como el propio uranio.

Existen en la bibliografía muy pocas referencias de métodos de análisis de impurezas en concentrados de uranio mediante fluorescencia de rayos X, quedando limitados en la mayoría de los casos a la determinación de un solo elemento. Por lo general, las muestras se analizan directamente en forma de polvo. Knoke y Waldron (2) para la determinación de calcio realizan una fusión previa con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dando lugar a un disco o perla por enfriamiento sobre una lámina pulida de aluminio. J. Florestan (3) sigue un procedimiento análogo empleando una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 . Algunos autores, con el fin de corregir tanto los efectos instrumentales como los debidos a las variaciones de composición de las muestras, recurren al empleo del uranio como patrón interno (2, 4, 5). En cuanto a la determinación de este elemento, se trabaja generalmente en solución y se utiliza un patrón interno, tal como el itrio (6).

En nuestro caso se ha optado por el empleo de una técnica de formación de perlas mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 , con lo que se eliminan los efectos debidos al tamaño de partícula de las muestras y se disminuyen los efectos interelementales, que pueden presentarse como consecuencia de la amplia gama de elementos y de intervalos de concentración considerados. Por otra parte, con el fin de eliminar totalmente la influencia debida a la variación de contenido de uranio, se opera a un nivel constante de dicho elemento. Para la determinación del arsénico, habida cuenta de la volatilidad de sus óxidos, se ha recurrido a la técnica de soluciones, operando en medio nítrico, analizándolo conjuntamente con el uranio.

2. APARATOS, MATERIAL Y PRODUCTOS.

- Espectrómetro de fluorescencia Philips, PW 1450 A.H.P., automático, secuencial, con generador de 3 KW, cinco cristales analizadores, detectores proporcional de flujo y de centelleo, selector automático de alturas de impulsos, sistema corrector de los errores de deriva y cargador automático para doce muestras.

- Horno eléctrico de mufla. Heron, de 6,5 KW, con temperatura regulable hasta 1.375°C .

- Placa calefactora "Selecta", de 1,6 KW y 400°C de temperatura máxima.

- Homogeneizador "Mixer-Mill", de la firma Spex Industries.

- Crisoles de aleación platino-oro 95/5, de 45 mm de diámetro y 50 mm de altura.

- Discos de grafito Le Carbon Lorraine, tipo 5890, de 90 mm de diámetro y 8 mm de espesor, con tratamiento superficial al carburo de silicio.

- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Spectroflux 100, Johnson Matthey.

- U_3O_8 de pureza nuclear, obtenido a partir de nitrato de uranilo.

- HNO_3 y Na_2SO_4 , Merck, p.a.

- Productos Johnson Matthey de pureza espectral.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Determinación de los elementos Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th y V.

3.1.1. Consideraciones y ensayos previos.

La determinación de impurezas en concentrados de uranio presenta dos tipos de dificultades, que tienen como origen común la propia naturaleza de las muestras. Por una parte, la presencia de dicho elemento en elevadas proporciones se traduce en una considerable absorción de las radiaciones de fluorescencia, limitando la sensibilidad; por otra, las variaciones de su concentración afectan desfavorablemente a la exactitud de los resultados. En la figura 1 se representan los valores del coeficiente de absorción másico del uranio en función de la longitud de onda, junto con la posición de las radiaciones analíticas seleccionadas en este trabajo. Como puede observarse, dicha absorción es de gran importancia para los elementos Mo, P, S y Si, considerable para Ca, Fe y V, y moderada en el caso del Th.

Ante estos hechos, estimamos que era necesario efectuar la determinación de las impurezas operando a un nivel constante de U_3O_8 mediante dilución de las muestras con Al_2O_3 ; este compuesto proporciona buena estabilidad a las perlas obtenidas posteriormente. Teniendo en cuenta el contenido de U_3O_8 en los concentrados a analizar, fijamos dicho nivel en el 60%.

Con objeto de obviar problemas inherentes a la preparación de los patrones y de eliminar los efectos de tamaño de partícula, se seleccionó la técnica de fusión previa. Para hacer compatibles la sensibilidad de las determinaciones, la solubilización del compuesto de uranio en la mezcla fundente y la estabilidad de las perlas, se efectuaron diversos ensayos previos. Como conclusión se dedujo que la relación muestra:fundente 1:3 era bastante satisfactoria, aunque se detectó una ligera tendencia a la segregación del uranio hacia el fondo y, en menor extensión, hacia la periferia de las perlas, midiendo la radiación UL_{α} en ambas caras con diferentes diafragmas. En nuestro caso la relación entre U_3O_8 y fundente seleccionada vale 0,20. Empleando $Na_2B_4O_7$, Knoke (2) ha deducido que el valor máximo de

esta relación, sin que se aprecie la precipitación o segregación del U_3O_8 o de algún otro compuesto de uranio, es 0,18.

El efecto de dilución sobre la intensidad de las radiaciones analíticas es atenuado, en parte, por la menor absorción de la muestra al disminuir la concentración efectiva del uranio.

3.1.2. Preparación de las muestras.

Las muestras de concentrados se mezclan con cantidades variables de Al_2O_3 , según su contenido en uranio, calculándose se los correspondientes factores de dilución. Para ello es preciso conocer previamente la concentración de este elemento, cuya determinación se realiza según se indica más adelante.

Una vez igualado el contenido en U_3O_8 , las muestras se diluyen con Li_2CO_3 y $Li_2B_4O_7$ en las relaciones 2:1:5, siendo el peso total 14 g. El primero de ambos compuestos permite obtener un punto de fusión conveniente y el segundo es un formador de vidrios clásico en la técnica de fusión previa. La operación de mezcla se efectúa en un aparato "Mixer Mill" durante diez minutos. A continuación se pasa a un crisol de aleación Pt-Au, donde se calienta progresivamente con mechero, con objeto de evitar posteriores proyecciones en el proceso de fusión, que se realiza a $1.100^{\circ}C$ durante quince minutos, en un horno de mufla de temperatura regulable. Para favorecer la homogeneidad del producto de fusión, el crisol se extrae de dicho horno cada cinco minutos y se agita suavemente. La colada se efectúa en el interior de un anillo de acero inoxidable de 31 mm de diámetro interior y 6 mm de altura, situado sobre un disco de grafito, que se mantiene a una temperatura de $400^{\circ}C$, aproximadamente. Una vez solidificada la perla, se retira el anillo y se deja enfriar hasta temperatura ambiente, limitando la convección del aire con una pequeña campana de vidrio.

3.1.3. Patrones.

La variada naturaleza y estequiometría de los concentrados de uranio, así como su falta de estabilidad, impiden disponer de patrones naturales internacionalmente admitidos. Por ello, hemos preparado una serie de patrones sintéticos

partiendo de U_3O_8 de pureza nuclear, al que se han adicionado los óxidos de diferentes impurezas, excepto en el caso de los elementos azufre, calcio y fósforo, para los que se han utilizado, respectivamente, Na_2SO_4 , $CaCO_3$ y KH_2PO_4 . En la tabla I se relaciona la composición de dichos patrones, que han sido obtenidos independientemente con objeto de evitar posibles errores inherentes al procedimiento de diluciones sucesivas.

