

AGRADECIMIENTOS

A mis tutoras, muchas gracias por vuestro tiempo invertido en mí y haberme ayudado siempre que lo necesitaba. Marina, muchas gracias por tu paciencia conmigo.

Al Laboratorio y Servicio de Radiaciones por ser tan atento con los demás y estar ahí para cualquier cosa, gracias Marga por los cafés, muchas gracias Pepa y Luisa.

A toda mi familia y a mis amigos, por su apoyo, sus bromas y soportarme estos cinco años.

Y en especial, a mi madre y a Julián sin los cuales no habría pasado de segundo curso y hoy no sería ingeniero químico. ¡Lo conseguimos Julián!

A todos todos muchísimas gracias.

RESUMEN

En este documento se pretende recoger el trabajo experimental y teórico llevado a cabo en el estudio del *Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en un pretratamiento por fusión*. Tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica y un extenso trabajo experimental de puesta a punto, se llega a obtener un método de pretratamiento que consigue extraer adecuadamente los isótopos radiactivos de una muestra sólida mediante la fusión de ésta con distintos compuestos fundentes a temperaturas muy elevadas. Para ello, se realizaron distintas pruebas tomando muestras de suelos diferentes hasta perfeccionar dicha técnica y se comprobó por espectrometría alfa que es posible la cuantificación de los isótopos de Uranio y también de Plutonio. En este trabajo se pusieron a punto dos procedimientos de fusión con un grado de éxito notable, que se compararon con la disolución de la muestra mediante digestión en vaso abierto. Una vez la muestra sólida se tuvo en disolución, se aplicó un procedimiento para la separación simultánea de uranio-plutonio, que se demostró rápido, fiable y viable tanto química como económicamente y que se podía aplicar en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UPV tanto para su trabajo diario como para casos de emergencia.

Palabras clave: Fusión, Uranio, Plutonio, Pretratamiento, Muestras sólidas.

RESUM

En aquest document es pretén recollir el treball experimental i teòric dut a terme en l'estudi del Desenvolupament d'un procediment d'anàlisi del contingut radioactiu d'Urani en mostres sòlides basat en pretractament per fusió. Després d'una exhaustiva recerca bibliogràfica i un extens treball experimental de posada a punt, s'arriba a obtenir un mètode de pretractament que aconsegueix extraure adequadament els isòtops radioactius d'una mostra sòlida mitjançant la fusió d'aquesta amb diferents compostos fundents a temperatures molt elevades. Per això, es realitzen diferents proves prenent sòls diferents com mostres sòlides fins a perfeccionar aquesta tècnica i comprovar per espectrometria alfa que és possible la quantificació dels isòtops tant d'Urani com de Plutoni. S'aconsegueixen desenvolupar dos procediments de fusió amb un grau d'èxit notable, ja que en comparar els resultats amb els obtinguts pel pretractament per digestió en recipient obert, s'observa com l'activitat radioactiva dels isòtops que s'aconsegueix valorar és molt més gran. A més, es va obtenir un procediment ràpid, fiable i viable química i econòmicament que poder aplicar al Laboratori de Radioactivitat Ambiental de la UPV tant per al seu treball diari com per a casos d'emergència.

Paraules clau: Fusió, Urani, Plutoni, Pretractament, Mostres sòlides.

ABSTRACT

This document summarises the experimental and theoretical work carried out in the study of the " Development of a procedure for the analysis of the radioactive content of Uranium in solid samples based on pretreatment by fusion". Having done an extensive bibliographic research and many trial-error tests, a pre-treatment method to extract the radioactive isotopes correctly from a solid sample by its fusion with different flux compounds in very high temperatures was obtained. Therefore, different tests were done using several soils as solid samples in order to improve this technique, and alpha spectrometry was needed to quantify uranium and plutonium isotopes. In this work, the development of two fusion methods was achieved with a significant success, and these results were compared with the ones obtained in a process of open vessel digestion. Once the solid sample was in dissolution, a procedure for the simultaneous separation of uranium and plutonium isotopes was applied. The method was chemically and economically fast, reliable and viable and is going to be used by the "Laboratorio de Radiactividad Ambiental" of the UPV in both, normal and emergency situations.

Keywords: Fusion, Uranium, Plutonium, Pre-treatment, Solid Samples.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto
- Anexos

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVO	1
2. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN	2
3. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	2
3.1. ANTECEDENTES	2
3.1.1. Introducción a la radiactividad.....	3
3.1.1.1. El significado de la radiactividad.....	3
3.1.1.2. Tipos de desintegraciones.....	3
3.1.1.3. Leyes de desintegración y equilibrio radiactivo.....	4
3.1.2. Uranio y Plutonio.....	5
3.1.3. Procedimiento radioquímico.....	9
3.1.3.1. Tratamiento de muestras o pretratamiento.....	10
3.1.3.2. Separación química.....	13
3.1.3.3. Preparación de la fuente.....	16
3.1.3.4. Medición de la fuente. Espectrometría alfa.....	17
CAPÍTULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	21
2.1. MÉTODO DE PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS	21
2.1.1. Digestión ácida en vaso abierto.	21
2.1.2. Fusión	23
2.2. EXTRACCIÓN CROMATOGRÁFICA.	31
2.2.1. Selección de la resina.	32
2.2.2. Equipo experimental y material empleado.....	33

2.2.3. Reactivos	34
2.2.4. Procedimiento.....	34
2.3. ELECTRODEPOSICIÓN.....	35
2.3.2. Reactivos.....	36
2.3.3. Procedimiento.....	36
2.4. ESPECTROMETRÍA ALFA.....	37
2.4.1. Calibración del equipo y determinación del fondo.....	37
2.4.2. Análisis de los espectros.....	37
2.4.3. Medida de la fuente.....	42
2.5. ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	42
2.5.1. Fundamento y descripción del equipo.....	42
2.5.2. Análisis de espectros.....	43
Capítulo 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
3.1. CALIBRACIÓN PREVIA DE LOS DETECTORES.....	45
3.1.1. Calibración de energías.....	45
3.1.2. Calibración de eficiencias.....	45
3.2. CÁLCULOS EXPERIMENTALES.....	46
3.2.1. Rendimiento químico.....	46
3.2.2. Actividad específica.....	49
3.3. RESULTADOS OBTENIDOS.....	51
3.4. ANÁLISIS DE TIEMPOS DE DETERMINACIÓN.....	58
Capítulo 4. CONCLUSIONES	61
Capítulo 5. BIBLIOGRAFÍA.....	63

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN AL PRESUPUESTO.....	67
2. PRESUPUESTOS PARCIALES	67
2.1. Mano de obra o personal contratado.....	67
2.2. Equipamiento.....	67
2.3. Instrumentación y material fungible.....	68
3. PRESUPUESTO TOTAL.....	70
3.1. Presupuesto Total de Ejecución Material	70
3.2. Presupuesto de Ejecución por Contrata.....	71

3.3. Presupuesto Base Licitación	71
--	----

ÍNDICE DEL ANEXO

ANEXO I. Cadena de desintegración del torio.....	75
ANEXO II. Peligrosidad y riesgo de los reactivos químicos.....	76
ANEXO III. Espectros.....	83
III.I. DIGESTIÓN ÁCIDA EN VASO ABIERTO.	83
III.II. FUSIÓN CON BORATOS.....	84
III.III. FUSIÓN CON HIDRÓXIDO SÓDICO.....	86
ANEXO IV. Tablas de resultados.....	88

ÍNDICE DEL TABLAS

Tabla 1. Elementos pertenecientes al grupo actínidos.	6
Tabla 2. Propiedades físicas de los elementos radiactivos uranio y plutonio.....	9
Tabla 3. Recogida de información sobre los fundentes más comunes.....	11
Tabla 4. Comparativa entre métodos de pretratamiento de muestras sólidas.....	12
Tabla 5. Distintas resinas desarrolladas por la empresa Eichrom Industries.....	15
Tabla 6. Incertidumbre del trazador añadido debido al instrumento de medida.	41
Tabla 7. Parámetros de calibración.....	45
Tabla 8. Calibración de eficiencias.	46
Tabla 9. Rango de energías de emisión para los distintos isótopos.....	50
Tabla 10. Contaje para un tiempo de 300000 segundos.	50
Tabla 11. Ejemplo para una muestra sólida de 5gr.....	51
Tabla 12. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por digestión en vaso abierto. Incertidumbres calculadas para k=2.....	52
Tabla 13. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por fusión con boratos. Incertidumbres calculadas para k=2.	53
Tabla 14. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por fusión con hidróxido sódico. Incertidumbres calculadas para k=2.....	54
Tabla 15. Rendimiento químico para el plutonio en las muestras de suelo analizadas por digestión ácida, fusión con boratos y fusión con hidróxido sódico. Incertidumbres calculadas para k=2.....	55

Tabla 16. Actividades obtenidas por espectrometría gamma.	58
Tabla 17. Coste de mano de obra o del personal contratado.....	67
Tabla 18. Coste unitario y nivel de uso del equipo.	68
Tabla 19. Coste del equipo utilizado en el proyecto.	68
Tabla 20. Coste del material de laboratorio utilizado.	69
Tabla 21. Coste de los trazadores radiactivos empleados.	69
Tabla 22. Coste de los reactivos químicos empleados.....	70
Tabla 23. Presupuesto Total de Ejecución Material.....	70
Tabla 24. Presupuesto de Ejecución por Contrata.	71
Tabla 25. Presupuesto Base Licitación.	71
Tabla 26. Fichas de seguridad para los reactivos empleados en el proyecto.	76
Tabla 27. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de digestión.	89
Tabla 28. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de digestión.	90
Tabla 29. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de fusión.....	91
Tabla 30. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de fusión.....	92
Tabla 31. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de digestión.	93
Tabla 32. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de digestión.	94
Tabla 33. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de fusión.....	95
Tabla 34. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de fusión.....	96

ÍNDICE DEL FIGURAS

Figura 1. Serie radiactiva de desintegración natural del uranio-radio.....	7
Figura 2. Serie radiactiva de desintegración natural del uranio-actinio.	7
Figura 3. Etapas del procedimiento radioquímico completo.....	9
Figura 4. Celda electrolítica.....	16
Figura 5. Diagrama de bloques de un espectrómetro alfa.....	18

Figura 6. Digestión ácida en vaso abierto	22
Figura 7. Digestión ácida en vaso abierto.	23
Figura 8. Coprecipitación de actínidos con el hierro.....	23
Figura 9. Esquema del procedimiento de fusión con boratos.	25
Figura 10. Evaporación de carbonatos de una muestra de suelo.	25
Figura 11. Muestra fundida recién salida de la mufla.....	26
Figura 12. Precipitado gelatinoso de silicatos y boratos.....	26
Figura 13. Esquema del procedimiento de fusión con NaOH.	29
Figura 14. Crisol recién salido de la mufla y tras pasar 10 minutos.	29
Figura 15. Precipitado tras la adición de $TiCl_3$	30
Figura 16. Cambio del color del precipitado a blanco.....	30
Figura 17. Fases del centrifugado.	31
Figura 18. Molécula DP(PP).....	32
Figura 19. Grado de retención de la resina en función del medio, y el efecto sobre la retención del uranio en función del tipo de ácido empleado.	33
Figura 20. Montaje experimental de la separación cromatográfica.....	33
Figura 21. Esquema del proceso de separación cromatográfica.	34
Figura 22. Montaje experimental de la electrodeposición.	35
Figura 23. Fuente radiactiva final tras la limpieza con acetona (plancheta de acero).....	36
Figura 24. Representación de un espectro.	38
Figura 25. Espectrómetro gamma.....	43
Figura 26. Ejemplo de espectro.....	46
Figura 27. Identificación de isótopos por energías.	47
Figura 28. Opción 'Mark' y marcado del área del pico de energía.	47
Figura 29. Identificación del área.....	48
Figura 30. Medida de fondos.	48
Figura 31. Espectro de los isótopos de la triple fuente.	49
Figura 32. Área de cada pico correspondiente a la fuente radiactiva.	50
Figura 33. Espectrometría gamma.	57
Figura 34. Esquema de tiempos por etapas del procedimiento radioquímico completo.....	59
Figura 35. Cadena de desintegración del Torio encabezado por Th-232.....	75
Figura 36. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de digestión ácida.	83

Figura 37. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de digestión ácida.	83
Figura 38. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de digestión ácida.	84
Figura 39. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de fusión con boratos.	84
Figura 40. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de fusión con boratos.	85
Figura 41. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de fusión con boratos.	85
Figura 42. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de fusión con hidróxido sódico.	86
Figura 43. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de fusión con hidróxido sódico.	86
Figura 44. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de fusión con hidróxido sódico.	87

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. OBJETIVO

En esta memoria se propone y explica de forma detallada el contenido de un procedimiento de determinación de los isótopos radiactivos de uranio y plutonio que engloba todas las etapas implicadas, desde el pretratamiento de la muestra, continuando con la separación radioquímica hasta su medición y cuantificación con el equipo más adecuado.

El objetivo de este trabajo consiste en la puesta a punto de un procedimiento para la determinación simultánea de la actividad de los principales isótopos de Uranio (U-235, U-234 y U-238) y Plutonio (Pu-238 y Pu-239/240), en distintas muestras de suelo mediante la digestión por fusión y la medida por espectrometría alfa. La valoración del contenido radiactivo en muestras sólidas tiene como principal motivo la caracterización radiológica de un tipo de muestra, así como la posibilidad de disponer de resultados que puedan servir como nivel de referencia y permitan detectar posibles anomalías.

Además, en caso de emergencia nuclear o radiológica su actividad ha de ser controlada. Por lo que se han de desarrollar métodos rápidos que permitan cuantificar la actividad de dichos isótopos en un periodo corto de tiempo. Para ello, resulta imprescindible elegir un método de pretratamiento del suelo con el que se consigan extraer la mayor cantidad de radionucleidos posibles de la matriz que se pretende estudiar, entre los cuales aparecen dos como destacados: digestión ácida y fusión. A la hora de tratar muestras sólidas en la determinación de Uranio y Plutonio es fundamental conseguir una completa disolución de dichas muestras para evitar posibles pérdidas de actividad en residuos insolubles del suelo.

Se ha elegido la espectrometría alfa para medir los isótopos de Uranio y Plutonio debido a su alta capacidad de cuantificación incluso para concentraciones muy pequeñas de emisores alfa. Sin embargo, esta técnica de medición necesita unos pasos previos a la medida. En primer lugar, se han de aislar los isótopos de interés del resto de radionucleidos de la muestra con técnicas de separación radioquímica. Y posteriormente, preparar las fuentes alfa mediante técnicas como la electrodeposición de actínidos u otros que serán descritos a lo largo de la memoria.

Por todo ello, el trabajo se divide en distintas partes: el pretratamiento, que consiste en la preparación/disolución de las muestras sólidas y la adición de trazadores para la determinación del rendimiento químico; la separación química, mediante columnas con resinas de extracción cromatográfica; la preparación de fuentes alfa mediante electrodeposición; y, por último, la medida por espectrometría alfa.

