

# DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS EN ELUIDOS DE URANIO POR FLUORESCENCIA POR RAYOS-X POR REFLEXION TOTAL (TXRF).

Vázquez, C<sup>1.</sup>; Eppis, M.R<sup>2.</sup>; Bellavigna H.<sup>1.</sup>, Ramella J.L.<sup>2</sup>

Comisión Nacional de Energía Atómica.

Av. Del Libertador 8250. (1429) - Buenos Aires

<sup>1.</sup> Unidad de Actividad Química. Centro Atómico Constituyentes

<sup>2</sup> Unidad de Actividad Combustibles Nucleares. Centro Atómico Constituyentes.

## Introducción:

Uno de los requerimientos para asegurar la calidad de los elementos combustibles que son utilizados en reactores de investigación y emplean  $U_3O_8$  como material fisil, es el control de las impurezas presentes en dicho material, las cuales deben cumplir especificaciones.

En este trabajo se demuestra la utilidad de TXRF como técnica analítica de aplicación alternativa disponible en el X-Lab del CAC, para la determinación de impurezas en eluidos provenientes de la separación cromatográfica del uranio.

Los elementos investigados son: K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, V, Ni, Cu, Cd y Ba.

Se hace un análisis sobre diferentes formas de presentación de la muestra a la radiación incidente, tendientes a optimizar los límites de detección de los elementos investigados.

## Objetivo:

El  $U_3O_8$  utilizado como combustible en reactores de investigación, debe cumplir con especificaciones con respecto al contenido de impurezas presentes. Esto se fundamenta en el hecho que algunas de éstas tienen alta sección de captura para neutrones térmicos o porque su presencia disminuye el contenido de U.

Las técnicas analíticas actualmente disponibles en CNEA para estas determinaciones son espectrometría por acoplamiento de plasma inductivo (ICP) y espectrografía de emisión.

La TXRF es una variante de la fluorescencia por rayos-X dispersiva en energías, que permite alcanzar niveles de detección sensiblemente menores que la fluorescencia convencional (del orden de las partes por billón) mediante una disposición geométrica diferente del haz incidente y el empleo de una unidad reflectora.

En esta técnica el haz de excitación, proveniente de un tubo de rayos-X, incide sobre la muestra depositada sobre un reflector, con un ángulo menor que el ángulo crítico de reflexión total. En estas condiciones la radiación primaria prácticamente no interactúa con el soporte de la muestra (reflector), lo que conduce a una señal analítica mayor que la que se obtiene con la geometría convencional (ángulos de incidencia entre  $30^\circ$  y  $45^\circ$ ) debido a la reducción del fondo espectral.

La muestra depositada sobre el reflector debe tener características de filme delgado. Esto se consigue colocando algunos microlitros de la solución de análisis en su centro y secándolos bajo lámpara infrarroja o al vacío.

Este procedimiento es directo y el tiempo de análisis no supera los treinta minutos y permite determinar simultáneamente la concentración de todos los elementos presentes, con número atómico mayor de 14 (Si), con una excelente sensibilidad, buena precisión y exactitud.

Estas ventajas mencionadas fundamentan el estudio de la aplicabilidad de esta técnica para el análisis de metales en nivel de trazas.

**Desarrollo:**

El análisis de las impurezas se efectúa luego de fijar el uranio proveniente de una disolución nítrica de  $U_3O_8$  en una columna cromatográfica rellena con politrifluor monocloretileno (Kel-F) de 60-80 mesh, sobre la que se soporta un extractante orgánico, el fosfato de 3-n-butilo (TBP). Una vez fijado el U, las impurezas se eluyen con agua, en dos fracciones de 50 ml cada una.

Distintos volúmenes de los eluidos se colocaron sobre los reflectores y una vez secos se procedió a tomar su espectro de fluorescencia. Esto permitió elegir el volumen adecuado, para alcanzar la máxima sensibilidad en la detección, es decir la máxima intensidad característica. Este volumen debe ser tal que deje un residuo seco que cumpla la condición de ser un filme delgado. Si esto no se cumple, aparecen los efectos de matriz que impiden el cumplimiento de la linealidad entre intensidad y concentración.