3.1.4. Condiciones instrumentales.

El empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad nos ha permitido seleccionar condiciones instrumentales que proporcionan resultados satisfactorios con tiempos de recuento comprendidos entre 20 y 40 s, sin necesidad de sacrificar la resolución espectral ni de utilizar diferentes tubos de rayos X. Así, en la determinación del azufre se emplea un colimador de 150 μm de separación entre láminas y en la del torio un tubo con anticátodo de cromo. Por otra parte, el selector automático de alturas de impulsos incorporado al equipo permite obtener un nivel de fondo aceptable, así como eliminar prácticamente interferencias de órdenes superiores, tales como la de la radiación $CaK_{\beta_{1,3}}$ de segundo orden sobre la PK_{α} .

TABLA I
Composición de los patrones (%)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Ca	0,05	0,1	0,5	1	2	3	blanco
Fe	0,1	0,5	1	2	3	4	blanco
Mo	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	blanco
PO_4^{-3}	8	6	4	2	0,5	0,1	blanco
SO_4^{-2}	12	9	6	3	1	0,5	blanco
SiO_2	0,1	0,5	1	2	4	6	blanco
ThO_2	0,1	0,5	1	2	3	4	blanco
V_2O_5	0,1	0,5	1	2	3	4	blanco

Especial atención ha merecido el problema de ciertas diferencias sistemáticas de la intensidad del fondo espectral no atribuibles a las discontinuidades de absorción de los elementos impureza, cuyas concentraciones varían también sistemáticamente en la serie de patrones. En la determinación del silicio, la radiación satélite SiSK_{α_3} impide realizar la medida de la intensidad del fondo en posiciones angulares inmediatamente inferiores a la de radiación analítica SiK_{α} . En el caso del fósforo, se ha observado un hecho análogo con las radiaciones satélites PSK_{α_3} y PSK_{α_4} . Para la determinación del molibdeno, que se efectúa con la línea MoL_{β_1} , la selección de la posición angular correspondiente al fondo es especialmente delicada, según se ilustra en la figura 2, por lo que se obtienen resultados más fiables operando con intensidades de pico más fondo.

Para la determinación del azufre, la corrección de la interferencia entre las líneas de primer orden SK_{α} y MoL_{α} ha sido estudiada mediante dos procedimientos. En el primero se ha considerado la ecuación

$$I_T = I_F + K_{\text{Mo}} C_{\text{Mo}} + K_S C_S$$

siendo I_T la intensidad total medida en la posición correspondiente a la línea analítica -en este caso SK_{α} -; I_F una constante que representa el valor medio de la intensidad del fondo espectral; K_{Mo} y K_S , constantes que expresan la contribución específica de cada elemento por unidad de concentración a la intensidad total, y C_{Mo} y C_S las concentraciones respectivas. Planteados distintos sistemas de ecuaciones con los datos procedentes de las muestras patrón, no se obtuvieron valores suficientemente concordantes para I_F , K_{Mo} y K_S deduciéndose la necesidad del empleo de un número de patrones mucho mayor, así como de un modelo matemático más completo.

El segundo procedimiento está basado en el cálculo de una sola constante empírica, K , cuya expresión es de la forma

$$K = \frac{\text{IMoL}_{\alpha}(\text{SK}_{\alpha})}{\text{IMoL}_{\beta_1}}$$

donde $\text{IMoL}_{\alpha}(\text{SK}_{\alpha})$ representa la intensidad neta de la radiación MoL_{α} en la posición angular correspondiente a la línea SK_{α} , e IMoL_{β_1} la intensidad neta de la línea MoL_{β_1} , que es la más sensible del molibdeno libre de interferencias. Para comprobar la constancia del valor de K se prepararon tres patrones sintéticos, exentos de azufre, conteniendo 2%, 1% y

0,5% de molibdeno, sin modificar las concentraciones de las restantes impurezas respecto de las indicadas en la tabla I. La presencia de azufre en los diafragmas de aluminio de los portamuestras y, en menor proporción, en el blanco, dio lugar a diferencias entre los valores de dicha constante. Ante este hecho se decidió utilizar MoO_3 en polvo, de pureza espectral, empleando portamuestras de titanio y atmósfera de helio, en lugar de vacío. Los resultados obtenidos con diferentes cantidades de este compuesto en las condiciones instrumentales citadas en la tabla II fueron concordantes, siendo el valor medio 0,27. Por tanto, la ecuación que expresa el valor de la intensidad neta de SK_α será

$$\text{ISK}_\alpha = I_T - I_F - 0,27 \text{ IMoL}\beta_1$$

donde I_T e I_F tienen el significado indicado anteriormente.

Para la determinación del fósforo, la corrección de la interferencia entre las líneas MoL1 y PK_α se realiza de forma similar. En este caso la expresión de la constante es

$$K' = \frac{\text{IMoL1} (\text{PK}_\alpha)}{\text{IMoL}\beta_1}$$

donde $\text{IMoL1} (\text{PK}_\alpha)$ representa la intensidad neta de la radiación MoL1 en la posición angular correspondiente a la línea PK_α , e $\text{IMoL}\beta_1$ la intensidad neta de la línea del molibdeno indicada. Para calcular el valor de K' se emplearon dos patrones sintéticos, exentos de fósforo, conteniendo 2% y 1% de molibdeno, sin modificar las concentraciones de las restantes impurezas, al igual que se hizo en el caso del azufre. El valor medio deducido es 0,041. Así pues, la ecuación que expresa el valor de la intensidad neta de PK_α tiene la forma

$$\text{IPK}_\alpha = I_T - I_F - 0,041 \text{ IMoL}\beta_1$$

El empleo de patrones internos ha sido limitado a aquellos casos en los que ha podido apreciarse cierto grado de curvatura en las rectas de trabajo, siendo aconsejable su corrección. A este fin se ha seleccionado el propio uranio, empleando la radiación UL_α de segundo orden para la determinación del hierro y la UL1 para la determinación del torio.

Las condiciones instrumentales de excitación y medida, seleccionadas según criterios de sensibilidad y exactitud, se relacionan en la tabla II. En todos los casos

se ha utilizado un tubo con ánodo de cromo, vacío en el recinto espectrométrico inferior a 0,2 mm de Hg y selector automático de alturas de impulsos. Con objeto de reducir los errores de la deriva instrumental, se ha seleccionado el procedimiento de medida de tiempo variable denominado de relación ("ratio").

3.1.5. Obtención de las curvas de calibrado.

Excitando por cuadruplicado las muestras patrón relacionadas en la tabla I en las condiciones instrumentales citadas, se han obtenido las curvas de calibrado que vienen dadas en las figuras 3-6. Para los elementos Ca, P, S, Si y V, los valores de las ordenadas corresponden a la relación entre el número de impulsos obtenidos para cada muestra y el prefijado para una muestra patrón utilizada como referencia. Las curvas correspondientes al hierro y al torio se han construido empleando las relaciones de intensidades $FeK\alpha/UL\alpha$ (II) y $ThL\alpha/UL1$, respectivamente. Para todos los elementos, con excepción del molibdeno, se ha efectuado corrección del fondo espectral. De igual modo se han tenido en cuenta los resultados del blanco para deducir las contribuciones debidas a impureza residual.

3.2. Determinación de los elementos As y U.

Los óxidos del arsénico se volatilizan a temperaturas inferiores a la empleada en el procedimiento de fusión previa. Por otra parte, la elevada concentración del uranio en las muestras y el alto número atómico de este elemento requieren operar con niveles de dilución muy elevados. Por ello, para la determinación de ambos elementos se ha recurrido a la técnica de soluciones, operando en medio nítrico a un nivel de concentración de 10 mg de muestra/ml.