Para llevar a cabo el objetivo principal de determinación de los isótopos de uranio y plutonio, surgen como objetivos también, la elección de un método óptimo para el pretratamiento de suelos, de una resina que retenga los isótopos de Uranio y Plutonio adecuadamente, así como la reducción al máximo de los tiempos de trabajo. Todo ello teniendo en cuenta que el método desarrollado ha de ser fiable y viable económicamente.

2. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El *Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LRA-UPV)* forma parte del Servicio de Radiaciones de la Universitat Politècnica de València y lleva a cabo distintos ensayos y mediciones de la radiactividad presente en diferentes matrices ambientales (aguas, suelos, sedimentos, etc.). Por ello, para el LRA-UPV es fundamental la constante actualización de métodos y nuevas técnicas que van surgiendo en el ámbito medioambiental con el fin de mejorar los procedimientos y por supuesto, la metodología de trabajo realizado.

El suelo es una de las matrices principales a analizar en radiactividad ambiental debido a su posible influencia sobre el ser humano y medio ambiente. Las plantas absorben los elementos del suelo y pueden acumular los radionucleidos presentes en él. Después, esas plantas contaminadas pueden ser ingeridas por animales o por las personas.

El método de fusión supone una novedad a la hora de trabajar con muestras sólidas de tan difícil tratamiento como son los suelos. Además de facilitar notablemente dicho trabajo, el tiempo empleado es mucho menor como se verá a lo largo de la memoria. Este hecho supone una mejora para el laboratorio, pues el análisis de la radiactividad en suelos es uno de los controles que el LRA-UPV realiza como parte del Control de Calidad del Plan de Vigilancia Radiológica Ambiental en el entorno de la Central Nuclear de Cofrentes.

Por otra parte, la adaptación de un método de pretratamiento rápido como es la fusión puede ser de gran utilidad en ciertos casos de emergencia que puedan surgir ya sea debido a las propias centrales nucleares (fugas o fallos) o a posibles accidentes radiactivos fortuitos o provocados. Además, su viabilidad económica hace de este método de pretratamiento de suelos algo factible y deseado por laboratorios de radiactividad.

3. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

3.1. ANTECEDENTES

Las radiaciones ionizantes son un fenómeno natural con el cual convivimos día a día, ya sean aquéllas provenientes de los rayos cósmicos, de la tierra y del aire, o bien del propio cuerpo humano. El uranio es uno de los elementos que da origen a una de las series radiactivas naturales, y que más frecuentemente hallamos en la naturaleza. Es también común encontrar cantidades variables y normalmente pequeñas de materiales radiactivos absorbidos por plantas y animales y, por ende, en nuestra alimentación.

Es necesario añadir a las radiaciones ionizantes de origen natural, aquéllas de origen artificial que se comportan igual y que los seres humanos han producido para satisfacer nuevas necesidades tanto médicas como energéticas. Entre éstas se encuentran las producidas por algunos de los isótopos del plutonio, elemento muy radiotóxico y con largos periodos de semidesintegración.

Por otra parte, las muestras de suelos o sedimentos tienen el inconveniente de ser unas de las matrices ambientales más complejas. La complejidad radica en la dificultad de extraer los radionucleidos de la matriz, por lo que el pretratamiento de la muestra es una etapa crítica en

el procedimiento. Se han de desarrollar métodos de pretratamiento adecuados para extraer los radionucleidos de dichas matrices.

Antes de adentrarnos en los distintos pretratamientos surgidos hasta el día de hoy para el análisis radioquímico de muestras de sólidos, es imprescindible comentar los conceptos más generales sobre la radiactividad.

3.1.1. Introducción a la radiactividad.

3.1.1.1. El significado de la radiactividad.

En primer lugar, es necesario definir el concepto de radiactividad, ésta es la propiedad de desintegrarse que presentan algunos nucleidos emitiendo radiaciones y originando otras especies nucleares distintas. La radiactividad fue descubierta por Henri Becquerel en 1896 un año después del descubrimiento de los Rayos X, hecho que resultó ser muy significativo a posteriori en el estudio del mundo nuclear.

Los nucleidos son, por tanto, una especie nuclear definida mediante su número atómico (número de electrones en la corteza) y másico (número de protones y neutrones en el núcleo), diferenciándose entre ellos por su grado de estabilidad. Se dirá que un nucleido es estable cuando no existan fuerzas externas que causen su transformación, por el contrario, aquéllos que experimenten alteraciones espontáneas y formen otros núcleos diferentes con el tiempo serán inestables o también conocidos como radiactivos. La estabilidad es un factor que depende directamente de la energía de enlace, cuanto mayor sea, mayor será la estabilidad del nucleido. Sin embargo, el equilibrio en nucleidos radiactivos puede llegar a ser algo más complejo.

Desde siempre han existido en la naturaleza isótopos radiactivos de distinto origen que forman parte de lo que se llama radiactividad natural, la mayor parte de ellos se encuentran en una de las tres familias o series radiactivas naturales presentes en la corteza terrestre: la serie del Torio ($4n$), la serie del Uranio-Radio ($4n+2$) y la serie del Uranio-Actinio ($4n+3$); cuyos padres son Th-232, U-238 y U-235, respectivamente. Con el tiempo se fueron obteniendo nucleidos radiactivos de manera artificial que siguen las mismas leyes y modos de desintegración que los radionucleidos naturales (ver Anexo I y Figuras 1,2).

3.1.1.2. Tipos de desintegraciones.

Los núcleos radiactivos o inestables emiten cierta radiación con la finalidad de lograr mayor estabilidad, en función del tipo de partícula emitida existen varios tipos de desintegración: alfa (α), beta (β) y gamma (γ).

Desintegración alfa.



en dónde, Y_{Z-2}^{A-4} será el nucleido hijo de X_Z^A .

Este tipo de desintegración se da en radioisótopos pesados (número másico mayor a 40) que al ser inestables experimentan una reacción espontánea de fisión transformándose en elementos más ligeros y emitiendo a su vez partículas α . Dichas partículas no son capaces de atravesar tan si quiera el papel, pues se trata de partículas relativamente pesadas y de gran energía.

Desintegración beta.

La desintegración beta (β) tiene lugar debido al exceso o defecto en el número de neutrones respecto al que poseen los nucleidos estables, y se emite un electrón o positrón más un neutrino o antineutrino respectivamente.

En el primer caso, dónde se da un exceso de neutrones o bien, déficit de protones, se produce la desintegración de uno de ellos originando un protón (p^+), un electrón (e^-) y un antineutrino (ν^*). Esta desintegración es conocida como *Beta negativa* (β^-) y sigue el siguiente esquema:



Cuando se da un defecto de neutrones o exceso de protones, es el protón el que se sufre la desintegración del núcleo dando lugar a un neutrón (n), un positrón (e^+) y un neutrino (ν), desintegración *Beta positiva* (β^+), y ocurre así:



Por último, a pesar de no ser una transición radiactiva, pero debido a su similitud con la emisión beta, es necesario tener en cuenta la *captura electrónica* (*CE*). Dicho fenómeno consiste en la captura por parte de un núcleo con exceso de protones de un electrón del orbital, produciéndose la transformación de un protón en un neutrón de la siguiente forma:



Por tanto, cuando un átomo expulsa una partícula beta, su número atómico aumenta o disminuye una unidad (debido al protón ganado o perdido), mientras que el número másico se mantiene constante. Dicha radiación tiene una capacidad de penetración mayor que la emitida por partículas alfa, atravesaría el cuerpo humano, pero sin embargo se vería detenida ante un pequeño espesor de acero o aluminio.

Desintegración gamma.

En ocasiones es posible que los núcleos tras sufrir transformaciones queden en un estado de excitación, estado en el cual tienden a liberar esa excitación en forma de energía emitiendo un fotón gamma. Dicha emisión es conocida como radiación o desintegración gamma.



Esta radiación es sin duda la más peligrosa de todas pues su poder de penetración es tan elevado que solamente una pared gruesa de plomo es capaz de impedir su paso. Este proceso de desintegración suele ir comúnmente acompañado de emisiones alfa y beta.

3.1.1.3. Leyes de desintegración y equilibrio radiactivo.

Una vez definido concretamente el término de radiactividad es imprescindible conocer las leyes de desintegración que rigen la descomposición de un núcleo radiactivo. Experimentalmente se comprobó cómo todos los isótopos radiactivos son susceptibles de sufrir un proceso de

desintegración convirtiéndose en otros núcleos, con una probabilidad de desintegración propia para cada núcleo, y expresada de la siguiente manera:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \quad (9)$$

donde λ es la constante de desintegración o probabilidad de desintegración de un núcleo concreto, N es el número de núcleos radiactivos presentes en el instante t , y dN los que desaparecen en el dt siguiente.

Dicha expresión integrada, permite la expresión exponencial de la desintegración:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (10)$$

siendo N_0 el número de núcleos radiactivos en el instante inicial $t=0$ y $N(t)$ en un instante posterior.

El número de transformaciones o desintegraciones que tienen lugar por unidad de tiempo, se llama Actividad(A), y es proporcional al número de nucleidos presentes en cada instante:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (11)$$

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (12)$$

La unidad de medida de la actividad en el Sistema Internacional es el *Bequerelio (Bq)*, que equivale a una desintegración por segundo. También es utilizada la unidad de medida *Curie (Ci)* siendo el equivalente a $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq.

Por tanto, la actividad es la velocidad de desintegración de los núcleos, y el intervalo de tiempo necesario para que se reduzca a la mitad es conocido como *Período de desintegración*, $T_{1/2}$ (Ródenas Diago, J., 2003).

Los elementos radiactivos que encabezan las series existentes, conocidos como “padres”, sufren un proceso de desintegración por el cual se suelen descomponer en otros núcleos o “hijos” que serán también radiactivos. El periodo de desintegración del radionucleido original suele ser mucho mayor al del hijo, en ese caso se habla de un *equilibrio secular*, pues a pesar de que la actividad del padre vaya decayendo, a la vez aumenta la del radionucleido hijo. De esta forma, alcanzado el equilibrio secular la actividad del padre será la misma que la del hijo. En el caso en el que el periodo del padre no sea mucho mayor al del hijo, se producirá un *equilibrio transitorio*, donde la actividad del hijo irá aumentando hasta superar el del padre entrando en equilibrio estacionario antes de comenzar el decaimiento de ambas especies. Existe también, aunque con menos frecuencia, el caso en el cual el radionucleido hijo posee un periodo radiactivo mayor al del padre. Se trata de un caso de *no-equilibrio*, donde la actividad del padre irá disminuyendo y la del descendiente irá creciendo hasta llegar a un máximo para después comenzar a decaer.

3.1.2. Uranio y Plutonio.

El Uranio y el Plutonio forman parte del grupo de elementos químicos conocido como Actínidos, nombre que procede del Actinio, el primero de los quince elementos que conforman dicho grupo. El número atómico de estos elementos se encuentra comprendido entre 89 y 103, ambos inclusive, y poseen características comunes, pues se trata de metales pesados y radiactivos los cuales emiten en su mayoría partículas alfa. En la tabla 1 se recogen todos los elementos pertenecientes al grupo de los actínidos.

Tabla 1. Elementos pertenecientes al grupo actínidos.

Nºatómico	Nombre	Símbolo	Nºatómico	Nombre	Símbolo
89	Actinio	Ac	97	Bequerelio	Bk
90	Torio	Tr	98	Californio	Cf
91	Protactinio	Pa	99	Einstenio	Es
92	Uranio	U	97	Bequerelio	Bk
93	Neptunio	Np	98	Californio	Cf
94	Plutonio	Pu	102	Nobelio	No
95	Americio	Am	103	Laurencio	Lr
96	Curio	Cm			

Uranio

Su origen es principalmente natural, pues el Uranio es uno de los elementos que pertenece al grupo de los Actínidos y se encuentra presente en la naturaleza en las rocas y el suelo. El nivel de contenido de Uranio en el suelo depende de la localización geológica, es decir del tipo de suelo, y varía ampliamente de algunos minerales a otros. El Uranio no puede encontrarse en la naturaleza bajo su forma elemental debido a su alta reactividad, por ello suele localizarse en concentraciones muy bajas y en compuestos formados con otros elementos o sustancias.

La concentración media de actividad de uranio en suelos de alrededor de 30 Bq/kg (1,2mg/kg) (UNSCEAR, 2008). El uranio es liberado al medio ambiente a través de sucesos naturales como incendios forestales y volcanes, y se libera de la roca, a través de procesos como la lixiviación, al suelo y a las aguas superficiales, o por la erosión del suelo debida al viento (UNSCEAR, 2017).

Todos los isótopos que presenta el Uranio son radiactivos, veinticinco en total. Sin embargo, son tres los isótopos principales los que forman parte de la composición del uranio natural: 99,27% de U-238, 0,72% de U-235 y 0,0055% de U-234.

A su vez, los isótopos U-238 y U-235 encabezan dos de las series radiactivas de desintegración natural que se muestran en las Figuras 1 y 2.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

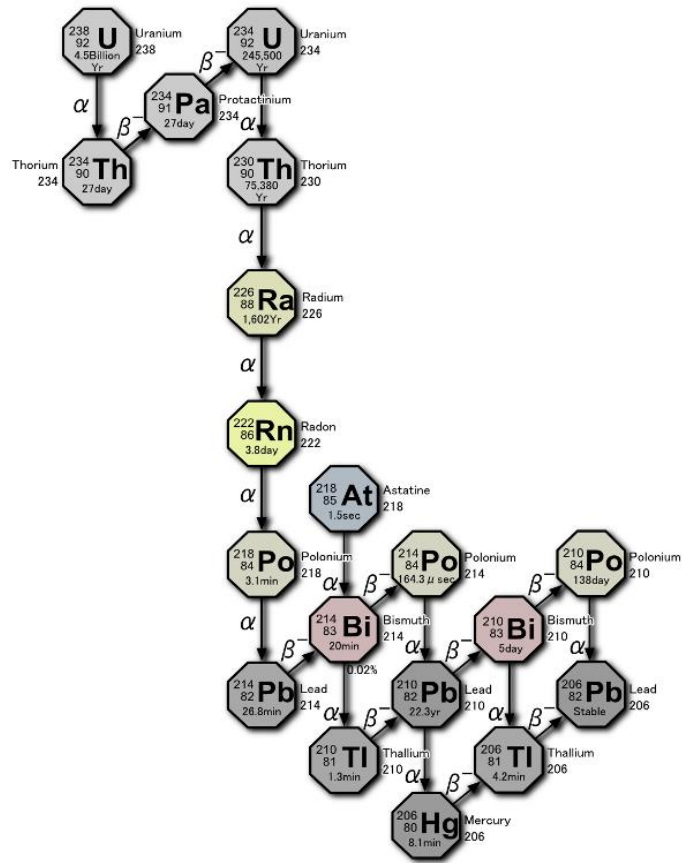


Figura 1. Serie radiactiva de desintegración natural del uranio-radio.

