

TRN: AR 9/00082

INIS-mf--12944

ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICOS DE PLUTONIO

POR

A. ESTEBAN, P. CASSANITI Y E.H. OROSCO

División Tecnología del Plutonio  
Gerencia de Desarrollo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Buenos Aires - República Argentina

Trabajo a ser presentado en la XVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 22-26 octubre de 1990 en Buenos Aires, Argentina

# Plutonium Spectrochemical Analysis

By M. Fatahian, F. Cassaman, E. Orsini

UNINA, Servizio di Ricerca Chimica, Divisione Chimica del Plutonio

Key words: Mixed Oxides; Plutonium; Spectrochemical analysis

## ABSTRACT

Plutonium ions in solution have absorption spectra so different that it is possible to use them for analytical purposes.

Detailed studies have been performed in order to obtain some very convenient methods for the determination of plutonium and its oxidation states, especially the states Pu(III), Pu(IV) and Pu(V)/Pu(VI) in a mixture of both, have been developed.

These methods are described in this paper, including a description procedure for Plutonium (III, IV, V) and mixture by relative extinction coefficients of the above mentioned species.

Dependence of the Relative Extinction Coefficients on the nitric acid concentration and the Plutonium VI-revelation by the Beer-Lambert Law.

The developed method are simple and rapid and they are suitable for process control.

Accuracy is improved when relative absorbance measurements are performed or controlled the variables which have effect on the spectra and extinction coefficients.

## Análisis Espectrofotométrico de Plutonio

A. Entelbas, D. Gasconelli, T. Gracino.

INTEP, Servicio de Desarrollo, División Tecnología del Plutonio

### Resumen

Los iones del plutonio en solución presentan espectros de absorción en el rango visible, suficientemente diferentes entre sí, permitiendo su utilización con fines analíticos.

Se realizaron estudios sobre soluciones en medio ácido, con respecto a la puesta a punto de métodos útiles para resolver mezclas de distintos estados de oxidación y de complejamiento del contenido de plutonio total.

En este trabajo se presentan:

- Espectros de absorción y coeficientes de extinción de los iones de plutonio (III), (IV) y (VI).

- Estudios de la influencia de la concentración de ácido sobre los coeficientes de extinción y el desplazamiento de la longitud en el caso del plutonio (VI).

- Estudios espectrales de Pu (III) + Pu (IV) y Pu (IV) + Pu (VI), con el propósito para determinar la relación  $\text{Pu(III)}/\text{Pu(IV)}$  en mezclas de ambos.

- Dos procedimientos alternativos para determinar la relación  $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(VI)}$ , en mezclas de ambos.

- Un procedimiento para determinar el contenido de plutonio total en solución.

- Un procedimiento para determinar trazas de plutonio en líquidos orgánicos.

- Los métodos desarrollados resultan muy útiles por su sencillez y rapidez, siendo aplicables en general al control de procesos.

Una mayor exactitud se logra controlando las variables que afectan a los espectros y coeficientes de extinción o realizando, en lo posible, mediciones relativas de las absorbancias.

# ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICOS DE PLUTONIO

A. Esteban, P. Cassaniti, E. Oroscó,  
C.N.E.A. Gerencia de Desarrollo, División Tecno Pu

## RESUMEN

Se realizó un estudio de los espectros de absorción, en el rango visible, de los iones de Pu en soluciones nítricas. Esto condujo al desarrollo de varios métodos analíticos, rápidos, sencillos y aplicables a cajas de guantes que se describen en este informe.

## INTRODUCCION

La concentración de Pu fisible, las relaciones de los estados de oxidación de sus iones y el contenido de Pu en residuos, son magnitudes importantes que es necesario determinar, tanto en los procedimientos de fabricación de combustibles nucleares de óxidos mixtos, como en los procesos de conversión del Pu que se están desarrollando en la Facilidad Alfa.

Hasta el presente, se vienen utilizando dos métodos analíticos: coulombimetría a potencial controlado y espectrometría alfa.

Con la puesta a punto de varios métodos espectrofotométricos se cuenta con una batería de análisis que puede responder a cualquier requerimiento que se presente.

## EQUIPAMIENTO

Se utilizó un Espectrofotómetro Beckman, Modelo 26, de doble haz con slit variable, celdas de 1 cm. y registrador.