La preparación de las muestras se realiza atacando 1 gr del concentrado de uranio con 20 ml de NO_3H (1:1), aforando posteriormente a un volumen de 100 ml. Mediante un procedimiento similar, partiendo de As_2O_3 de pureza espectral y de U_3O_8 de pureza nuclear, se obtienen las soluciones patrón, cuyas concentraciones referidas a muestra original vienen dadas en la tabla III.

TABLA II

Condiciones instrumentales de excitación y medida para la determinación de impurezas

Elemento	Línea espectral	θ_{20}		KV/mA	Colimador (μm)	Cristal analizador	Detector	Intensidad neta c/s %
		Pico	Fondo					
Ca	$K\alpha$	113,09	114,75	70/30	150	LiF (200)	P.F.	9585
Fe	$K\alpha$	57,48	56,25	70/30	150	LiF (200)	P.F.	2259
Mo	$L\beta_1$	72,64	74,30	50/45 ^a	550 ^a	P.E. (002)	P.F.	572 ^a
	$L\beta_1$	72,64	74,30	40/60 ^b	150 ^b	P.E. (002)	P.F.	163 ^b
P	$K\alpha$	89,57	91,00	50/45	550	P.E. (002)	P.F.	921
S	$K\alpha$	75,86	74,30	40/60	150	P.E. (002)	P.F.	740
Si	$K\alpha$	109,16	111,00	50/45	550	P.E. (002)	P.F.	644
Th	$L\alpha$	27,42	29,00	80/20	150	LiF (200)	C.	2105
U	$L\alpha(\text{II})$	53,75	55,50	70/30	150	LiF (200)	P.F.	114
	L1	30,69	29,00	80/20	150	LiF (200)	C.	76
V	$K\alpha$	76,92	75,75	70/30	150	LiF (200)	P.F.	3160

^a Para la determinación del molibdeno y corrección de la interferencia $\text{MoL}\alpha$ sobre $\text{PK}\alpha$.

^b Para la corrección de la interferencia $\text{MoL}\alpha$ sobre $\text{SK}\alpha$.

TABLA III

Concentraciones de las soluciones patrón, en % respecto a muestra original.

		P a t r ó n									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
As		0,05	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2	blanco
U ₃ O ₈		100	95	90	85	80	75	70	65	60	blanco

Las condiciones instrumentales de excitación y medida, que se relacionan en la tabla IV, han sido seleccionadas tratando de obtener sensibilidades y precisiones adecuadas en tiempos de irradiación relativamente cortos (inferiores a 25 segundos), evitándose así los problemas derivados del calentamiento de las soluciones, las cuales se analizan utilizando el método de la doble cubeta.

Se ha empleado el procedimiento de medida de tiempo variable. Con objeto de disponer de una muestra de referencia más estable que las soluciones, se ha preparado una briqueta conteniendo As₂O₃ y U₃O₈ en una matriz de almidón.

Para conocer la magnitud de la influencia de la variación de concentración del uranio sobre la intensidad de la línea analítica del arsénico, se prepararon dos series de soluciones conteniendo 10 y 100 µg/ml de arsénico, respectivamente, variando en ambos casos la concentración del uranio entre 6.000 y 10.000 µg/ml. Excitando estas soluciones en las condiciones instrumentales antes citadas, se obtuvo una diferencia máxima del 3%, que puede considerarse admisible.

Por otra parte, se ha estudiado la corrección de la interferencia de la línea PbL_α sobre la AsK_α. A este fin se han preparado tres muestras exentas de arsénico conteniendo 80% de U₃O₈ y 5%, 1% y 0,2% de plomo, respectivamente, deduciéndose los valores de la relación

$$K'' = \frac{IPbL_{\alpha} (AsK_{\alpha})}{IPbL_{\beta_1}}$$

donde $IPbL_{\alpha}$ (AsK_{α}) expresa la intensidad neta de la radiación PbL_{α} en la posición angular correspondiente a la línea AsK_{α} , e $IPbL_{\beta_1}$ la intensidad neta de la línea PbL_{β_1} , cuya medida se realiza en las condiciones indicadas en la tabla IV para el arsénico. Las posiciones angulares correspondientes al pico y al fondo espectral son $28,18^{\circ}$ y $28,75^{\circ}$, respectivamente. Los resultados obtenidos son concordantes; el valor medio es 0,512.

TABLA IV

Condiciones instrumentales para la determinación de arsénico y uranio.

Condiciones comunes para ambos elementos:

Tubo: ánodo de molibdeno.
 Portamuestras: titanio, 36 mm de diámetro, introducido en uno de acero inoxidable; ventana de mylar en ambos.
 Cantidad de muestra: 10 ml.
 Colimador: 150 μ m.
 Cristal analizador: LiF (200).
 Detector: centelleo
 Selección automática de altura de impulsos.

Condiciones específicas:

	<u>As</u>	<u>U</u>
Tensión del tubo (KV)	70	35
Corriente del tubo	30	10
Línea analítica	AsK_{α}	UL_{α}
Posición angular del pico ($^{\circ}2\theta$)	33,92	26,08
Posición angular del fondo	33,45	25,00
	y	
	34,50	

Por tanto, la ecuación que permite el cálculo de la intensidad neta de AsK_{α} es:

$$IASK_{\alpha} = I_T - I_F = 0,512 IPbL\beta_1$$

en la que I_T e I_F tienen el significado ya conocido.

En el caso del uranio se ha ensayado el empleo de itrio como patrón interno, utilizando la radiación YK_{α} con resultados poco satisfactorios, por lo que se ha preferido utilizar el ya citado método de tiempo variable para corregir los errores debidos a la deriva instrumental.

Las correspondientes curvas de calibrado se presentan en las figuras 7 y 8.

TABLA V
Comparación de resultados, en %

	Muestra E-9			Muestra E-10			Muestra E-11			Muestra E-12		
	AQ	FX	ES	AQ	FX	ES	AQ	FX	ES	AQ	FX	ES
As	-	<0,05	<0,1	-	<0,05	<0,1	-	<0,05	<0,1	-	<0,05	<0,1
Ca	-	0,68	0,63	-	0,59	0,55	-	0,41	0,40	-	0,39	0,38
Fe	1,29	1,44	-	1,30	1,43	-	1,06	1,20	-	0,82	0,89	-
Mo	-	<0,07	<0,05	-	<0,07	<0,05	-	<0,07	<0,05	-	<0,07	<0,05
PO ₄ ⁻³	0,39	0,41	-	0,50	0,50	-	0,31	0,31	-	0,18	0,18	-
SO ₄ ⁻²	3,04	3,28	-	3,56	3,71	-	3,16	3,34	-	2,36	2,44	-
SiO ₂	0,51	0,53	-	0,47	0,55	-	0,34	0,46	-	0,36	0,40	-
U	71,14	70,0	-	70,73	70,4	-	70,88	71,4	-	73,00	72,3	-
V ₂ O ₅	-	<0,14	<0,2	-	<0,14	<0,2	-	<0,14	<0,2	-	<0,14	<0,2

AQ: Análisis químico. FX: Fluorescencia de rayos X. ES: Espectrometría de absorción atómica (Ca) o de emisión (As, Mo y V).

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

Para evaluar la exactitud del método se han analizado cuatro muestras de concentrados de uranio, suministrados por la J.E.N. a la firma francesa COMUHREX. empleando diferentes técnicas. En la tabla V vienen dados los valores obtenidos. Como puede observarse, los resultados de fluorescencia de rayos X son comparables a los obtenidos por otros procedimientos.