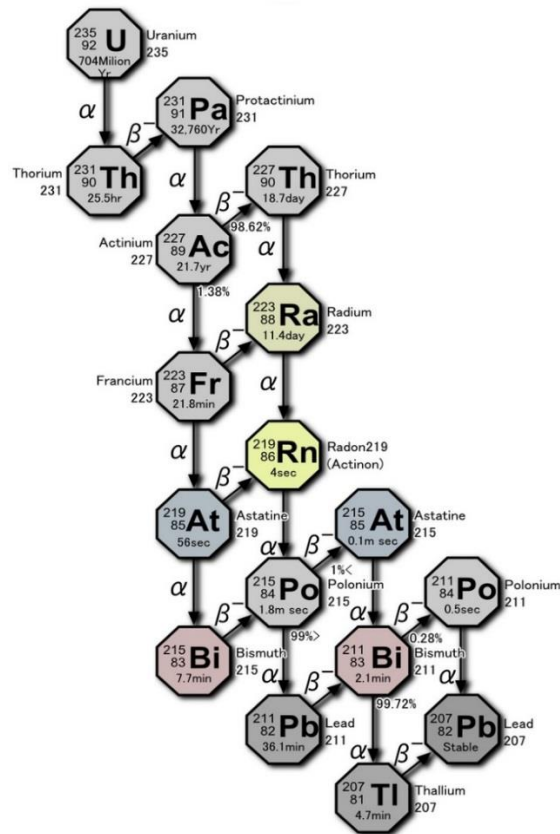


Figura 2. Serie radiactiva de desintegración natural del uranio-actinio.

El periodo de semidesintegración del U-238 es muy elevado, siendo aproximadamente de 4470 millones de años y unos 704 millones de años para el U-235. Sus descendientes tienen periodos más cortos, por lo que en la naturaleza se suelen encontrar en equilibrio secular con el padre. Los principales isótopos del Uranio, entre los cuales se encuentran el U-238, U-235 y U-234, se desintegran emitiendo una partícula alfa, por lo que la espectrometría alfa supone el mejor medio para su cuantificación. También pueden medirse por una técnica no destructiva, conocida como espectrometría gamma, a partir de sus hijos emisores beta/gamma si se supone que se encuentran en equilibrio secular.

La aplicación principal del uranio es como combustible para reactores nucleares en centrales, en las cuales se emplea el U-235 al ser el único que se encuentra en la naturaleza como isótopo fisible.

Plutonio

El origen del plutonio es artificial, se trata de un subproducto resultante de la fisión nuclear en los reactores, tan sólo un isótopo (Pu-239) se ha encontrado en cantidades muy pequeñas de trazas en la naturaleza debido a la fisión espontánea de los átomos de U-238 en el propio mineral. Producido por primera vez en 1940, el Plutonio-238 fue el resultado del bombardeo de Uranio-238 con átomos de deuterio dentro de un ciclotrón en la Universidad de California Berkeley como describe José Manuel Sánchez Ron (2010). Muchos de sus isótopos son obtenidos de manera sintética, como por ejemplo el Pu-239 que surge de la captura neutrónica seguida de dos desintegraciones beta a partir del U-238, así como el Pu-242 formado en los reactores nucleares por captura neutrónica. El periodo de semidesintegración de los isótopos del plutonio comprende un rango muy amplio, siendo el de mayor periodo el Pu-244 con un tiempo de $8,08 \cdot 10^7$ años, y el Pu-228 con un periodo muy pequeño de menos de 4 milisegundos. Los principales isótopos del plutonio que pueden aparecer en la naturaleza son el Pu-238, Pu-239 y Pu-240, emisores alfa, y el Pu-241, como emisor beta, debido a las pruebas y accidentes nucleares, a los vertidos controlados de las plantas de reprocesado del combustible nuclear, etc.

Este elemento radiactivo es el que mayor número de estados de oxidación puede llegar a presentar debido a su naturaleza electropositiva que le permite ceder entre tres y siete de sus electrones de valencia, no es extraño por tanto su tendencia natural a formar gran cantidad de complejos finales e intermedios de composición variable con oxígeno, haluros, carbono, nitrógeno y silicio, etc.

El Plutonio es sintetizado principalmente como combustible nuclear en centrales cuya tecnología no contempla la moderación de neutrones, es decir en reactores de fisión rápidos. Sin embargo, en su origen fue producido en grandes cantidades para su uso en bombas atómicas. Debido a la gran cantidad de partículas alfa que emite es considerado un elemento muy peligroso, tanto desde el punto de vista radiológico como químico, pues resulta ser extremadamente venenoso al ser absorbido por el organismo humano.

En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades físicas de ambos elementos.

Tabla 2. Propiedades físicas de los elementos radiactivos uranio y plutonio.

Elemento	Símbolo	Nºatómico	Peso atómico	Punto fusión (°C)	Punto ebullición (°C)	Densidad (kg/m ³)
Uranio	U	92	238.029	1405	4404	19050
Plutonio	Pu	94	244.06	640	3232	19816

3.1.3. Procedimiento radioquímico.

Para poder cuantificar la cantidad de contenido radiactivo (de uranio y plutonio) en una determinada muestra es necesario someterla a un procedimiento radioquímico, es decir, un conjunto de pasos y actividades consecutivas que se deberán llevar a cabo para la elaboración de la fuente que se desea medir. En la Figura 3 se muestran las etapas de las que consta el procedimiento radioquímico.

A consecuencia de todas estas etapas pueden existir pequeñas pérdidas, que pueden afectar a los resultados finales obtenidos. Para poder cuantificarlas se añade un trazador a la muestra desde el inicio del procedimiento. Dicho trazador es un isótopo del elemento a determinar que no suele aparecer en una muestra ambiental. En el caso del uranio se trata del U-232 y en el caso de plutonio es el Pu-242. Conocida la actividad añadida y la medida, finalmente puede calcularse el rendimiento químico de la separación.

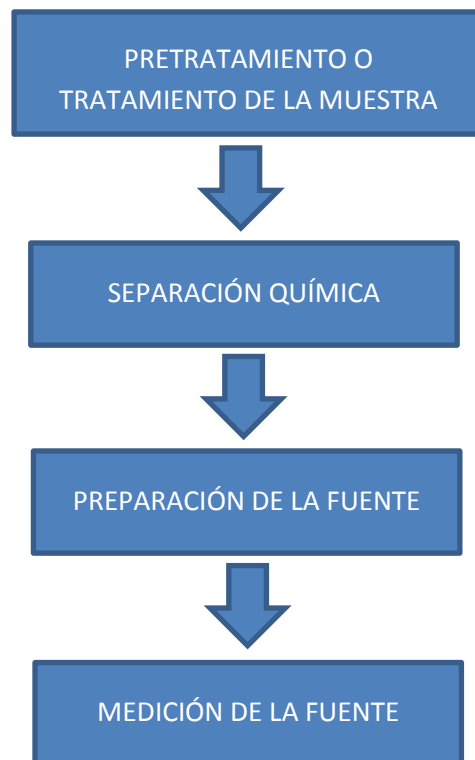


Figura 3. Etapas del procedimiento radioquímico completo.

3.1.3.1. Tratamiento de muestras o pretratamiento

El análisis de algunos tipos de muestras, como son los suelos o sedimentos, a menudo viene limitado por la disolución y/o descomposición de dichas muestras. En la mayoría de los casos son necesarias unas condiciones extremas para romper su estructura cristalina y liberar así los elementos para poder realizar su estudio. Por ello, la elección del método y de los reactivos empleados en dicho trabajo puede llegar a ser determinante en el grado de éxito alcanzado a la hora de analizar y evaluar correctamente la muestra (Sill, C.W. and Sill, D.S. 1995).

Existen cuatro técnicas principales para lograr la disolución de muestras en estado sólido, las cuales son:

1) Digestión ácida “en vaso abierto”.

La descomposición con ácidos inorgánicos de muestras se da normalmente en vasos o recipientes abiertos aplicando agitación y calor. Consiste principalmente en la disolución por adición de ácidos lo suficientemente fuertes como para romper los enlaces y deshacer la estructura de las muestras sólidas liberando los iones que serán medidos posteriormente. El aporte de calor a la digestión, ya sea mediante placa calefactora o una llama, así como la agitación son fundamentales para la disolución de la fase sólida.

Los principales ácidos empleados en la digestión en recipiente abierto son: el ácido clorhídrico, que disuelve de forma muy eficaz las muestras inorgánicas; el ácido nítrico concentrado y caliente, es capaz de disolver todos los metales (excepto Aluminio y Cromo); y el ácido perclórico concentrado y caliente, el cual es un disolvente excelente de las aleaciones de hierro y aceros inoxidables. Sin embargo, es necesario tener mucha precaución al trabajar con él debido a su naturaleza explosiva al reaccionar en caliente con compuestos orgánicos o inorgánicos que se oxidan fácilmente (Schilt, A., 1979).

Además, pueden utilizarse como disolvente mezclas oxidantes como, por ejemplo, el *agua regia*, una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (ambos concentrados en proporción 1:3), que favorece una calcinación húmeda (descomposición oxidativa de muestras orgánicas por medio de reactivos líquidos) más rápida y acelerada (Bock, R., 1979).

Por último, el ácido fluorhídrico, es el más adecuado a la hora de descomponer rocas de silicato y minerales, pero es imprescindible eliminar todas las trazas de ion fluoruro resultantes tras la descomposición y es complicada y peligrosa su manipulación puesto que ataca a la sílice del cristal y es altamente tóxico.

2) Digestión ácida con microondas

Las descomposiciones con microondas pueden darse en un recipiente abierto o cerrado, aunque es más común emplear recipientes cerrados por las condiciones de temperatura y presión que se pueden llegar a alcanzar. Este método se basa en la transmisión de calor mediante convección. Las ondas microondas transfieren directamente su energía a las moléculas de las muestras alcanzando rápidamente altas temperaturas de ebullición (Lautenschlager, W., 1989).

Para recipientes cerrados existen los siguientes tipos de digestión: a presión moderada, con el cual se emplea un horno microondas; y a presión alta, llevada a cabo por los hornos cámara microondas debido a su capacidad de soportar mayores temperaturas. Por el otro

lado encontramos digestiones a presión atmosférica o recipiente abierto, las cuales resultan menos peligrosas a causa de la posibilidad de purgar los posibles gases formados en la reacción. Estas digestiones no constan de un horno, sino simplemente de una cavidad de microondas (Kingston, H.M. and Jassie, L.B., 1988).

3) Calcinación a alta temperatura.

La calcinación consta de tres posibilidades para el mismo método en función del equipo o material empleado.

➤ *Flama abierta o calcinación vía seca.*

Esta opción consiste básicamente en calentar la muestra con carbono sobre una llama en un plato abierto o crisol hasta que éste se transforme en dióxido de carbono por oxidación. Es la combustión más sencilla y simple, pero sin duda el menos confiable, ya que no es aplicable a todo tipo de muestras.

➤ *Tubo de combustión.*

Se basa en la pirólisis de la muestra en un tubo de combustión de vidrio, el cual es capaz de atrapar los productos volátiles generados y retenerlos para su posterior medida en un aparato adecuado como, por ejemplo, un espectrómetro de masa o la cromatografía de gases.

➤ *Combustión con oxígeno en un contenedor sellado.*

Al contrario que la pirólisis, la combustión se realiza en presencia de aire u oxígeno con el fin de descomponer la muestra, pero dentro de un contenedor cerrado para poder retener los gases generados. Dentro del contenedor sellado, los productos se absorben en un disolvente adecuado previamente a la apertura del contenedor y de su medición y análisis.

4) Fusión.

La muestra que se desea medir se mezcla lo más íntimamente posible con una sal conocida como fundente que suele ser un compuesto de metales alcalinos, dicha mezcla se funde en una mufla a temperaturas muy elevadas obteniéndose como resultado un producto soluble en agua. Los fundentes empleados más comúnmente, debido a su gran poder de ataque, son el *carbonato de sodio*, *pirosulfato de potasio* y *metaborato de litio*. En la Tabla 3 se recogen los principales fundentes encontrados en bibliografía, junto con las condiciones de fusión y principales aplicaciones. También se indican estudios que emplean dichos fundentes para el tratamiento de muestras sólidas.

Tabla 3. Recogida de información sobre los fundentes más comunes.

Fundente	Punto de fusión (°C)	Tipo de crisol para la fusión	Tipo de sustancia que se descompone	Referencias
Na_2CO_3	851	Pt	Silicatos y muestras con sílice, alúmina, fosfatos y sulfatos poco solubles.	(Fischer, S., Kunin, R., 1957)
Na_2CO_3 + un agente oxidante (KNO_3 , KClO_3 o Na_2O_2)	-	Pt (no con Na_2O_2), Ni	Muestras que contiene S, As, Sb, Cr, etc. y requieran un ambiente oxidante.	(U.S. Environmental Protection Agency, 2012)
LiBO_2	849	Pt, Au, carbono vidriado	Flujo potente básico para silicatos de minerales, escorias o cerámicas.	(Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R. Dee, S., 1998)
NaOH o KOH	318 ó 380	Au, Ag, Ni	Flujo potente básico para silicatos, carburo de silicio y ciertos minerales.	(U.S. Environmental Protection Agency, 2014)
Na_2O_2	600-700	Fe, Ni	Flujo potente básico oxidante para sulfuros, aleaciones insolubles en ácido de Fe, Ni, Cr, Mo, W y Li. Aleaciones de Pt. Minerales de Cr, Sn, Zr.	(Taylor, R.N., Croudace, I.W., Warwick, P.E., Dee, S.J., 2016)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	300	Pt, porcelana	Flujo ácido para óxidos poco solubles y muestras con óxidos.	(Samchuck, A. I., Pilipenko, A.T., 1987)
B_2O_3	577	Pt	Flujo ácido para silicatos y óxidos dónde se van a determinar metales alcalinos.	(Morales Güeto, J., 2005)
CaCO_3 + NH_4Cl	-	Ni	Descomposición de silicatos y determinación de metales alcalinos	(Twyman, R.M., 2005)

La fusión es uno de los métodos en auge actualmente, debido a que si se realiza de forma precisa se consiguen extraer de la matriz sólida aquellos isótopos del elemento radiactivo que se desee estudiar. Asimismo, es una técnica que consigue disolver el suelo por completo fundiéndolo con sales a temperaturas muy elevadas, evitando así pérdidas de muestra y de actividad radiactiva. Todo ello, con unos tiempos de operación y de trabajo notablemente bajos en comparación a otros métodos de pretratamiento (Skoog D. A., 1996).

En la Tabla 4 se recoge un resumen de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos para llevar a cabo el ataque de muestras sólidas. De todas ellas, en el presente trabajo las técnicas que se han seleccionado son la digestión en vaso abierto y la fusión con el objetivo de llevar a cabo una comparación entre ambas. El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UPV llevaba a cabo el pretratamiento de las muestras sólidas por digestión en vaso abierto por su bajo coste y sencillez; sin embargo, se decidió poner a punto el método de fusión para mejorar los resultados obtenidos con la técnica anterior y reducir el tiempo necesario para completar dicha etapa.