Para las determinaciones se empleó un sistema de reflexión total compuesto por un espectrómetro de rayos-X, con excitación con tubo de Mo, módulo de reflexión total y software para la adquisición de espectros y cuantificación.

El espectrómetro consiste en un detector de Si(Li), un amplificador espectroscópico y una tarjeta ADC Nucleus PCA. Las condiciones de excitación fueron 50 kV y 30 mA.

Para evaluar la exactitud y precisión del método se preparó un material de referencia sintético, conteniendo los elementos posibles de ser detectados por esta técnica y cuyas concentraciones corresponden a los valores máximos de impurezas especificados para polvos de  $U_3O_8$ , tomando en consideración los errores del procedimiento (ver Tabla 1).

Una primera alícuota de este material de referencia secundario fue analizada en forma directa (sin elución a través de columna cromatográfica), previa dilución y agregado de una cantidad conocida de Ga como estándar interno, para su posterior medición por TXRF.

Los errores obtenidos fueron: en exactitud entre 5-10 % y en precisión entre 3-6 %. También se determinaron los límites de detección de los elementos analizados los cuales, exceptuando el Cd, están muy por debajo de los valores requeridos en las especificaciones.

Como segundo paso se realizó el tratamiento de elución a una segunda alícuota del material de referencia en la columna cromatográfica, empleando las condiciones fijadas para muestras de polvos de  $U_3O_8$ , posteriormente se analizaron las dos fracciones eluidas.

De los resultados obtenidos se comprobó que la mayoría de los elementos eluyen en la primera fracción y sólo para algunos elementos una pequeña proporción se detecta en la segunda fracción.

Esto permitió corroborar que las condiciones de elución utilizadas son las convenientes, ya que ninguno de los analitos fue retenido en la columna.

También se analizaron distintas muestras de  $U_3O_8$ , las cuales fueron también analizadas por la técnica de espectrografía de emisión.

En la primera fracción se detectan K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V y Ba. Mientras que en la segunda fracción sólo aparecen Ca, Cr, Fe y Cu.

En cuanto al Cd, su determinación requiere especial cuidado por encontrarse en una zona espectral de interferencia con otras trazas presentes. Su determinación debe realizarse eliminando del medio los metales alcalinos térreos presentes, según se detalla en el trabajo final, para alcanzar los límites exigidos.

Se incluyen en el trabajo completo los detalles de la preparación del estándar sintético, así como los resultados de las muestras analizadas.

### Resultados y Conclusiones:

Los resultados hallados demuestran que:

- TXRF es una técnica adecuada que permite la determinación simultanea de la mayor parte de las impurezas especificadas para materiales nucleares.
- La exactitud y precisión alcanzadas son comparables o mejores que las obtenidas por espectrografía, lo cual nos permite asegurar que se cuenta con una técnica complementaria y alternativa para este tipo de análisis.
- Bajo costo y suficiente rapidez para la determinación de trazas en eluidos de U.

<b>Elemento</b>	<b>Límite de impurezas (<math>\mu\text{g/g U}</math> máximo)</b>	<b>Límites de detección en TRXRF (<math>\mu\text{g/gU}</math>)</b>
<b>K</b>	20	0.860
<b>Ca</b>	250	0.750
<b>V</b>	5	0.226
<b>Cr</b>	-	0.119
<b>Mn</b>	5	0.193
<b>Fe</b>	--	0.194
<b>Co</b>	3	0.208
<b>Ni</b>	--	0.204
<b>Cu</b>	20	0.196
<b>Ba</b>	10	0.515
<b>Cr+Ni+Fe</b>	150	0.517

Tabla 1: Valores máximos permitidos y límites de detección ( $\mu\text{g/gU}$ ) alcanzados por la técnica TRXRF para los elementos investigados.