Como criterio de precisión en el caso de las muestras analizadas en forma de perlas, hemos adoptado el de la diferencia media entre duplicados, que tiene una importancia mucho mayor que el estadístico de recuento correspondiente a la serie de medidas, ya que tiene en cuenta los errores introducidos en la preparación de las muestras. Dicha diferencia es de 1,9%. En la determinación del arsénico y del uranio la preparación previa es menos crítica. Por esta razón hemos calculado la precisión analizando 20 veces una muestra de concentrado conteniendo 0,1% de arsénico y 67,8% de uranio, obteniéndose como desviaciones típicas relativas $\pm 2,7\%$ y $\pm 0,6\%$, respectivamente.

El método descrito en la presente comunicación permite la determinación de nueve impurezas en muestras de concentrados de uranio, siendo simultánea la de ocho de ellas. La exactitud es comparable a la conseguida con otras técnicas analíticas; por otra parte, el empleo de un espectrómetro automático hace posible la realización de los análisis en un tiempo menor. Por último, las muestras patrón preparadas mediante el procedimiento de fusión previa tienen una duración prácticamente indefinida, al tratarse de vidrios de gran estabilidad.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- López Rodríguez, M. y Pascual Martínez, F.; "Materiales nucleares", Tomo I. Servicio de Publicaciones de la JEN, Madrid (1971).
- 2.- Knoke, D.R. y Waldron, H.F.; "Advances in X-ray Analysis", vol. 8, pag. 448, Plenum Press, New York (1964).
- 3.- Florestan, J.; C.E.N. de Grenoble, C.E.A. Francia (comunicación personal).
- 4.- Stoecker, W.C.; U.S.A.E.C. report MCW-1445 (1962).
- 5.- Stoecker, W.C. y Mc. Bride, C.H.; Anal. Chem., 33, 1709 (1961).
- 6.- Jensen, C.L. y Baur, G.S.; Appl. Spectrosc., 26, 57 (1972).

TITULOS DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Coeficiente de absorción másico del uranio en función de la longitud de onda.

Figura 2.- Perfil correspondiente a la radiación MoL_1 .

Figura 3.- Curvas de calibrado de los elementos Ca, Si y V.

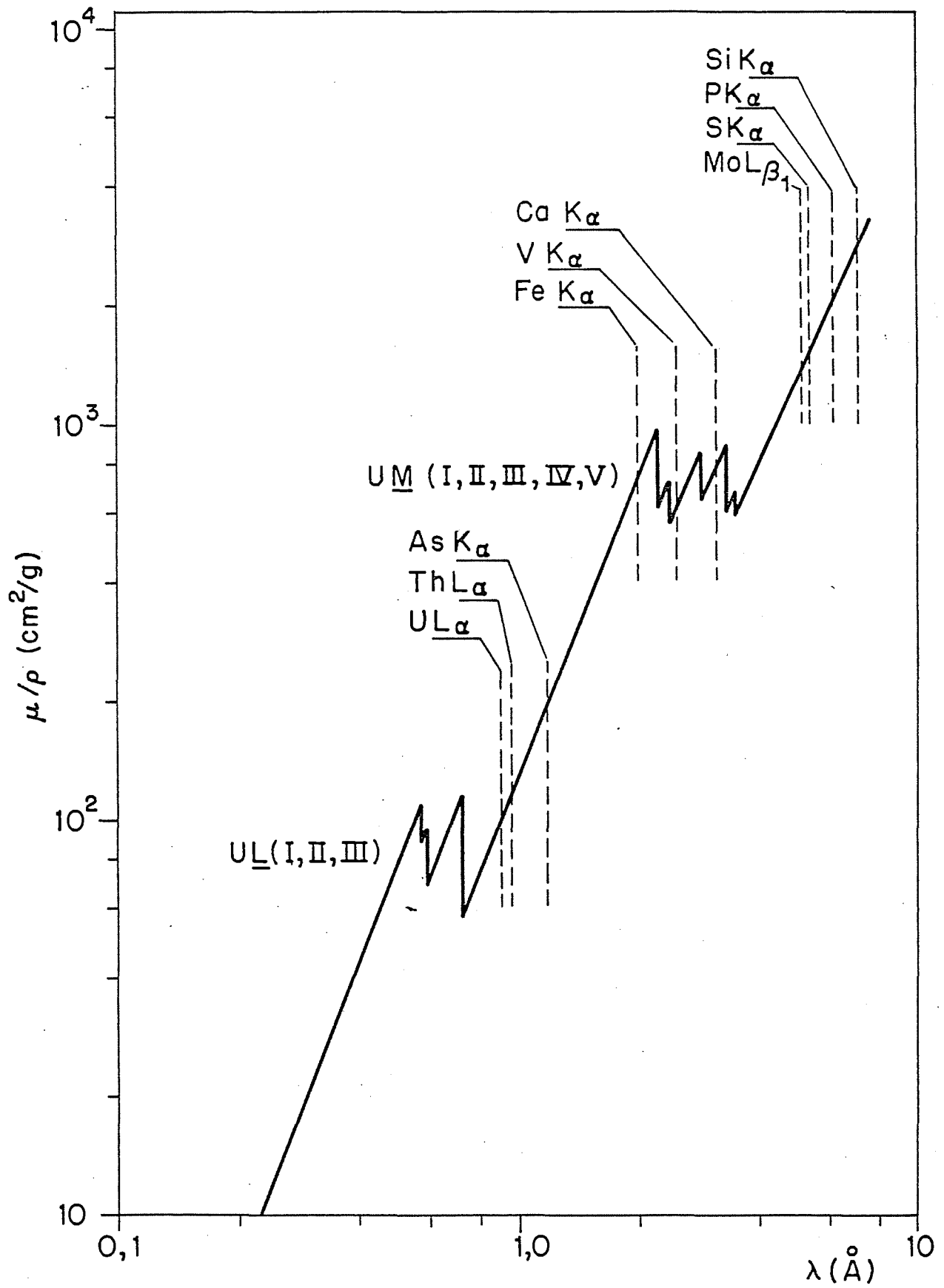
Figura 4.- Curvas de calibrado de los elementos Fe y Th.