Tabla 4. Comparativa entre métodos de pretratamiento de muestras sólidas.

Método de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Digestión vaso abierto	<ul style="list-style-type: none"> - Facilidad de disolver las muestras en el ácido elegido. - Bajo coste. 	<ul style="list-style-type: none"> - La muestra sólida no se disuelve por completo. - Pérdida de gran cantidad de componentes volátiles. - Rendimiento muy pequeño y poco fiable. - Proceso extremadamente lento.
Digestión por Microondas	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción del tiempo de digestión. - Sin pérdidas por evaporación en recipiente cerrado. - Menor cantidad de reactivos. - Proceso fácil de automatizar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necesidad de un equipo específico y adecuado. - Riesgo de explosión en la digestión de ciertos metales y aleaciones. - No descompone por completo los materiales orgánicos. - El tamaño de la muestra está muy restringido por el vaso, siendo generalmente de tamaño muy reducido.
Calcinación en llama	<ul style="list-style-type: none"> - Método más simple y directo. - Combustión rápida de la muestra. 	<ul style="list-style-type: none"> - Método menos fiable. - La cantidad de muestra suele ser muy pequeña. - Pérdida de compuestos volátiles en la llama abierta. - Necesidad de material más específico.
Fusión	<ul style="list-style-type: none"> - Ataque muy rápido a las muestras. - Disuelve por completo la muestra sólida. - Es posible fundir gran cantidad de muestra. 	<ul style="list-style-type: none"> - Contaminación potencial de la muestra por posibles impurezas en el fundente. - Pérdidas por volatilización. - Necesidad de cantidades elevadas de las sales fundentes, lo cual puede dificultar su posterior análisis.

3.1.3.2. Separación química.

Una vez ha quedado la muestra sólida preparada para ser manipulada, el siguiente paso es la separación de los elementos de interés cuya actividad se desea medir (ver Figura 3). Es importante llevar a cabo una separación óptima de los radionucleidos emisores de partículas alfa de otros elementos que puedan interferir en las fases posteriores de preparación de la fuente o en su cuantificación. En la actualidad existen múltiples y muy diversos tipos de separación de elementos químicos. En concreto, para determinar radionucleidos las técnicas más frecuentes empleadas son la coprecipitación, la extracción líquido-líquido, la cromatografía de intercambio iónico y la extracción cromatográfica (Valcárcel Cases, M. y Gómez Hens, A., 1988).

Coprecipitación.

Consiste en un proceso por el cual un elemento que es normalmente soluble y se encuentra en una disolución se separa de ésta al formar un precipitado. Es necesaria la adición de un reactivo que convierta al elemento que se desea separar en insoluble, para poder así provocar su precipitación y facilitar su posterior separación.

Las separaciones por coprecipitación presentan numerosas ventajas entre las cuales se encuentran la sencillez y el bajo costo del proceso, así como la posibilidad de manipular grandes cantidades de muestra en una sola ejecución.

Por otro lado, los inconvenientes que presenta este método son una gran desventaja a la hora de realizar una separación cuantitativa, puesto que suele tener una baja selectividad, y además suele ser un procedimiento lento debido al tiempo necesario para producirse la coprecipitación y para separar el precipitado del resto (centrifugación o filtración).

Extracción líquido-líquido.

La extracción líquido-líquido es también conocida como extracción con disolvente, esto es debido a que se trata de una separación mediante la adición de un disolvente que muestra mayor afinidad por uno o más componentes de la mezcla y los disuelve. El disolvente que se encarga de extraer los componentes debe ser inmiscible con la muestra para evitar que se mezcle y así poder separar las fases con mayor facilidad.

Esta técnica, a pesar de presentar una selectividad mucho mayor que la coprecipitación y ser más rápida, presenta también algunas dificultades a la hora de separar las fases y, además, existe una cierta solubilidad del analito en las dos fases. Por otro lado, para asegurar una buena extracción y la separación de los radionucleidos han de realizarse varias extracciones consecutivas, lo cual supone una pérdida significativa del elemento que se desea separar.

Cromatografía de intercambio iónico.

El intercambio iónico es un método que permite la separación de moléculas basándose en sus propiedades de carga. Las moléculas cargadas de una muestra (fase móvil) intercambian de manera reversible los iones de mismo signo con una resina intercambiadora (fase estacionaria) que contiene en la superficie cargas electrostáticas fijas. En función del signo de los iones que se desean intercambiar las resinas pueden ser aniónicas (cargas negativas) y catiónicas (cargas positivas).

Este tipo de separación química se suele usar cuando los elementos que se requieren son actínidos, pues muchos de ellos constituyen estados de oxidación elevados, como por ejemplo el Plutonio, y tienen mayor facilidad a la hora de formar complejos aniónicos que podrán ser absorbidos fácilmente en las resinas aniónicas.

La cromatografía de intercambio iónico es una técnica simple que proporciona buenos resultados, pero como desventaja necesita grandes cantidades de ácidos fuertes y peligrosos, generando asimismo un volumen muy elevado de residuos. Además, el tiempo necesario para la separación es muy elevado.

Extracción cromatográfica.

Las técnicas más empleadas para la separación radioquímica son la extracción con disolventes y el intercambio iónico. Sin embargo, tienen una serie de inconvenientes que han potenciado en los últimos años el desarrollo de nuevas técnicas más optimizadas, como la extracción cromatográfica.

La extracción cromatográfica es un método selectivo de separación que combina la facilidad y sencillez que ofrece el intercambio iónico con la alta selectividad ligada a la extracción líquido-líquido. Esta técnica de extracción produce un rendimiento y una eficiencia mayor a cualquier

método consiguiendo separar la mayoría de los actínidos presentes en una determinada muestra.

Se emplean columnas de extracción que contienen una resina formada por un soporte inerte polimérico compuesto principalmente por sílice porosa o por un polímero orgánico, y un compuesto extractante (fase estacionaria) que se encuentra absorbido en dicho soporte. A través de estas columnas se hace pasar la muestra con los radionucleidos de interés para que queden retenidos en la resina (fase móvil). A continuación, se pasan por la columna diferentes disoluciones que eliminen a los demás elementos interferentes, siendo el eluyente final que pase por la columna el que extraiga el radionucleido deseado.

Actualmente, el uso de estas resinas está creciendo en comparación a otras técnicas, por lo que cada vez existen nuevos tipos de resinas más específicas según su aplicación. Cada una de ellas se diferencia en el extractante, el cual varía en función del elemento que se desea separar. Las diversas resinas que la empresa Eichrom Industries ha desarrollado para la separación de Plutonio, Uranio y otros elementos son las mostradas en la Tabla 5.

Esta técnica de separación química y extracción permite trabajar con volúmenes más pequeños de eluyentes (ácidos) y necesita tiempos menores de separación. Además, en ocasiones produce eficiencias más elevadas que el intercambio iónico. Al haberse desarrollado resinas específicas para la extracción de Uranio y Plutonio, la extracción cromatográfica se convierte en la técnica más adecuada para el procedimiento radioquímico que se desea realizar en este trabajo. De esta forma se consigue reducir el tiempo de determinación y permite su empleo en situaciones de emergencia (Roman, A., 2014).

Tabla 5. Distintas resinas desarrolladas por la empresa *Eichrom Industries*.

Resina	Componente activo o extractante	Elementos de aplicación
TRU-Resin	Octilfenil-N, N-di-isobutil óxido carbamoilfosfano (CMPO) en tri-n- butilfosfato (TBP)	Th, U, Pu, Am, Cm, Fe
UTEVA-Resin	Diamil amilfosfonato (DAAP)	U, Th, Np, Pu
TEVA-Resin	Tri-alquil-metilamonio cloruro (o nitrato) (Aliquat 336)	Th, Np, Tc, Pu, Am/Lantánidos
DGA-Resin	N, N, N', N'-tetra-n-octildiglicolamida	Actínidos, Lantánidos, Y, Ra
Actinide-Resin	P- P'-di(2-etilhexil) ácido metano difosfónico	Am, Pu, Th, U

3.1.3.3. Preparación de la fuente.

Para realizar la medición de Uranio y Plutonio, una vez separadas sus fracciones es imprescindible obtener una fuente radiactiva con dichos elementos contenidos en ella. De

manera que la fuente espectrométrica será aquel soporte sobre el cual se deposite el elemento radiactivo en fase sólida de forma adherente y homogénea que se pretenda medir. La calidad del electrodepósito es indispensable para posteriormente poder generar unos espectros con picos muy definidos que faciliten la cuantificación, y para ello, la técnica que brinda mejores resultados es la electrodeposición.

Electrodeposición.

La electrodeposición es un procedimiento a través del cual se consigue la precipitación de los radionucleidos deseados sobre la superficie pulida de un determinado metal (en forma de plancheta), formando una capa muy fina sobre una de sus caras. Ello es posible debido a que la pieza o plancheta que se desea cubrir se encuentra sumergida en una disolución electrolítica dentro de una celda de un material plástico a través de la cual circula una corriente continua. Dentro de la celda se introduce el electrodo que cederá electrones (ánodo) para que los iones metálicos contenidos en la disolución electrolítica precipiten al ser reducidos sobre la cara pulida de la plancheta (cátodo). La corriente continua es la que hace posible este flujo y movimiento de electrones, por lo tanto, factores como la intensidad y el voltaje aplicados serán responsables de la velocidad de dichos electrones y la calidad de la deposición. La Figura 4 muestra un esquema de una celda electrolítica.

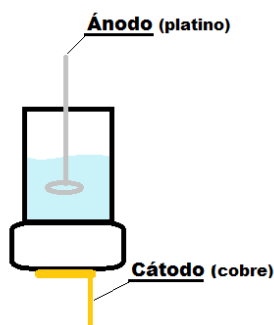
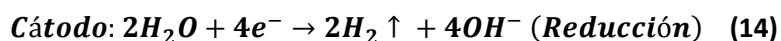
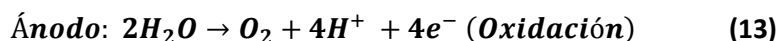


Figura 4. Celda electrolítica.

En la electrodeposición de Actínidos aparecen algunas singularidades, pues es en el cátodo (ver figura 4) donde se produce la reducción de los protones del agua originando una efervescencia debida al hidrógeno formado. Como consecuencia aparece una gran concentración de OH^- que producen la precipitación de los actínidos en forma de hidróxidos sobre la superficie de la plancheta. Las reacciones que tienen lugar en el ánodo como en el cátodo son las que aparecen en las ecuaciones 13 y 14, respectivamente.



El cátodo no sólo hace referencia a la plancheta de metal (acero inoxidable) sobre la que se adhieren el uranio y el plutonio, sino que, comúnmente suele estar compuesta además de un anillo de cobre puesto en contacto con ella. El ánodo por otro lado, suele ser un hilo de platino cuyo extremo forma una espiral.

3.1.3.4. Medición de la fuente. Espectrometría alfa.

Una vez obtenida la fuente radiactiva que contenga los elementos a determinar, en este caso una para el Uranio y otra para el Plutonio, se procede a la medición de dichas planchetas con el fin de poder realizar una adecuada cuantificación de cada uno de sus isótopos.

Los principales isótopos de Plutonio y de Uranio, son emisores de energía alfa principalmente. Los emisores alfa se caracterizan por presentar energías de emisión discretas o monoenergéticas características y, por tanto, la técnica más conveniente para su medida es la espectrometría alfa. Dicha técnica proporciona un espectro donde se van almacenando las desintegraciones alfa en función de su energía. Además, dispone de bajos límites de detección debido a su bajo fondo de medida. De esta forma, permite el análisis de muestras ambientales con baja actividad.

Espectrometría alfa. Equipo de medición.

El espectrómetro de partículas alfa se basa en la interacción de las partículas alfa que son emitidas por la fuente que se desea medir con un determinado medio material. Las partículas alfa atraviesan este medio produciendo ionizaciones y distintos efectos a partir de los cuales es posible obtener información de las características de los elementos medidos. En el espectrómetro cuando la radiación alcanza a los detectores de radiación estos se encargan de emitir una señal determinada que especifica el número de partículas que han sido emitidas por la fuente medida, así como, su energía característica. La señal electrónica es captada por un analizador multicanal que genera un espectro de energía como respuesta digital, donde se representa el número de partículas detectadas según su energía. Una vez conocidas las energías emitidas por cada elemento pueden identificarse sus isótopos correspondientes.

Los componentes que forman parte del espectrómetro alfa son: la fuente de alimentación, el detector de semiconductor, la cámara de medida, el preamplificador, el amplificador y un analizador multicanal. La Figura 5 muestra un esquema de los componentes del espectrómetro alfa que se explican con mayor detalle a continuación.

Fuente de alimentación.

Se encarga de suministrar al equipo la tensión necesaria para polarizar el detector de radiación y poder así emitir la señal correspondiente.

Detector semiconductor.

Existen distintos tipos de detectores en función de cómo interaccionen las partículas irradiadas con el medio que atraviesan, sin embargo, el detector más común empleado en espectrometría alfa es el detector semiconductor.

El detector semiconductor es fundamentalmente un cristal formado con un material semiconductor en el cual se da la unión de dos regiones distintas de tipo p y n . Una región de tipo p es aquella en la que hay exceso de huecos libres (no hay electrones en los enlaces interatómicos), y la región de tipo n es la que posee un exceso de electrones. Al unirse ambas regiones y aplicar una diferencia de potencial, los electrones de una región caen en los huecos de la otra, anulándose la carga y formando una zona libre muy útil para la detección. De esta forma, cuando la partícula alfa atraviesa dicha zona disipa su energía en ella y esta carga puede ser recolectada en forma de señal o impulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula incidente.

Cámara de medida.

Tanto el detector como la fuente de medida se encuentran en una cámara hermética que opera a vacío, con el fin de evitar cualquier interacción del exterior, así como la posible degradación de la energía de las partículas alfa emitidas con el aire. Además, es imprescindible trabajar en condiciones de oscuridad para impedir que las corrientes de fotoconductividad aumenten el ruido del detector.

Preamplificador.

El preamplificador actúa como intermediario entre el detector y el amplificador. Su función es adaptar la señal de salida del detector, un pulso de carga muy pequeño, dándole una forma adecuada para que el amplificador sea capaz de procesarla. Este dispositivo ha de situarse lo más cerca posible del detector para que el impulso eléctrico no se vea distorsionado ni afectado por el ruido.

Amplificador.

El amplificador recibe la señal eléctrica procesada del preamplificador y la amplifica hasta obtener un pulso de entre 0,1 y 10V de manera que el analizador multicanal pueda continuar con su procesamiento y recopilar la información.

Analizador multicanal.