El Pu por razones de seguridad, debe manipularse siempre en cajas de guantes, por eso se construyó un dispositivo que permite realizar las mediciones manteniendo el confinamiento del Pu y sin contaminar el equipo. El dispositivo consiste en un guante de neoprene adaptado, que se conecta a una de las guanteras de la caja y en el otro extremo tiene un portaceldas, similar al original pero totalmente hermético, donde se colocan las celdas con las soluciones de Pu. Fue construido en lucite y pintado de negro para evitar la interferencia de luz espúrea, dejando solamente el par de ventanas necesarias para el pasaje del haz lumínico. El rango del trabajo útil del material es 900 - 400 nm.

## ESTUDIOS DE LOS ESPECTROS DEL PU III, IV Y VI

La Figura 1 muestra los espectros de absorción del Pu III, IV y VI. En la Tabla I se presentan los coeficientes de extinción molar relativos, en  $\text{NO}_3\text{H}$  2M, de las bandas de interés analítico de estas especies. Fueron determinados restandole a las absorbancias de los picos, la correspondiente al valle más próximo. De esta forma se logra contrarrestar algunos errores propios de la medición y se obtienen valores más consistentes y repetitivos.

El pico de absorción del Pu VI a 829 nm es muy conveniente para la determinación de Pu en presencia de otros elementos, porque su posición cerca del infrarrojo disminuye las posibilidades de interferencias. Sin embargo su agudeza requiere el uso de anchos de ranura apropiados para evitar apartamientos de la linealidad. Su ancho de banda a mitad de altura de 3 nm y el slit apropiado resultó 0,2 nm, en nuestro equipo.

En el caso del Pu VI, se mide a 829 nm la autoabsorción de un complejo nitrato-plutonio; la solución de ácido nítrico tiene efecto no solo en forma de una absorción no específica, sino también, por interacción con el verdadero complejo. Este último efecto es muy intenso y no puede compensarse, como se aprecia en la Figura 2. La zona de trabajo adecuada es 1 - 2 M en  $\text{NO}_3\text{H}$ .

TABLA I

Coefficiente de Extinc. Molar Relativo (€)	Pu III	Pu IV	Pu VI
€ 475 - 493	2,84	65,65	7,5
€ 565 - 586	21,51	4,59	2,5
€ 602 - 640	36,41	- 21,02	- 2,0
€ 658 - 686	10,37	19,26	0,0
€ 829 - 745	2,23	1,39	494,5

En los casos del PU III y IV la influencia del ácido nítrico no es tan marcada y los coeficientes de extinción respectivos, son practicamente constantes en el rango entre 0,5 - 4 M.

El coeficiente de extinción del Pu VI varia con la absorbancia como se muestra en la Figura 3. El valor consiganado en la tabla I corresponde a una absorbancia de 0,3. Esta desviación no impide su utilización con fines analíticos, aunque define un rango de trabajo ideal con absorbancias no mayores de 0,7 para minimizar errores.

Los iones presentes en la solución pueden interferir de dos formas: a) Interactuando químicamente con el Pu, por ejemplo formando complejos como el fluoruro, el citrato, etc. b) Interfiriendo en la medición de los picos de absorción, por ejemplo el Fe, Mn, etc. Habitualmente se los encuentra a nivel de trazas y no alcanzan a interferir.

**DETERMINACION DE LA RELACION PU III ; PU IV**

En la determinación de Pu IV en presencia de III se mide la absorbancia relativa del pico a 475 nm con respecto al valle a 493 nm. Para el Pu III, en presencia de IV, se utiliza el pico a 565 nm y el valle a 586 nm, donde la interferencia es minima.

Es importante notar que las mismas longitudes de onda se usan en todo el trabajo para medir las absorbancias, aun cuando haya desplazamientos del algún valle o cuando un pico se convierta en una pendiente por la mezcla de los estados de oxidación.

En la Figura 4 se muestra el espectro de una mezcla de Pu III y IV. En cualquier mezcla se cumplirá lo siguiente:

$$A_{475} = a_1 \cdot b \cdot C_{III} + a_3 \cdot b \cdot C_{IV}$$

$$A_{565} = a_2 \cdot b \cdot C_{III} + a_4 \cdot b \cdot C_{IV}$$

Donde:

- A 475 y A 565: Absorbancias Relativas a 475 y 565 respect.
- a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>: Coef. Ext. Rel. del Pu III a 475 y 565 (1/g.cm)
- a<sub>3</sub> y a<sub>4</sub>: Coef. Ext. Rel. del Pu IV a 475 y 565 (1/g.cm)
- C III Y C IV: Concentracion de Pu III y Pu IV ( g/l)
- b: camino óptico ( cm )

Operando matematicamente se llega a:

$$C_{IV} = \frac{A_{475} - a_1/a_2 \cdot A_{565}}{b \cdot (a_3 - a_1 \cdot a_4/a_2)} \qquad C_{III} = \frac{A_{565} - a_4/a_3 \cdot A_{475}}{b \cdot (a_2 - a_1 \cdot a_4/a_3)}$$

El procedimiento es aplicable dentro del rango de 0,2 - 4 mg/ml de cada especie en la solución.