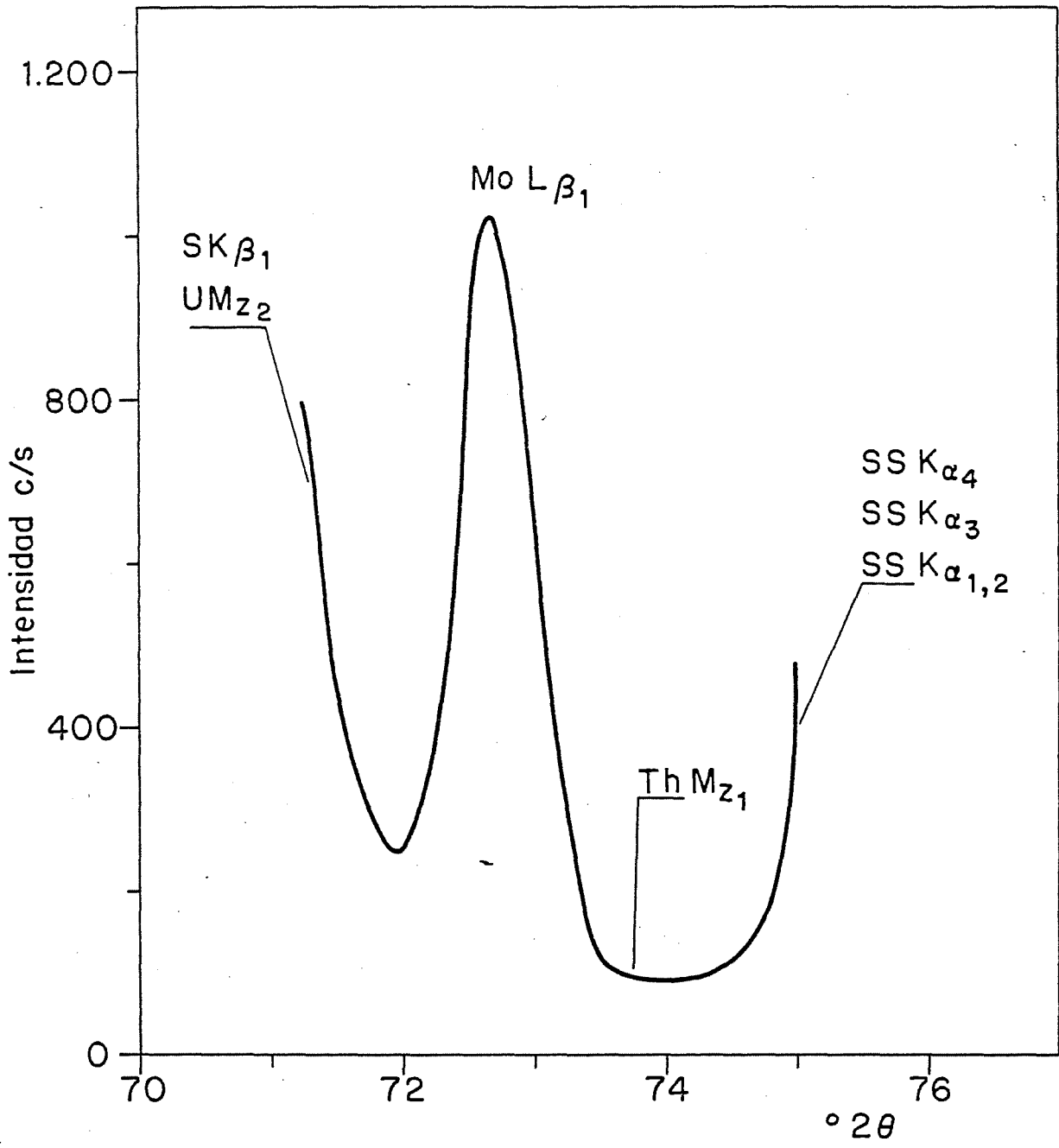
Figura 5.- Curva de calibrado del Mo.

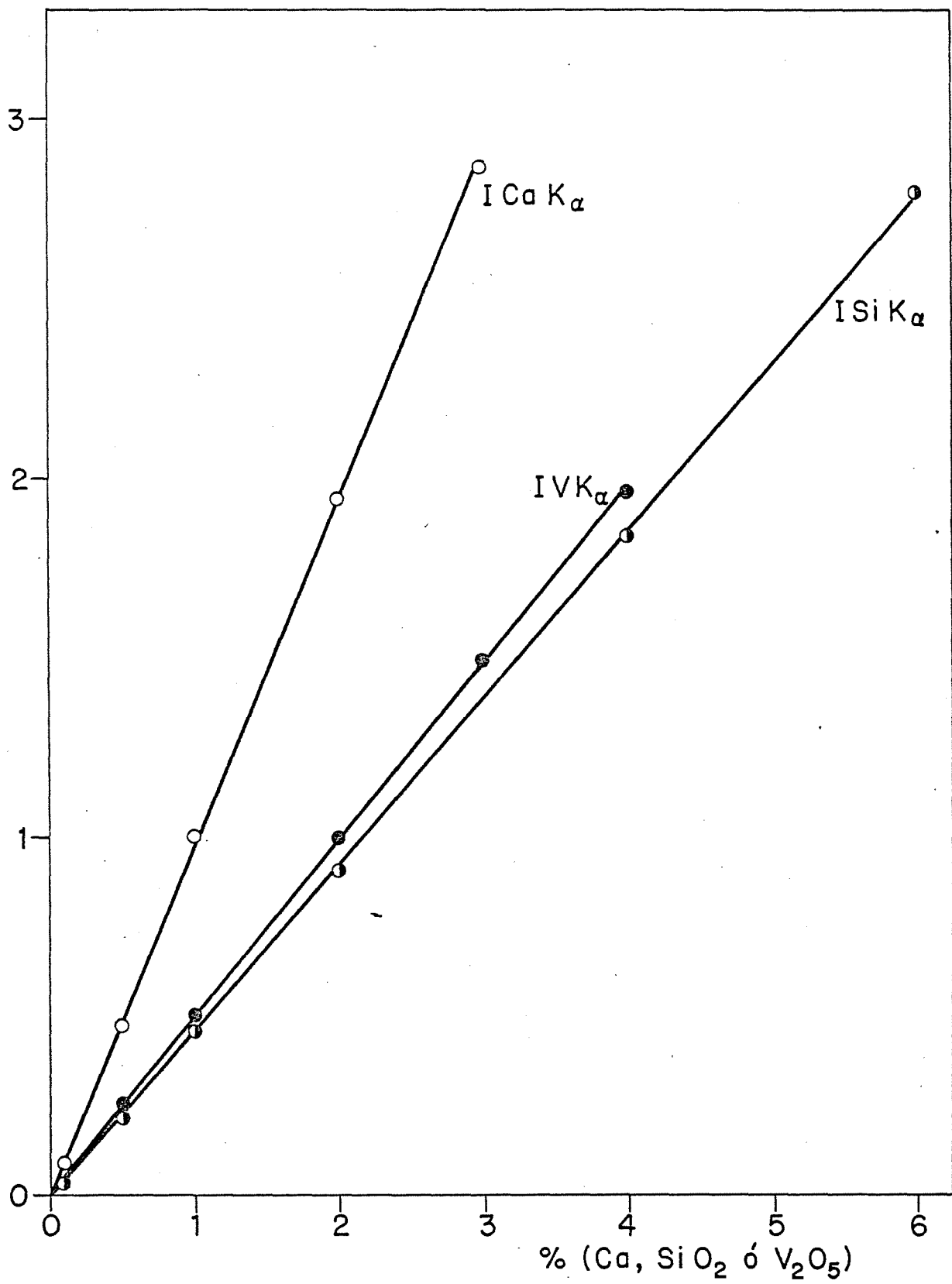
Figura 6.- Curvas de calibrado de los elementos P y S.