La función principal de un analizador multicanal consiste en convertir una señal analógica en digital. El convertidor analógico-digital (CAD) es el componente principal y lleva a cabo la conversión de dicha señal analógica a valores numéricos que se corresponden con niveles de energía y son almacenados dentro de un determinado rango. Una vez transformada la señal por el convertidor A-D, el analizador multicanal se encarga de recoger la información obtenida y almacenarla según su amplitud (energía) en los distintos niveles o canales que correspondan con su rango. El resultado alcanzado es la disposición de toda la información contenida en forma de un espectro donde se representan todas las mediciones obtenidas según la energía de emisión.

En la Figura 5 se representa un diagrama de bloques de las diferentes partes de las que consta un espectrómetro alfa y que han sido definidas anteriormente.

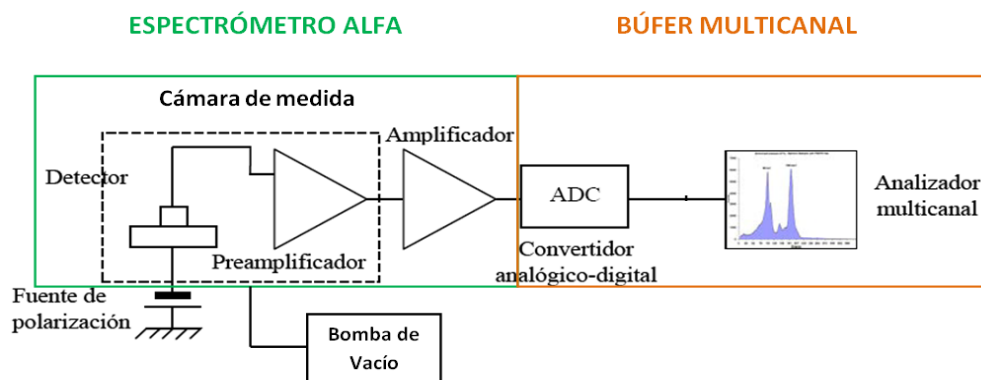


Figura 5. Diagrama de bloques de un espectrómetro alfa.

4. NORMATIVA Y LEGISLACIÓN

En el mundo existen suelos contaminados por radiactividad. La contaminación radiactiva de suelos es un peligro potencial debido a las posibles filtraciones que puedan darse en las aguas subterráneas, así como su absorción debida a las plantas y animales. La radiación existente en el suelo puede pasar a la atmosfera por resuspensión, y ser inhalada por el ser humano. Dicha inhalación, puede ser perjudicial.

A pesar de la preocupación por parte del Estado respecto a zonas residenciales que se encuentran próximas a centrales nucleares o centros de trabajo de alta radiactividad, las legislaciones tanto europea como española más avanzadas en políticas ambientales no incorporan límites referidos a concentraciones permitidas en el suelo. Por el contrario, la concentración en agua de consumo y alimentos sí que está regulada.

Existe un organismo independiente del Estado, el *Consejo de Seguridad Nuclear* (CSN) cuya finalidad es vigilar y proteger radiológicamente a las personas y al medio ambiente, así como garantizar la seguridad nuclear. El CSN es el encargado de conceder licencias de instalaciones nucleares y radiactivas, estudiar su impacto en el medio ambiente, así como establecer límites para que sus actividades no supongan un riesgo para la salud de las personas o para el entorno.

En el ámbito de protección radiológica individual de los trabajadores se desarrolló un REAL DECRETO 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (BOE nº 178 26-07-2001). Dicha ley establece el límite de dosis para los trabajadores expuestos como "El límite de dosis efectiva para trabajadores expuestos será de 100 mSv durante todo período de cinco años oficiales consecutivos, sujeto a una dosis efectiva máxima de 50 mSv en cualquier año oficial." De forma análoga se establece un valor límite de dosis efectiva de 1 mSv/año para los miembros del público.

CAPÍTULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Una vez realizada la revisión bibliográfica y documentación sobre las diversas técnicas empleadas para el tratamiento de muestras sólidas, se han realizado una serie de ensayos con la finalidad de hallar un método más sencillo, fiable y rápido. La bibliografía consultada y los métodos disponibles en el laboratorio sirvieron como referencia para establecer la metodología experimental. Conforme a ello, en el siguiente apartado se describen los pasos seguidos para la puesta a punto de dos procedimientos distintos de pretratamiento por fusión, así como la comparación con otras técnicas de pretratamiento (digestión en vaso abierto) y de medida (espectrometría gamma).

(La peligrosidad de todos los reactivos empleados en las siguientes etapas puede consultarse en el Anexo II.)

2.1. MÉTODO DE PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS

2.1.1. Digestión ácida en vaso abierto.

La digestión ácida es uno de los métodos más empleados en el tratamiento de muestras sólidas debido a la sencillez de su proceso, al empleo de reactivos muy comunes de los cuales cualquier laboratorio dispone y al bajo coste que representa la puesta en marcha de este procedimiento. Este proceso de pretratamiento se llevó a cabo por triplicado para tres muestras de distintos suelos con el fin de obtener datos y resultados fiables con los que poder comparar a posteriori la eficacia de los nuevos métodos de fusión.

2.1.1.1. Equipo experimental y material necesario.

- Placa calefactora con agitación.
- Equipo de filtración.
- Vasos de precipitado.
- Pipetas.
- Mufla.

2.1.1.2. Reactivos.

Portadores de Uranio y Plutonio (U-232 y Pu-242).

Ácido clorhídrico concentrado 37-38%, HCl.

Peróxido de Hidrógeno concentrado 35%, H₂O₂.

Ácido nítrico concentrado 65%, HNO₃.

Portador de Hierro (III), FeCl₃·6H₂O.

Hidróxido de amonio 25%, NH₄OH.

Disolución 8M de HNO₃.

Agua destilada.

2.1.1.3. Procedimiento.

El procedimiento completo de pretratamiento por digestión en vaso abierto se resume en la Figura 6.

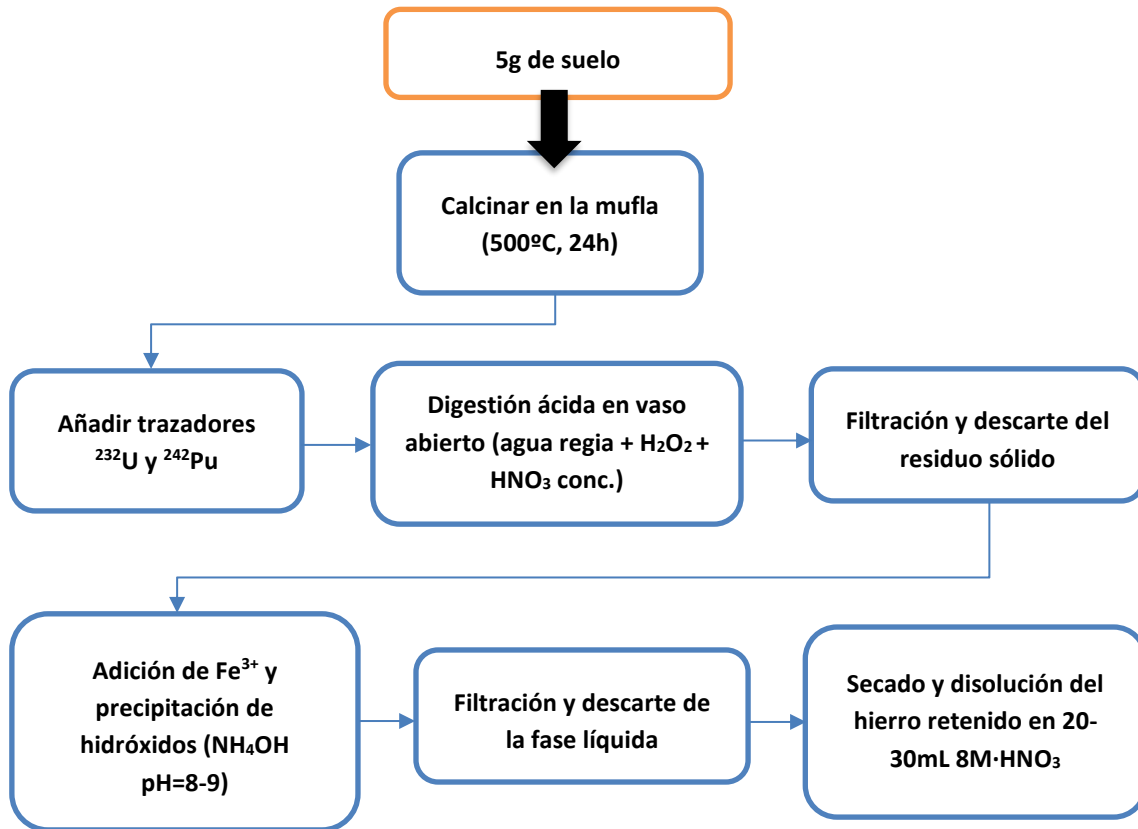


Figura 6. Digestión ácida en vaso abierto

Las etapas se han llevado a cabo de la siguiente manera:

1. Pesar y coger en un vaso de precipitados 5g de la muestra de suelo previamente calcinada en una mufla a 500°C durante 24 horas.
2. Añadir una cantidad conocida y adecuada de Pu-242 y U-232 para el posterior seguimiento de su radiactividad.
3. Disolver la muestra en 100mL de agua regia (ratio 1 HNO₃ conc.: 3 HCl conc.) durante más de 4 horas en agitación y a una temperatura de 50°C (ver Figura 7).
4. Adicionar 12mL de H₂O₂ gota a gota para la mejor reacción con el ácido nítrico.
5. Añadir 45mL de HNO₃ concentrado y dejar en agitación durante al menos una hora.
6. Filtrar la disolución con un filtro de tamaño de poro de 45µm. Descartar la fase sólida retenida.
7. Evaporar hasta 50mL la fase líquida obtenida y diluir con agua destilada hasta los 100mL.
8. Añadir 10-20mg de Fe³⁺ y dejar en agitación un tiempo. A continuación, se vierte sobre la mezcla la cantidad de NH₄OH necesaria hasta adquirir un pH básico entre 8-9 donde precipite el hierro visiblemente. De esta forma se produce la coprecipitación de los actínidos con los hidróxidos de hierro (ver Figura 8).

9. Se vuelve a filtrar la disolución con un filtro Whatman de 1,2 μm de fibra de vidrio que retenga por completo el precipitado de hidróxidos.
10. Disolver en 20-30mL de $8\text{M}\cdot\text{HNO}_3$ previamente calentados.



Figura 7. Digestión ácida en vaso abierto.

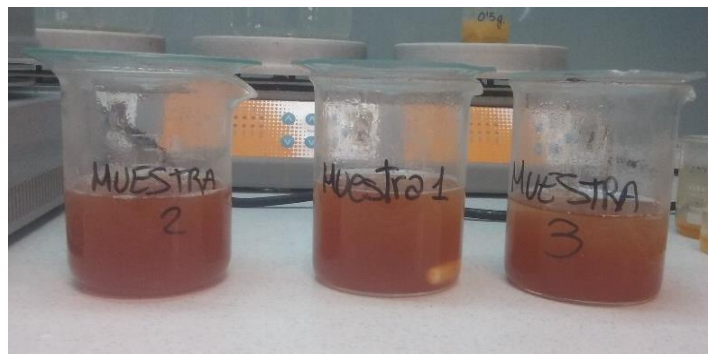


Figura 8. Coprecipitación de actínidos con el hierro.

2.1.2. Fusión

La fusión es el método de pretratamiento que se ha estudiado y ensayado en el laboratorio de manera más repetida, puesto que la finalidad de este trabajo era poder establecer un procedimiento completo, rápido, viable y fiable para el análisis de muestras sólidas, y la fusión es una de las opciones más indicadas y ventajosas para conseguir dichos objetivos.

Tras la búsqueda bibliográfica presentada en el apartado 3.1.3, se decidió optar por los dos tipos de fusión más comunes y sencillos que, o bien empleaban reactivos y materiales más económicos, o bien estaban disponibles en el LRA-UPV para poder hacer factible su uso de forma habitual.

Antes de haber llegado al procedimiento de pretratamiento que se describe a continuación se realizaron numerosas pruebas con múltiples variaciones tanto en los reactivos empleados como en sus cantidades añadidas. Finalmente ha sido posible establecer dos métodos de fusión, la *fusión con Metaborato/Tetraborato de Litio* y la *fusión con Hidróxido sódico*, las cuales

proporcionan resultados muy satisfactorios (como se contrastará posteriormente a lo largo de la memoria) y cuyas etapas se detallan en los siguientes apartados.

2.1.2.1. Fusión con Metaborato y Tetraborato de Litio en un crisol de Platino.

Una de las fusiones que fue elegida para realizar y experimentar en el laboratorio fue la fusión por boratos, “un método rápido y altamente preciso para la determinación de uranio y plutonio en suelos, sedimentos y otros materiales” como define Ian Croudace (1998) en su artículo publicado sobre la reducción de tiempos en métodos analíticos gracias al pretratamiento por fusión. En la parte experimental se tomó como referencia el método propuesto en el artículo, pero fue modificándose y adecuándose en función del material disponible del laboratorio y de los resultados que se iban obteniendo a medida que se realizaban las pruebas oportunas.

Esta técnica como se verá en apartados posteriores se basa esencialmente en la fusión de la muestra con ayuda de fundentes potentes (boratos) a temperaturas muy altas. Se diferencia de otros procedimientos en que se requieren menos etapas de tratamiento de la muestra posteriores a la fusión antes de pasarla por resinas de extracción cromatográfica. De esta forma se obtiene un método más sencillo.

2.1.2.1.1. Equipo experimental y material necesario.

- Placa calefactora con agitación.
- Equipo de filtración.
- Mufla.
- Crisol de Platino.

2.1.2.1.2. Reactivos.

Portadores de Uranio y Plutonio (U-232 y Pu-242).

Metaborato de Litio, LiBO_2 .

Tetraborato de Litio, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Yoduro de Sodio, NaI .

Polietilenglicol 2000, $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$.

Peróxido de Hidrógeno concentrado 35%, H_2O_2 .

Ácido nítrico concentrado 65%, HNO_3 .

Portador de Hierro (III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Hidróxido de amonio 25%, NH_4OH .

Disolución 8M de HNO_3 .

Agua destilada.

2.1.2.1.3. Procedimiento.

En la Figura 9 se muestra el esquema del procedimiento de Fusión con Metaborato y Tetraborato de Litio en un crisol de Platino para muestras sólidas, y se explica a continuación.