## DETERMINACION DE LA RELACION PU IV : PU VI

Cuando se requiere analizar Pu IV en presencia de VI, el pico mas consistente es el que aparece a 658 nm y el valle próximo a 686nm en ambas zonas no aparece ninguna absorbancia especifica del Pu VI, unicamente un fondo bajo que se corrige al restar del valor del pico, el del valle próximo.

Para determinar Pu VI se utiliza el pico a 829 nm y el fondo a 745 nm siendo necesario hacer una corrección por la presencia del Pu IV. En la Figura 5 se muestra el espectro de una mezcla de Pu IV y VI, donde se cumple:

$$C \text{ IV} = \frac{A \text{ 658}}{a5 \cdot b} \qquad C \text{ VI} = \frac{A \text{ 829} - a6 \cdot b \cdot C \text{ IV}}{a7 \cdot b}$$

Donde:

- A 658 y A 829 : Absorbancias Relativas a 658 y 829 respec.
- a5 y a6 : Coef. Extinción Rel. del Pu IV a 658 y 829 (1/g.cm)
- a7 : Coef. Extinción Rel. del Pu VI a 829 nm (1/g.cm)
- C IV y C VI : Concentración del Pu IV y del Pu VI (g/l)
- b : Camino Optico ( cm )

El procedimiento es aplicable en el rango de 0,1-4 mg/ml de Pu IV y entre 0,01-0,7 mg/ml de Pu VI.

Un segundo procedimiento para determinar la relación Pu IV : Pu VI se basa en la determinación en el pico a 829 nm del Pu hexavalente en la muestra, luego oxidando con Ce IV todo el Pu a VI, se realiza una segunda medición correspondiente al PU total. De ambas medidas de la absorbancia se calcula la relación de ambas especies. En la Figura 6 se esquematiza el procedimiento desarrollado.

## DETERMINACION DEL PU TOTAL

Se realiza midiendo la absorbancia del pico a 829 del Pu hexavalente. Un esquema del procedimiento se muestra en la Figura 7. El rango de aplicación es 0,01-0,7 mg/ml y la exactitud alcanza al 1 % en la zona central de dicho rango entre 0,02-0,3 mg/ml.

## DETERMINACION DE TRAZAS DE PU EN RESIDUOS LIQUIDOS

El procedimiento que es una adaptación del utilizado para determinar el contenido de Pu total, se muestra en la Figura 8. El límite de detección alcanza a 0,4 µg/ml usando celdas de 5 cm.

## CONCLUSIONES

Los procedimientos espectrofotometricos descriptos son muy útiles porque incluyen varios criterios esenciales, que son importantes en la rutina como ser:

- Alta disponibilidad.
- Poco trabajo invertido y por eso economico.
- Exactitud y reproducibilidad suficientemente buenos.
- Equipamiento en aparatos de bajo costo.

Ademas se dispone de equipamiento e información para, cuando se requiera estudiar la formación de complejos, polimerización e hidrolisis de los iones de Pu en solución.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- M. N. MYERS. "Absorption spectra of Pu and impurity ions in nitric acid solution", Rept. HW 44744 (1956).
- C. A. Colvin. "Quantitative determination of Pu oxidation states in variable nitric acid solutions for control laboratories, Spectrophotometric". Rept. RL-SA-33 (1965).
- W. OCHSENFELD, H. SCHMIEDER. Rept. KFK 610 (1967).
- K. BUJIS, B. CHAVANE DE DALMASSY, M. J. MAURICE. "A rapid and specific determination of traces of Pu with a recording spectrophotometer". Anal. Chim. Acta, 43 (1968) 409-415.