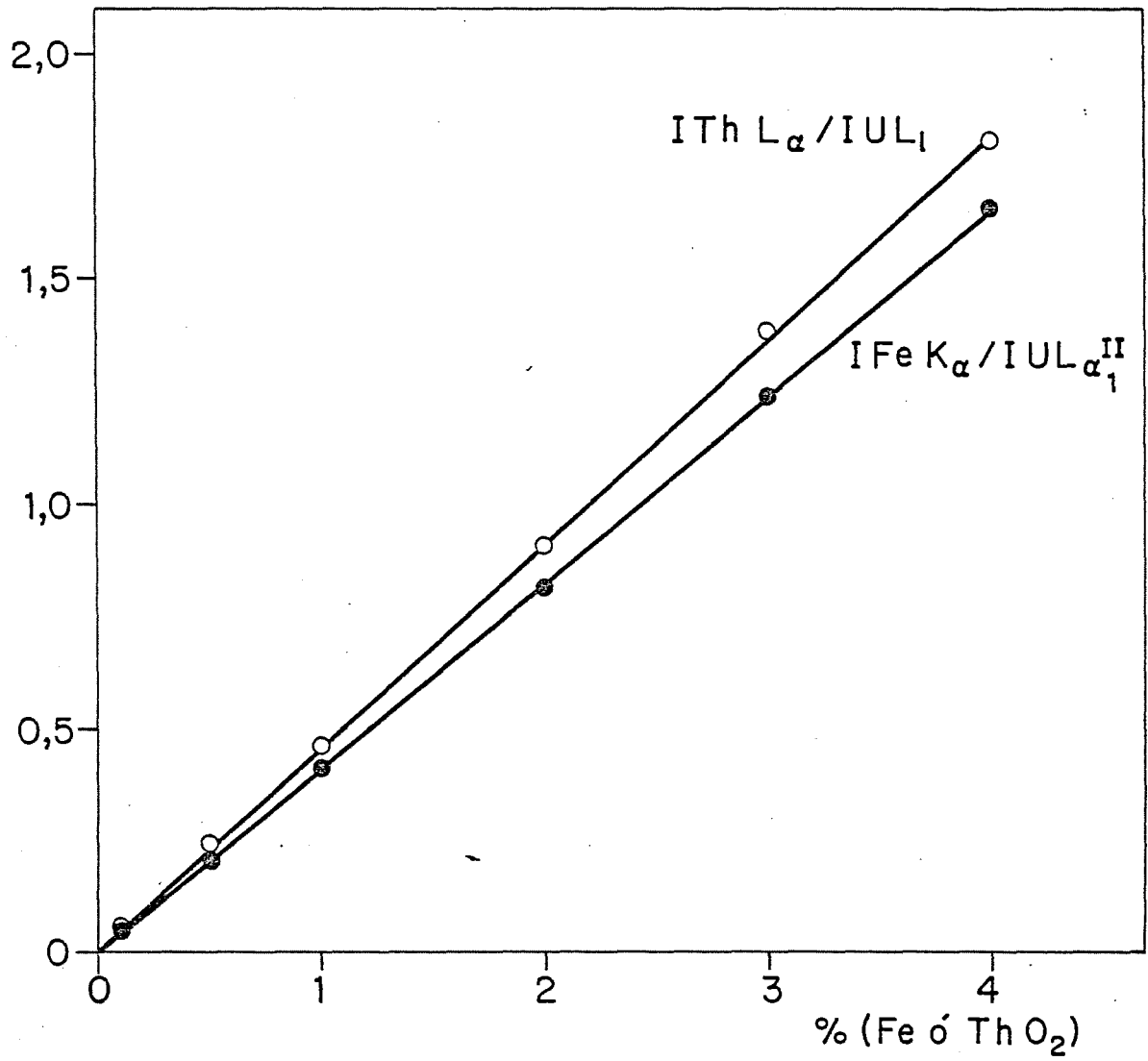
Figura 7.- Curva de calibrado del As.

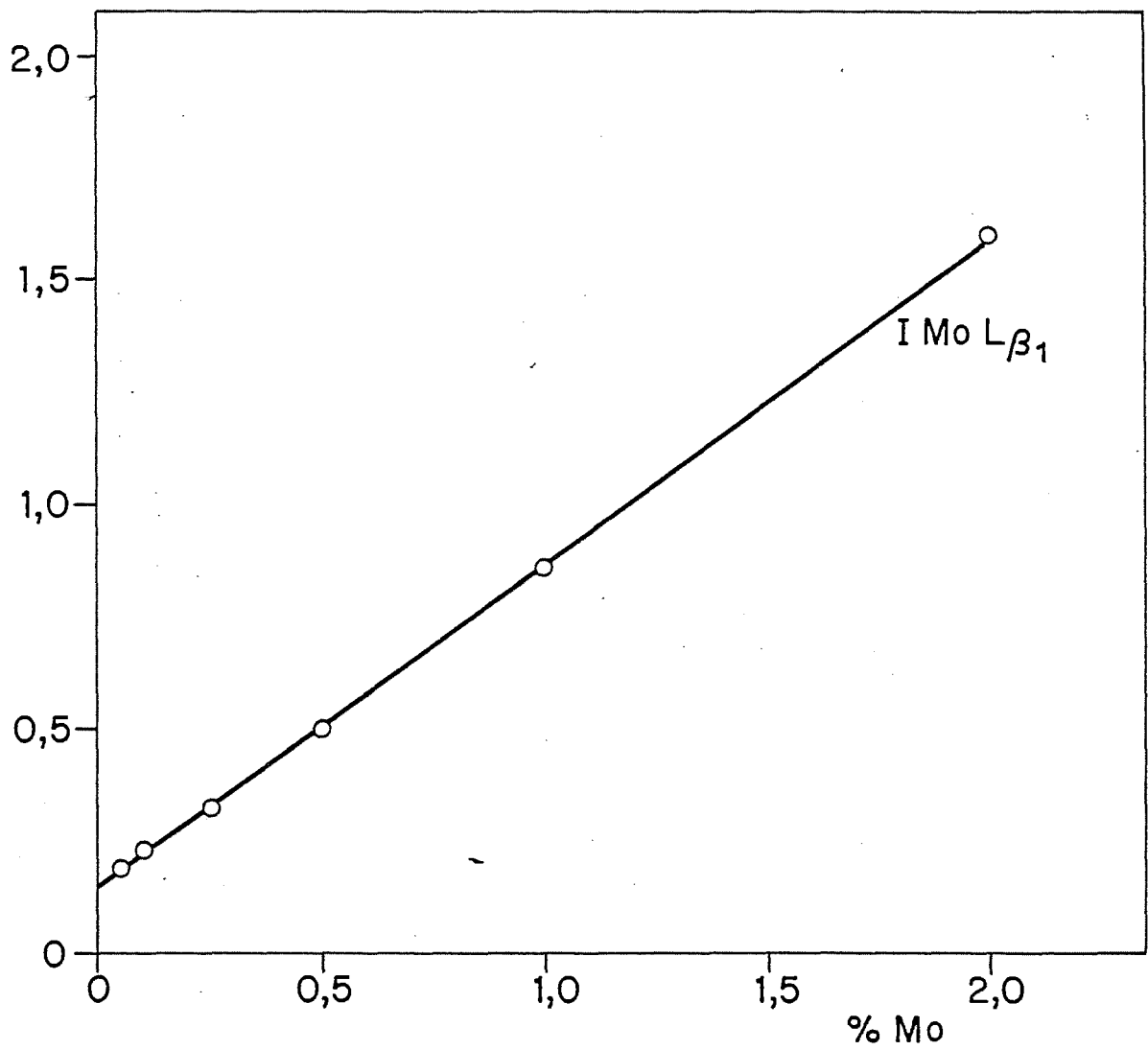
Figura 8.- Curva de calibrado del U.