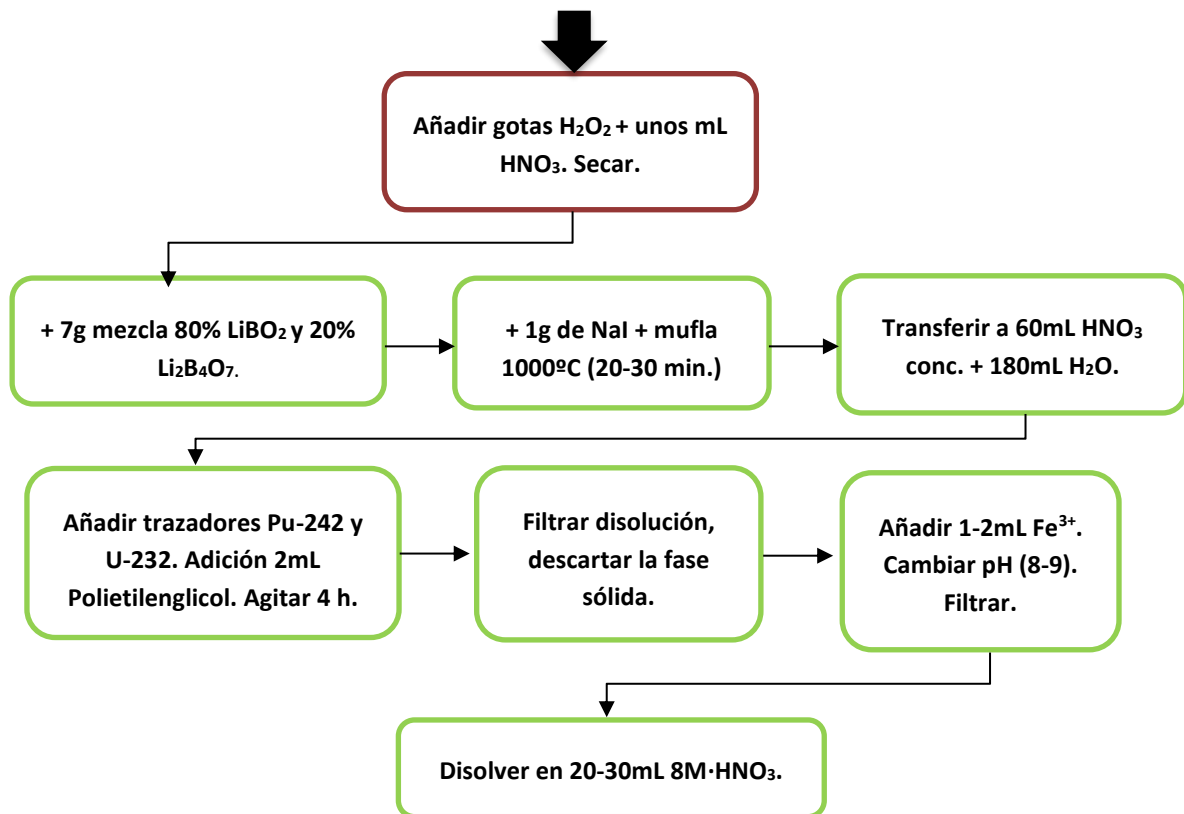


Figura 9. Esquema del procedimiento de fusión con boratos.

1. Pesar 5g de la muestra de suelo que se desea medir en un crisol de Platino. Adicionar unas gotas de H₂O₂ seguidas de unos mililitros de HNO₃ concentrado con el fin de eliminar los posibles carbonatos presentes y poner el crisol a calentar hasta la evaporación de los líquidos. Este proceso ha de repetirse hasta que deje de darse la reacción de efervescencia y la muestra vuelva a quedar sólida por completo, como se muestra en la Figura 10.

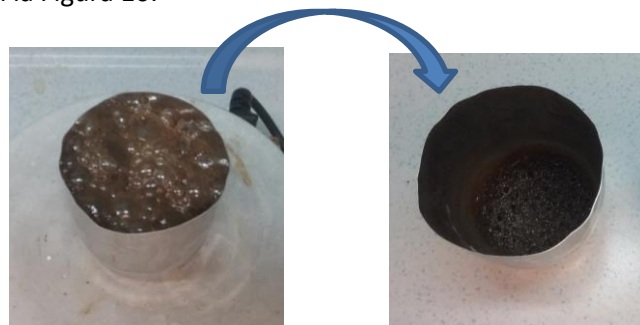


Figura 10. Evaporación de carbonatos de una muestra de suelo.

2. Se añaden al crisol 5,6g de Metaborato de Litio y 1,4g de Tetraborato de Litio como fundente.

3. Adición de 1g NaI como antiadherente para poder despegar a posteriori fácilmente la mezcla del crisol.
4. Se calienta el crisol con la muestra contenida en una mufla a 1000°C durante unos 20-30 minutos, hasta conseguir que la muestra tenga el aspecto de la Figura 11.

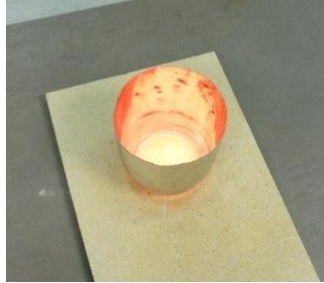


Figura 11. Muestra fundida recién salida de la mufla.

5. Verter rápidamente y con mucho cuidado el contenido del crisol sobre 60mL de HNO_3 concentrado diluidos con 180mL de agua destilada preparados en un vaso de precipitados. A continuación, enfriar el crisol en un baño de agua con el fin de vitrificar los restos de muestra y facilitar que los restos se despeguen. Limpiar el crisol con más ácido nítrico concentrado.
6. Dejar la disolución en agitación hasta que la muestra quede disuelta por completo.
7. Añadir una cantidad conocida de Pu-242 y U-232 (0,2mL y 0,05mL respectivamente) para el cálculo posterior del rendimiento químico.
8. Adicionar 2mL de Polietilenglicol y dejar en agitación durante al menos 4 horas. De esta forma se produce la coagulación en forma de gel de los silicatos de la muestra y los boratos del fundente.
9. Filtrar la disolución con un filtro de tamaño de poro de 45 μm . Descartar la fase sólida gelatinosa retenida, como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Precipitado gelatinoso de silicatos y boratos.

10. Añadir 1-2mL de un portador de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y dejar en agitación un tiempo. A continuación, verter sobre la disolución la cantidad de NH_4OH necesaria hasta adquirir

un pH básico entre 8-9 donde precipite el hierro visiblemente. Para producir la coprecipitación de los actínidos con los hidróxidos de hierro.

11. Volver a filtrar la disolución con un filtro Whatman de 1,2 μm de fibra de vidrio que retenga por completo el hierro precipitado.

12. Disolver el hierro en 20-30mL de 8M·HNO₃ previamente calentados.

2.1.2.1.4. Estudio y obtención del procedimiento.

A lo largo del desarrollo del procedimiento se fueron renovando y transformando los pasos descritos anteriormente, fue necesario realizar diferentes pruebas y observaciones hasta alcanzar los resultados deseados y solucionar las dificultades que iban apareciendo a lo largo del desarrollo de esta técnica de fusión.

El principal problema que surgió al realizar la fusión con boratos fue conseguir desprender la totalidad de la muestra del crisol de platino tras la fusión en la mufla. En las primeras pruebas la muestra fundida se enfriaba con demasiada rapidez vitrificándose y haciendo muy costoso extraer la muestra del crisol, se tardaba una semana en conseguir despegar la muestra por completo. Con el tiempo se fue añadiendo una cantidad mayor de antiadherente (Yoduro de Sodio, NaI) hasta encontrar la proporción óptima para conseguir desprender la muestra del crisol, pero sin llegar a dañarla.

Otro de los inconvenientes de este pretratamiento por fusión es la manipulación de la muestra y del crisol a temperaturas tan altas. Es necesario extremar las precauciones y protegerse de manera apropiada al trabajar a temperaturas tan elevadas, especialmente cuando se requiere que se realice en el menor tiempo posible para evitar que se vitrifique la muestra dentro del crisol.

2.1.2.2. Fusión con Hidróxido de Sodio en un crisol de Circonio.

La fusión con hidróxido sódico es un método de pretratamiento de muestras sólidas con un campo de aplicación muy amplio entre materiales sólidos tan distintos como suelos, mármol, piedra caliza, asfalto, etc.; así como en la determinación de cualquier actínido y estroncio (Sr-89/90). Existen numerosas publicaciones que describen fusiones con hidróxido sódico por ser un reactivo económico, de baja peligrosidad y alta solubilidad en agua, por lo que facilita apreciablemente la manipulación de la muestra una vez fundida en él (Vajda, N., Törvényi, A., 2009; Jurecic, S., Benedik, L., 2014). Además, este reactivo permite el uso de crisoles de circonio, en vez de platino, de coste mucho menor a los anteriores. Sherrod L. Maxwell (2016) publicó varios artículos de procedimientos rápidos de determinación de actínidos y estroncio en emergencias en los cuales emplea el pretratamiento de muestras sólidas por fusión con hidróxido sódico como fundente. Este procedimiento sirvió de referencia para poner a punto un procedimiento de fusión alternativo al presentado anteriormente en el trabajo.

En este tipo de fusión, al contrario que la fusión con boratos, es ineludible realizar tras la fusión unas etapas de tratamiento de la muestra para retirar las interferencias que pueda haber en la matriz. A consecuencia de ello, la fusión con hidróxido sódico resulta más compleja y es necesaria la adición de numerosos reactivos por lo que el desarrollo de su procedimiento fue

más costoso de lo esperado. Sin embargo, se consiguió establecer unos pasos de separación con óptimos resultados, que se describen en los subapartados siguientes.

2.1.2.2.1. Equipo experimental y material necesario.

- Placa calefactora con agitación.
- Equipo de filtración.
- Mufla.
- Crisol de Circonio.

2.1.2.2.2. Reactivos.

Portadores de Uranio y Plutonio (U-232 y Pu-242).

Hidróxido Sódico en forma de lentejas, NaOH.

Lantano, La.

Ácido fosfórico, H_3PO_4 .

Tricloruro de Titanio, $TiCl_3$.

Ácido Fluorhídrico 48%, HF.

Ácido nítrico concentrado 65%, HNO_3 .

Portador de Hierro (III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Hidróxido de amonio 25%, NH_4OH .

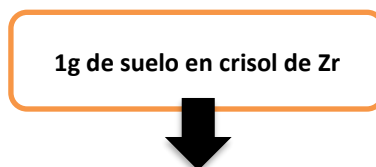
Disolución 1.5M de HCl, dilución de HCl conc.

Disolución 8M de HNO_3 , dilución de HNO_3 conc.

Agua destilada.

2.1.2.2.3. Procedimiento.

En la Figura 9 se muestra el esquema del procedimiento de Fusión con Hidróxido de Sodio en un crisol de Circonio para muestras sólidas. El procedimiento completo se describe a continuación.



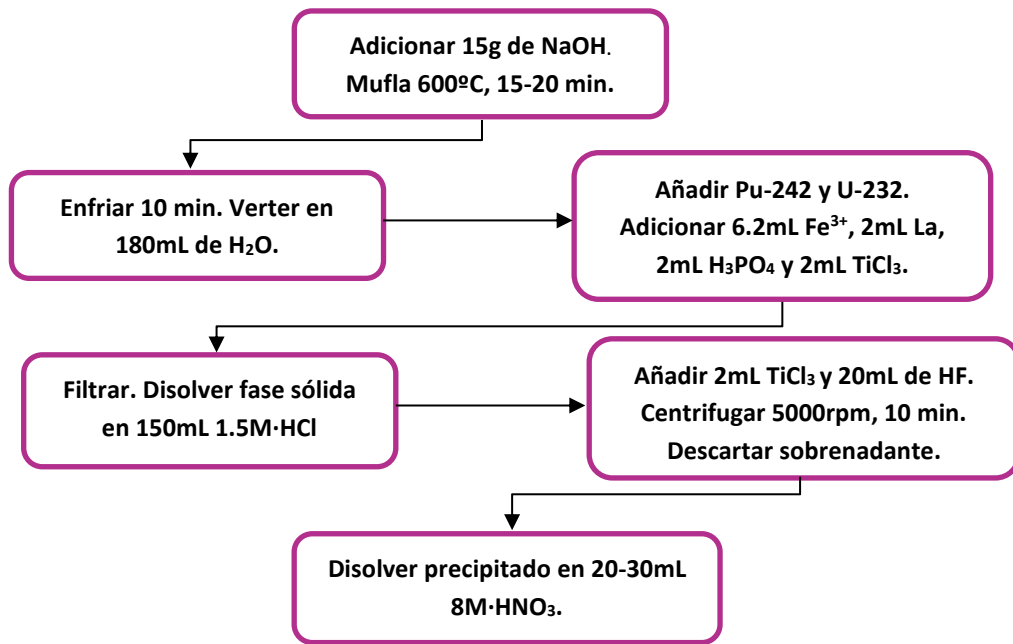


Figura 13. Esquema del procedimiento de fusión con NaOH.

1. Pesar 1g de la muestra de suelo que se desea medir en un crisol de Circonio.
2. Se añaden al crisol 15g de NaOH como sal fundente.
3. Se calienta el crisol con la muestra contenida en una mufla a 600°C durante unos 15-20 minutos.
4. Se saca el crisol y se deja enfriar unos 10 minutos, como aparece en la Figura 14.



Figura 14. Crisol recién salido de la mufla y tras pasar 10 minutos.

5. Verter con mucho cuidado el contenido del crisol sobre 180mL de agua destilada calentada previamente en un vaso de precipitados. Disolver previamente la muestra en el crisol con el agua destilada. El crisol se limpia con unos 2-3 mL de 6M-HNO₃.
6. Mantener la disolución en agitación.
7. Añadir una cantidad conocida de Pu-242 y U-232 (0,2mL y 0,05mL respectivamente) para el cálculo posterior del rendimiento químico.

8. Añadir 6.2mL de un portador de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
9. Se añaden 2mL de Lantano, 2mL de H_3PO_4 y 2mL de TiCl_3 . Dichos reactivos permiten modificar el estado de oxidación de los isótopos de uranio para mejorar el rendimiento químico de la separación.
10. Filtrar la disolución con un filtro de tamaño de poro de $45\mu\text{m}$.
11. Recoger la fase sólida (hierro precipitado) con 150mL de 1.5M·HCl previamente calentados. En un recipiente plástico o de teflón.
12. Adición de 2mL más de TiCl_3 , tal como aparece en la Figura 15.

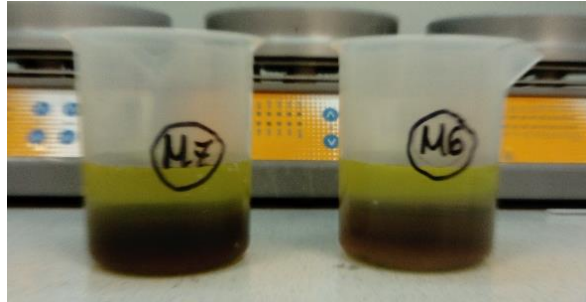


Figura 15. Precipitado tras la adición de TiCl_3 .

13. Adición de 20mL de HF. Precipitan los fluoruros de lantano y de calcio, volviendo la disolución de un color blanquecino, como muestra la Figura 16.