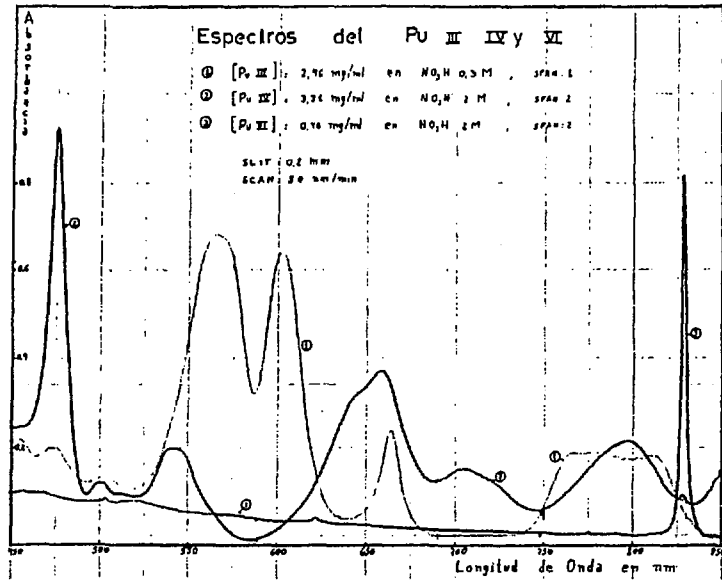


Fig. 1

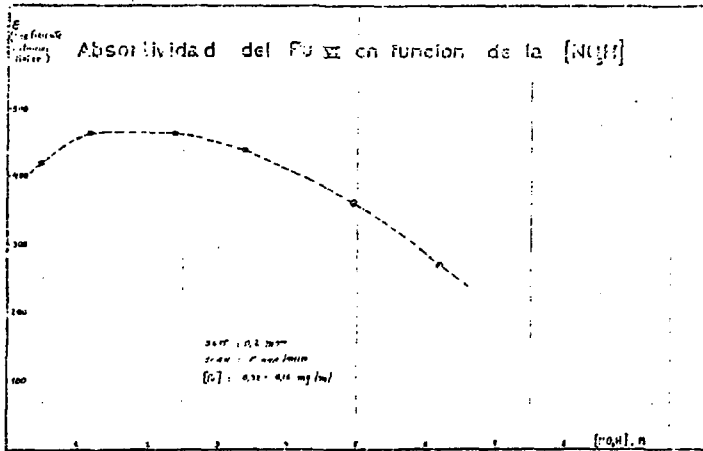


Fig. 2

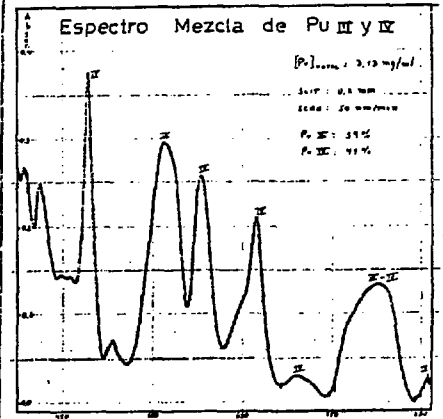


Fig. 4

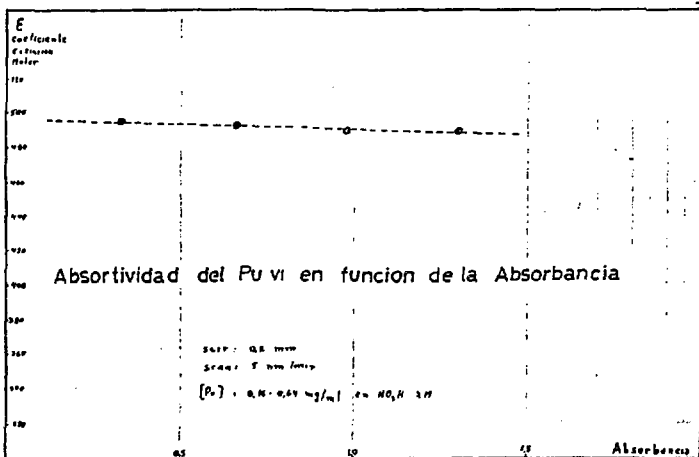


Fig. 3

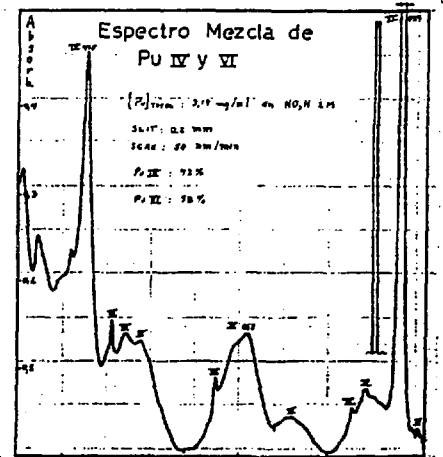


Fig. 5