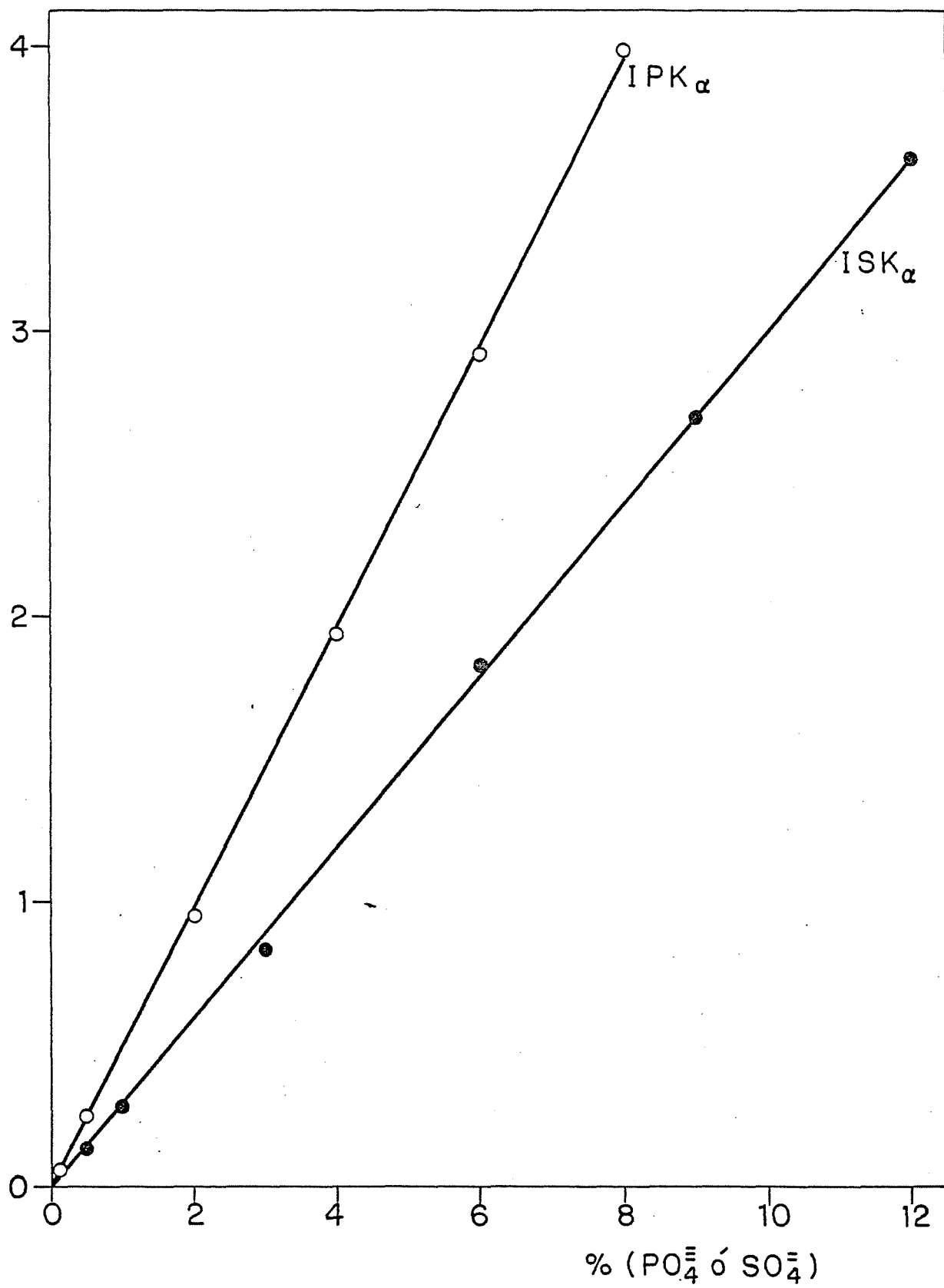


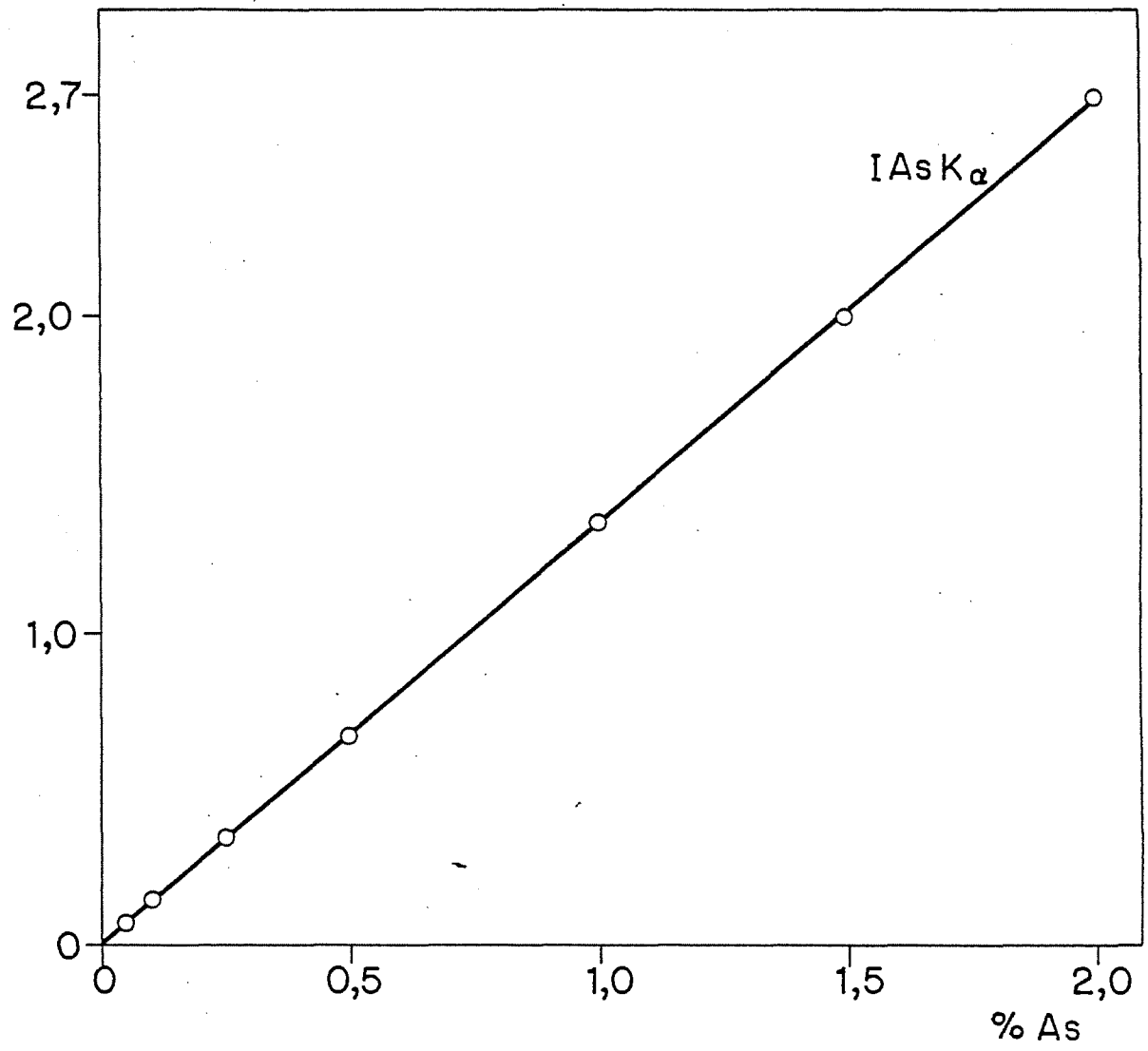


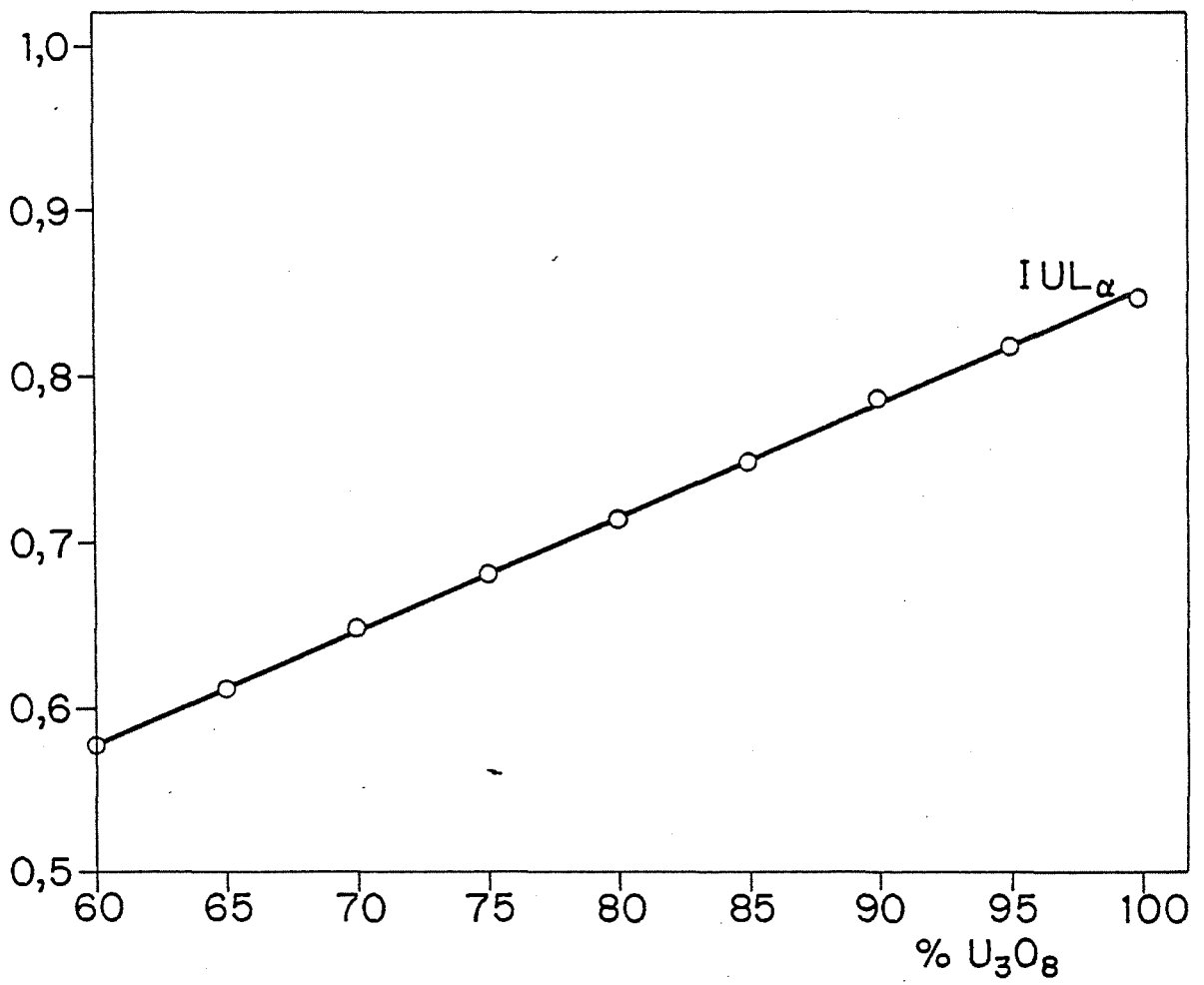












J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la matriz y del grado de dilución de las muestras.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la ma-

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la matriz y del grado de dilución de las muestras.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la matriz y del grado de dilución de las muestras.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la matriz y del grado de dilución de las muestras.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la ma-

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la matriz y del grado de dilución de las muestras.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Análisis de concentrados de uranio mediante fluorescencia de Rayos X".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

Se ha desarrollado un método de fluorescencia de rayos X que permite la determinación de los elementos As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V y U en muestras de concentrados de este último. El arsénico y el uranio se analizan en disoluciones nítricas, mientras que para los restantes elementos se ha aplicado la técnica de formación de perlas, mediante fusión previa con una mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Li_2CO_3 .

Aunque la matriz de uranio minimiza los efectos inter-elementales de absorción y de refuerzo, las variaciones de concentración de este elemento aconsejan operar a un nivel constante de U_3O_8 . Mediante el empleo de un espectrómetro automático de gran sensibilidad se han obtenido intensidades satisfactorias, a pesar de la gran absorción de la ma-

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

Se han estudiado especialmente las interferencias espectrales del molibdeno sobre el azufre y el fósforo, así como la del plomo sobre el arsénico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Uranium concentrate analysis by X-Ray fluorescence spectroscopy".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

The determination of As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V and U in uranium concentrates by X-ray fluorescence spectroscopy has been studied. As and U are determined in nitric solutions and for the rest of elements analysis is performed by a bead fusion technique using $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Li_2CO_3 as fluxes.

Although the uranium matrix minimizes the absorption and enhancement effects, because of the content variations of this element it is advisable to operate at a constant level of U_3O_8 . Despite the high matrix absorption and the large dilution of the samples, sensitivity and speed are found to be satisfactory as the result of the use of a high sensitivity automatic spectrometer.

The spectral interferences of Mo on S and P, and of Pb on As have been particularly considered.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Uranium concentrate analysis by X-Ray fluorescence spectroscopy".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