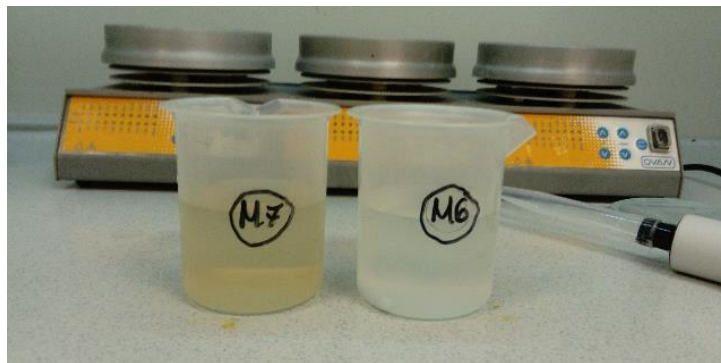


Figura 16. Cambio del color del precipitado a blanco.

14. Centrifugación de la disolución durante 10 minutos a 5000 rpm. Se extrae y se descarta la fase líquida sobrenadante, como se muestra en la Figura 17.



Figura 17. Fases del centrifugado.

15. La fase sólida se disuelve con ayuda de 20-30mL de 8M·HNO₃ caliente.

2.1.2.2.4. Estudio y obtención del procedimiento.

En este procedimiento la etapa de fusión (pasos del 3 al 5) resultó ser muy sencilla debido a las facilidades que ofrece un reactivo tan soluble como el hidróxido sódico. La muestra se despegaba muy fácilmente del crisol con la adición de agua caliente y apenas unos mililitros de ácido nítrico al 6M. La fase de preconcentración de los actínidos fue la más complicada de optimizar para conseguir la mejor separación de los isótopos de uranio y plutonio. Durante los primeros ensayos se decidió el volumen a usar de los distintos reactivos para poder eliminar todos los compuestos interferentes. No obstante, no se contaba con el Tricloruro de Titanio (TiCl₃), reactivo encargado de reducir el uranio(VI) a uranio(IV) para favorecer su precipitación. Sin esta reducción en la siguiente fase de separación química el uranio quedaba en disolución y no llegaba a ser separado en las etapas posteriores. De esta forma, el rendimiento químico obtenido era muy bajo, lo que impedía cuantificar correctamente los isótopos de la muestra. Sin embargo, el empleo de TiCl₃ incrementó los rendimientos obtenidos, solucionando así el problema.

Otra de las dificultades que surgieron a medida que se realizaba la preconcentración era la adición del ácido Fluorhídrico (HF), reactivo peligroso que ataca y corroe elementos de vidrio, por lo que se empleó material de plástico y se intentó manejar dicho reactivo con la mayor rapidez posible.

Por último, uno de los contratiempos que surgió fue la dificultad de disolver muestras mayores a 1g con 20-30 mL de ácido nítrico 8M (paso 15), por lo que se optó por limitar el procedimiento a muestras de 1g de suelo para dicha fusión.

2.2. EXTRACCIÓN CROMATOGRÁFICA.

Una vez se encuentra la muestra de suelo en disolución, se procede a la separación química de los radionucleidos de interés con el fin de descartar todos aquellos elementos que puedan interferir en su posterior cuantificación.

2.2.1. Selección de la resina.

El primer paso antes de proceder a la separación radioquímica es la selección de la resina que mejor se ajuste a los requisitos de extracción, es decir, elegir un tipo de resina que consiga retener el Uranio y el Plutonio para poder extraerlos de forma independiente en diferentes fracciones.

Debido a sus buenas cualidades y a su disponibilidad en el laboratorio, la columna de resina UTEVA fue la elegida para realizar la separación radioquímica de Uranio y Plutonio (ver Tabla 5). Las resinas UTEVA cuyas siglas significan 'Uranium and TEtraValents Actinides' (Uranio y Actínidos Tetravalentes) son empleadas particularmente para la separación del Uranio y Actínidos tetravalentes como el Plutonio. El líquido extractante adherido al soporte inerte es el DP[PP] (Dipentyl pentylphosphonate) (ver Figura 18), el cual muestra una gran afinidad con el Uranio[VI] y el Plutonio[IV]. La retención de estos elementos depende directamente del medio en el que se encuentre la disolución y su concentración.

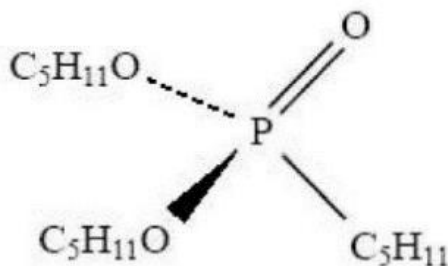


Figura 18. Molécula DP(PP).

En las resinas UTEVA todos los actínidos son retenidos fuertemente en la columna en un medio altamente ácido, con excepción del Americio, hecho que condiciona y marcará el desarrollo analítico del esquema de la separación química. Para poder establecer una serie de pasos en el procedimiento de separación a la hora de pasar disoluciones eluyentes por la columna es preciso observar el grado de retención (k') de los distintos elementos en función del medio en que se encuentren. Valores de k' superiores a 100 aseguran una correcta retención en la columna. A mayor k' , mayor retención. Con ayuda de las gráficas que se presentan en la Figura 19 es posible constituir el procedimiento oportuno.

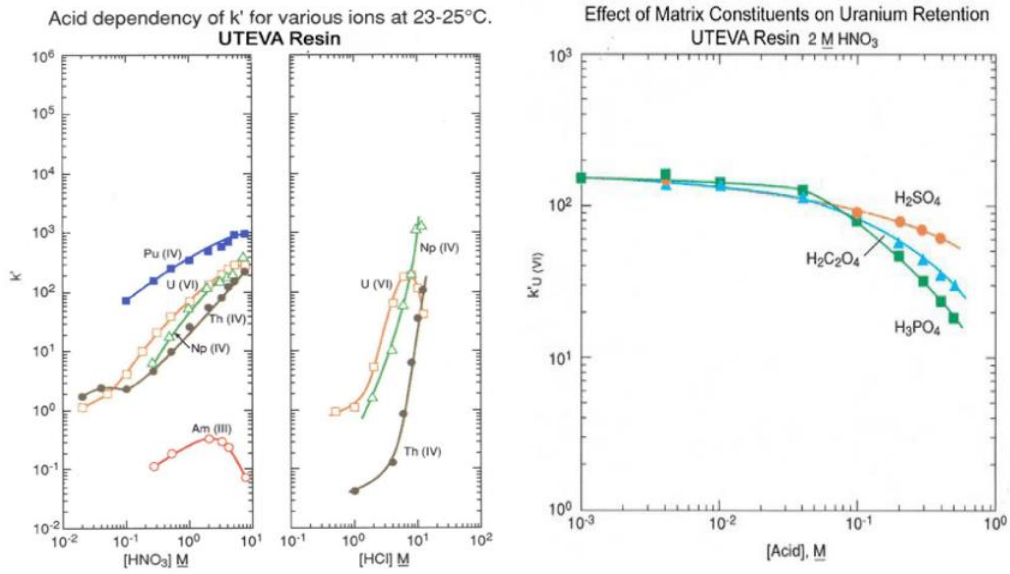


Figura 19. Grado de retención de la resina en función del medio, y el efecto sobre la retención del uranio en función del tipo de ácido empleado.

Como se observa en la figura 19, en medio ácido nítrico se retienen firmemente los elementos Pu(IV) , U(VI) y Th(IV) para una disolución de 8M HNO_3 , por ello, éste será el medio de la disolución a pasar por la columna. No obstante, es necesario la adición de NaNO_2 para oxidar el Pu(III) a Pu(IV) antes de pasar la muestra por la columna para asegurar que el Plutonio quede retenido. La figura 19 muestra como es indispensable un cambio de medio a ácido clorhídrico diluido para eliminar todos los isótopos de Torio (Th) que puedan coexistir en la muestra. Por último, como paso final, debe darse la extracción en fracciones por separado del Uranio y del Plutonio. Para el plutonio se hace pasar una disolución de medio nítrico con Rongalite que reduzca el Pu(IV) a Pu(III) y así poder ser eluido por la columna. El uranio, sin embargo, para ser eluido, solamente requerirá una disolución de ácido nítrico con una concentración muy baja.

2.2.2. Equipo experimental y material empleado.

Montaje experimental mostrado en la Figura 20 se encuentra formado por:

- Cámara de vacío, Bomba de vacío.
- Columnas UTEVA.

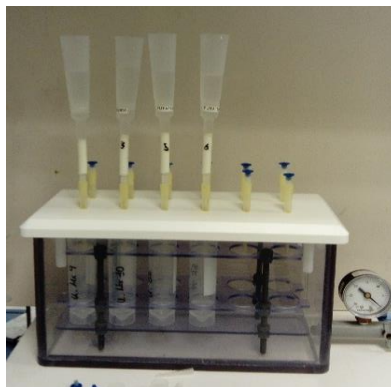


Figura 20. Montaje experimental de la separación cromatográfica.

2.2.3. Reactivos.

- Nitrito de Sodio, NaNO_2 .
- Ácido nítrico concentrado 65%, HNO_3 para producir disoluciones.
 - Disolución 8M de HNO_3 .
 - Disolución 0.01M de HNO_3 .
- Ácido clorhídrico concentrado 37-38%, HCl para producir disoluciones.
 - Disolución 9M y 5M de HCl .
- Disolución de 2M HNO_3 – 0.04M Rongalite.
- Disolución de 0.01M $\cdot \text{HNO}_3$ – 0.5M ácido oxálico.
- Agua destilada.

2.2.4. Procedimiento.

Se muestra en la Figura 21 el esquema del procedimiento de separación químico por columna cromatográfica con resina UTEVA.

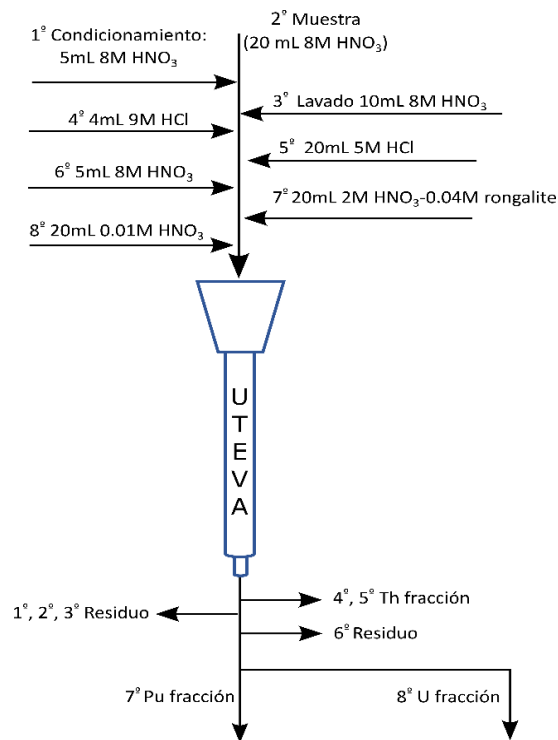


Figura 21. Esquema del proceso de separación cromatográfica.

1. Pesar 0.1g de NaNO_2 y verterlos sobre la muestra dejándolo en agitación con aporte de calor durante unos 15 minutos.
2. Preparar la columna UTEVA acondicionándola con 5mL de 8M $\cdot \text{HNO}_3$. La velocidad de cualquiera de las disoluciones que pasen por la columna debe ser de 1mL/min.
3. Pasar la muestra por la columna a temperatura ambiente.
4. Limpiar el vaso de precipitado que contenía la muestra con 10mL de 8M de HNO_3 y pasarlos por la columna. La resina retendrá U, Pu y Th.
5. Dejar secar la columna UTEVA.

6. Cambiar de medio añadiendo a la columna 4mL de 9M·HCl.
7. Adicionar 20mL de 5M·HCl a la columna. La fracción de Th será extraída por dicho ácido y el anterior gracias al cambio de medio.
8. Dejar secar la columna para volver a cambiar de medio.
9. Añadir 5mL de 8M·HNO₃.
10. Extraer los isótopos de Plutonio con 20mL de 2M·HNO₃ – 0.04M Rongalite.
11. Extraer los isótopos de Uranio con 20mL de 0.01M·HNO₃.
12. Regeneración de la columna:
 - 20mL de 0.01M·HNO₃ – 0.5M ácido oxálico.
 - 25mL de 0.01MHNO₃.

2.3. ELECTRODEPOSICIÓN.

La electrodeposición constituirá el último paso antes de cuantificar la radiactividad emitida en el aparato de medida correspondiente, el espectrómetro alfa. En dicha etapa se obtendrá una fuente con todo el contenido radiactivo que se desea medir en estado sólido gracias a la precipitación de los elementos de interés sobre su superficie.

2.3.1. Equipo experimental.

El montaje experimental mostrado en la Figura 22 está compuesto por los siguientes equipos.

- Celda de material plástico
- Espiral de platino (ánodo)
- Anillo de cobre (cátodo)
- Plancheta de acero inoxidable
- Fuente de alimentación analógica EP-603 con corriente de hasta 30V e intensidad de 2,5A.

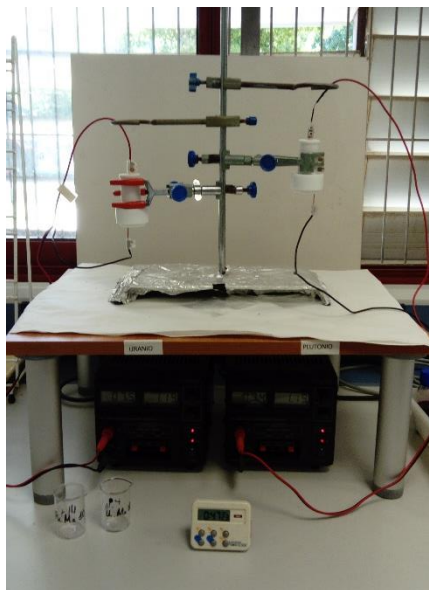


Figura 22. Montaje experimental de la electrodeposición.

2.3.2. Reactivos.

Sulfato de Sodio 0.3M, Na_2SO_4 .

Ácido nítrico concentrado 65%, HNO_3 .

Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 .

Ácido sulfúrico 98%, H_2SO_4 .

- Disolución 1% de H_2SO_4 .

Agua destilada.

Indicador Thymol blue (1%).

Hidróxido de amonio, NH_4OH .

- Disolución 1% NH_4OH .

Acetona.