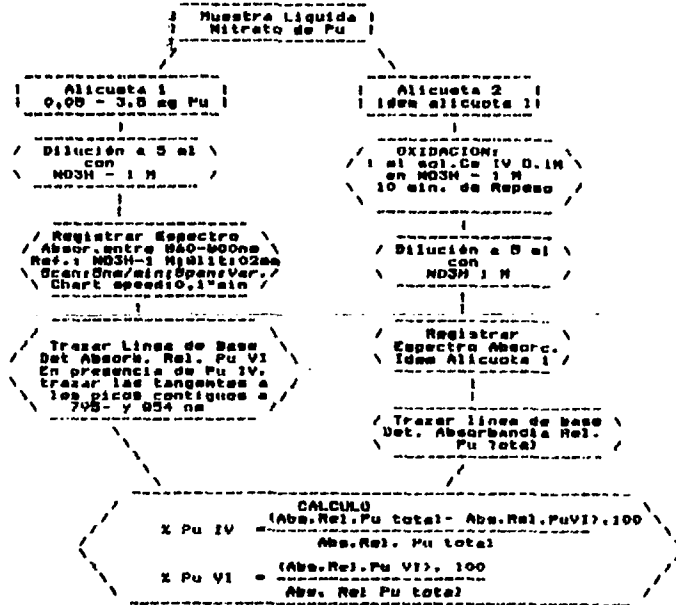


FIG. 6: PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA RELACION PU IV : PU VI

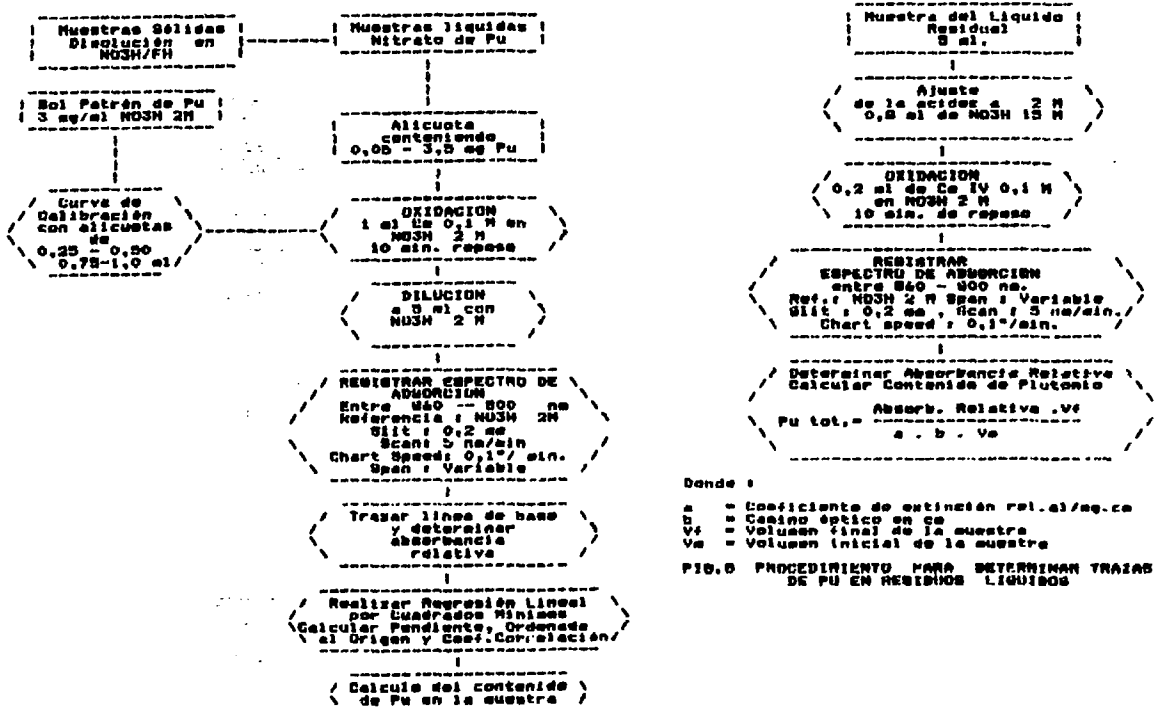


FIG. 8 PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR TRAZAS DE PU EN RESIDUOS LIQUIDOS