The determination of As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V and U in uranium concentrates by X-ray fluorescence spectroscopy has been studied. As and U are determined in nitric solutions and for the rest of elements analysis is performed by a bead fusion technique using $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Li_2CO_3 as fluxes.

Although the uranium matrix minimizes the absorption and enhancement effects, because of the content variations of this element it is advisable to operate at a constant level of U_3O_8 . Despite the high matrix absorption and the large dilution of the samples, sensitivity and speed are found to be satisfactory as the result of the use of a high sensitivity automatic spectrometer.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Uranium concentrate analysis by X-Ray fluorescence spectroscopy".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

The determination of As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V and U in uranium concentrates by X-ray fluorescence spectroscopy has been studied. As and U are determined in nitric solutions and for the rest of elements analysis is performed by a bead fusion technique using $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Li_2CO_3 as fluxes.

Although the uranium matrix minimizes the absorption and enhancement effects, because of the content variations of this element it is advisable to operate at a constant level of U_3O_8 . Despite the high matrix absorption and the large dilution of the samples, sensitivity and speed are found to be satisfactory as the result of the use of a high sensitivity automatic spectrometer.

The spectral interferences of Mo on S and P, and of Pb on As have been particularly considered.

J. E. N. 400

Junta de Energía Nuclear. División de Química y Medio Ambiente. Madrid.

"Uranium concentrate analysis by X-Ray fluorescence spectroscopy".

DIAZ-GUERRA, J.P.; BAYON, A. y ROCA, M. (1978) 25 pp. 8 figs. 6 refs.

The determination of As, Ca, Fe, Mo, P, S, Si, Th, V and U in uranium concentrates by X-ray fluorescence spectroscopy has been studied. As and U are determined in nitric solutions and for the rest of elements analysis is performed by a bead fusion technique using $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Li_2CO_3 as fluxes.

Although the uranium matrix minimizes the absorption and enhancement effects, because of the content variations of this element it is advisable to operate at a constant level of U_3O_8 . Despite the high matrix absorption and the large dilution of the samples, sensitivity and speed are found to be satisfactory as the result of the use of a high sensitivity automatic spectrometer.

The spectral interference of Mo on S and P, and of Pb on As have been particularly

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B11. X-ray fluorescence analysis. Uranium concentrates. Arsenic. Calcium. Iron. Molybdenum. Phosphorus. Silicon. Sulfur. Thorium. Uranium. Vanadium.