2.3.3. Procedimiento.

1. Evaporación de las muestras de uranio y plutonio hasta sequedad.
2. Adición de unas gotas de H_2O_2 y unos mL de HNO_3 para descomponer materia orgánica residual de la resina o del rongalite. Evaporar hasta sequedad y repetir tres veces.
3. Añadir 1mL de $0.3\text{M}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$ y evaporar a sequedad.
4. Añadir 0,3mL de H_2SO_4 concentrado para disolver el residuo.
5. Diluir con 4mL de agua destilada.
6. Añadir 2-3 gotas del indicador Thymol blue (1%) y ajustar el pH con NH_4OH hasta obtener un color amarillo de la disolución.
7. Transferir la muestra a la celda de electrodeposición y limpiar el recipiente con 5mL de 1% H_2SO_4 .
8. Ajustar el pH entre 2,1-2,4 con NH_4OH .
9. Preparar el montaje de la celda de electrodeposición con una intensidad de 1,2A, dejando el electrodo a 1cm de distancia con la plancheta de deposición. Dejar pasar la corriente durante una hora.
10. Añadir 1mL de NH_4OH concentrado un minuto antes de finalizar la hora.
11. Extraer la plancheta de acero inoxidable y limpiarla con 1% NH_4OH .
12. Limpiar con acetona y secar con aporte de calor.



Figura 23. Fuente radiactiva final tras la limpieza con acetona (plancheta de acero).

2.4. ESPECTROMETRÍA ALFA.

La espectrometría alfa es la técnica elegida para la medida del contenido de Uranio y Plutonio por tratarse de emisores alfa. De esta forma, sus isótopos podrán ser identificados y cuantificados correctamente.

2.4.1. Calibración del equipo y determinación del fondo.

Con la finalidad de conseguir unos resultados correctos es necesario calibrar el equipo de medición antes de ponerlo a medir. En los espectrómetros alfa se ha de calibrar el detector en energía y eficiencia.

La calibración en energía consiste en establecer una relación entre la energía de emisión ya conocida de un elemento patrón y el canal donde aparece su respectivo espectro. Esta relación es prácticamente lineal y puede ser aproximada a una recta de pendiente keV/canal. Sin embargo, se obtiene con una fuente triple, que aproxima a la siguiente ecuación cuadrática, siendo el término C prácticamente despreciable:

$$E \text{ (keV)} = A + B \cdot \text{canal} + C \cdot \text{canal}^2 \quad (15)$$

La calibración en eficiencias hace referencia a la eficiencia de detección, ya que no todas las partículas alfa emitidas llegan al detector. Dicha eficiencia o rendimiento será la relación entre los impulsos generados por el detector al impactar cada partícula (cuentas por segundo) y la actividad total real de la fuente (en Bequerelios o desintegraciones por segundo), y se expresa de la siguiente forma:

$$\text{Rendimiento de detección (RD)} = \frac{\text{cpsFuente} - \text{cpsFFuente}}{\text{Afuente}} \quad (16)$$

Siendo,

cpsFuente, las cuentas o número de detecciones alfa por segundo de la fuente triple de U-233, Pu (239+240) y Am-241.

cpsFFuente, las cuentas o números de detecciones alfa por segundo del fondo de la región de la fuente.

Afuente, la actividad de dicha fuente triple.

La determinación del fondo es uno de los pasos previos que han de realizarse antes de poner a medir cualquier fuente en el equipo. La medida del fondo del detector debe de restarse a la medida de la fuente para obtener una actividad correcta. Además, es necesario que los valores de fondo sean muy bajos con el fin de evitar la interferencia en las medidas y poder cuantificar los isótopos con menor incertidumbre. La medida de fondos es exactamente igual que la medida de fuentes, pero se lleva a cabo con una plancheta sin deposición alguna, de forma que las partículas que incidan sobre éste procederán de desintegraciones presentes en la misma cámara o en el detector debido a una contaminación previa.

2.4.2. Análisis de los espectros.

La partícula alfa emite teóricamente en un único valor de energía discreto (E_0), sin embargo, experimentalmente se comprueba que, debido a la interacción con la fuente radiactiva, con el detector y otros componentes se genera un rango de energías alrededor de un valor máximo

que coincide con el valor de la energía de la partícula alfa. Se obtiene un espectro como el de la Figura 24.

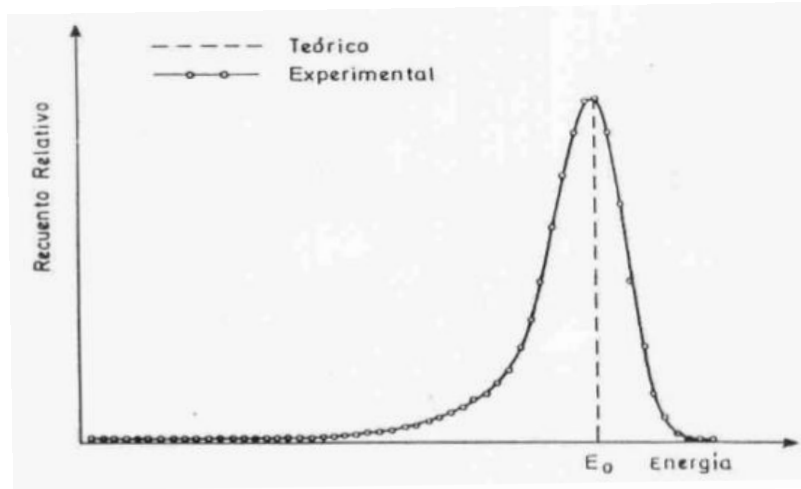


Figura 24. Representación de un espectro.

2.4.2.1. Cálculo de la actividad específica.

La actividad específica de los isótopos que intervienen se define como:

$$A = \frac{cps_M - cps_{FM}}{RT \cdot M} \left(\frac{Bq}{kg} \right) \quad (17)$$

En donde,

cps_M , son las cuentas por segundo del pico de la muestra medida.

cps_{FM} , son las cuentas por segundo del fondo en la zona del pico de la muestra medida.

RT , el rendimiento total del proceso.

M , la cantidad de muestra analizada (kg).

Además, es posible definir el rendimiento total del proceso bajo la forma siguiente:

$$RT = \frac{cps_{Trazador} - cps_{FTrazador}}{A_{trazador} \left(\frac{Bq}{mL} \right) \cdot V_{trazador} (mL)} \quad (18)$$

Siendo,

$cps_{Trazador}$, las cuentas por segundo del pico del trazador añadido.

$cps_{FTrazador}$, las cuentas por segundo del fondo en la región del pico del trazador.

$A_{trazador}$, actividad conocida del trazador añadido.

$V_{trazador}$, volumen añadido del trazador a la muestra.

2.4.2.2. Cálculo del rendimiento químico.

El rendimiento químico es la relación entre el rendimiento total del proceso y el rendimiento de detección del equipo, siendo la expresión:

$$RQ(\%) = \frac{RT}{RD} \cdot 100 \quad (19)$$

2.4.2.3. Cálculo de incertidumbres.

La incertidumbre asociada a cualquier magnitud refleja el grado de desconocimiento que afecta al proceso de su obtención y es necesario tenerla en cuenta para poder lograr una estimación más aproximada a la realidad. La expresión que define una determinada incertidumbre será aquella que valore todas las distintas magnitudes que intervienen de una forma independiente y tiene la forma siguiente:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (20)$$

Esta expresión es conocida como la *Ley de propagación de la incertidumbre*.

Normalmente, la incertidumbre que se calcula en una medida de radiactividad es la incertidumbre combinada (*uc*) por la constante de cobertura *k*.

$$U = k \cdot uc \quad (21)$$

La medida del número de cuentas que se detectan cuando la radiación interacciona con la materia se corresponde con una *Distribución binomial*, en donde se tiene en cuenta el número de éxitos obtenidos, y que puede ser en la mayoría de casos simplificada a una *Función de distribución de Poisson*. De acuerdo con esto, la desviación típica asociada a esta magnitud es la raíz cuadrada de la media de ensayos con éxito, es decir, el número de ensayos por su probabilidad de éxito siendo este el contaje.

$$u(x) = \sqrt{\bar{x}} = \sqrt{\text{cuentas}} \quad (22)$$

Incertidumbre en la Actividad específica

La incertidumbre en la Actividad específica y el Error relativo se definen como:

$$u(A) = A \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_M) + u^2(cps_{FM})}{(cps_M - cps_{FM})^2} + \frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(M)}{M^2}} \quad (23)$$

$$ER(A) = \frac{u(A)}{A} \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_M) + u^2(cps_{FM})}{(cps_M - cps_{FM})^2} + (ER)^2(RT) + (ER)^2(M)} \quad (24)$$

En donde se tienen en cuenta las siguientes incertidumbres:

$\frac{u^2(cps_M) + u^2(cps_{FM})}{(cps_M - cps_{FM})^2}$, incertidumbre en el contaje de la muestra menos el del fondo.

$\frac{u^2(RT)}{RT^2}$, incertidumbre en el rendimiento total.

$\frac{u^2(M)}{M^2}$, incertidumbre en la cantidad de muestra analizada.

Las cuales se calculan de la forma siguiente:

Incertidumbre en el conteo de la muestra y del fondo

Ambas incertidumbres pueden ser calculadas mediante una *distribución de Poisson*, en donde el conteo es el equivalente a las cuentas por segundo en un tiempo determinado como se indica en la Ecuación 25 y 26:

$$u(cps) = \sqrt{\frac{cps}{t(seg)}} \quad (25)$$

$$ER(cps) = \frac{u(cps)}{cps} = \frac{\sqrt{\frac{cps}{t}}}{cps} \quad (26)$$

Incertidumbre en el rendimiento total

Al igual que la incertidumbre en la Actividad específica, el Rendimiento total depende de unas variables independientes entre sí, por lo que aplicando de nuevo la Ecuación 20 es posible determinar su incertidumbre y el error relativo asociado.

$$u(RT) = RT \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_{Traz}) + u^2(cps_{FTraz})}{(cps_T - cps_{FTraz})^2} + \frac{u^2(A_{Traz})}{A_{Traz}^2} + \frac{u^2(V_{Traz})}{V_{Traz}^2}} \quad (27)$$

$$ER(RT) = \frac{u(RT)}{RT} \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_{Traz}) + u^2(cps_{FTraz})}{(cps_{Traz} - cps_{FTraz})^2} + (ER)^2(A_{Traz}) + (ER)^2(V_{Traz})} \quad (28)$$

Incertidumbre en la cantidad de muestra analizada

La incertidumbre en la cantidad de muestra medida viene directamente relacionada y proporcionada por la tolerancia del instrumento que se haya empleado. Todos los instrumentos de medida poseen una tolerancia que viene especificada por el fabricante, a partir de la cual se puede estimar lo siguiente:

$$u(M) = \text{tolerancia de la balanza} \quad (29)$$

$$ER(M) = \frac{u(M)}{M} \quad (30)$$

Incertidumbre en la actividad del trazador

La incertidumbre de la actividad de los trazadores vendrá previamente dada por el fabricante del trazador.

Incertidumbre del volumen de trazador añadido

Esta incertidumbre viene directamente relacionada con el instrumento de medida empleado, es decir, las pipetas automáticas de volumen variable o fijo. Según la cantidad de trazador que se desea adicionar se emplea una u otra pipeta. En la Tabla 6 se muestra la incertidumbre del volumen de trazador para la pipeta empleada.

Tabla 6. Incertidumbre del trazador añadido debido al instrumento de medida.

V nominal (μL)	Error sistemático máximo permisible (μL)	Error aleatorio máximo permisible (μL)	u-pipeta (μL)	Error relativo (μL)
200	1,6	0,6	1,7088	$u(V_{\text{traz}})/V_{\text{traz}}$

Incertidumbre del Rendimiento químico

El Rendimiento químico viene definido tanto por el Rendimiento de detección del espectrómetro como por el Rendimiento total del proceso, por lo que para hallar su incertidumbre será necesario considerar todas las incertidumbres asociadas a las variables independientes de las que constan ambos rendimientos.

Previamente se calculó la incertidumbre del Rendimiento total, que sirve de referencia para el cálculo del Rendimiento de detección, que es calculado de la misma forma. Por todo ello, la expresión que se empleará para la incertidumbre del Rendimiento químico y su error relativo será:

$$u(RQ) = RQ \cdot \sqrt{\frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(RD)}{RD^2}} \quad (31)$$

$$ER(RQ) = \frac{u(RQ)}{RQ} \cdot \sqrt{(ER)^2(RT) + (ER)^2(RD)} \quad (32)$$

2.4.2.4. Límites de detección.

En el análisis de las radiaciones alfa las actividades de los distintos isótopos suelen ser muy pequeñas, puesto que el espectrómetro alfa consigue detectar un número muy bajo de cuentas generando espectros de picos en ocasiones muy poco definidos o de área muy pequeña. Pero pueden darse dos situaciones de error muy comunes como: suponer que hay señal cuando no la hay (Error de primera especie α o tipo I) o, por el contrario, suponer que no hay señal cuando en realidad sí que existe (Error de segunda especie β o tipo II).

El Límite de Detección (LD) es el mínimo valor de actividad que el equipo puede detectar y será la referencia fiable a la hora de cuantificar una medida a pesar de la baja actividad de sus isótopos. El límite de detección para muestras activas viene fijado por la siguiente ecuación:

$$LD = L_C + k_\alpha \cdot \sigma_D = k_\alpha \cdot \sigma_0 + k_\beta \cdot \sigma_D \quad (33)$$

Donde,

L_C , es el límite crítico a partir del cual se considera que la muestra presenta actividad.

k_α , abcisa de la distribución normal para una probabilidad $1-\alpha$.

σ_0 , desviación estándar del contaje de la muestra sin actividad tanto del fondo como de la muestra.

σ_D , desviación estándar del contaje de la muestra con actividad tanto del fondo como de la muestra.

k_β , abscisa de la distribución normal para una probabilidad $1-\beta$.

Dicha expresión tiene en consideración ambos errores, pero puede simplificarse aún más considerando:

$$\sigma_0 = \sigma_D = \sigma \quad \rightarrow \quad \sigma = \sqrt{\sigma_{\text{Muestra}}^2 + \sigma_{\text{Fondo}}^2} \quad (34)$$

$$\text{Ambos errores como iguales: } k_\alpha = k_\beta = k \quad (35)$$

El conteo del fondo es siempre muy inferior al de la muestra por lo que se hace acopio de la expresión propuesta por Curie (1968) para el Límite de Detección en medidas radiactivas:

$$LD = k^2 + 2 \cdot L_C = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{CFM}}{t \cdot RD \cdot V} \quad (36)$$

2.4.3. Medida de la fuente.

1. Poner la plancheta electrodepositada en la cámara alfa.
2. Hacer el vacío en la cámara hasta alcanzar una presión de 200mtorr.
3. Comenzar a medir la muestra.
4. Medir la muestra 300000 segundos o hasta que el grado de incertidumbre del pico de energía sea menor a un 4%.
5. Parar la medida y guardar el espectro generado referente a la muestra.

2.5. ESPECTROMETRÍA GAMMA.

2.5.1. Fundamento y descripción del equipo.

La espectrometría gamma es una técnica mediante la cual se miden las emisiones de radiaciones gamma de los radionucleidos, obteniendo como resultado un espectro. Son técnicas de medida no destructivas, puesto que las muestras de interés no son alteradas químicamente ni sufren ningún proceso fisicoquímico agresivo (usualmente se molturan y tamizan), y se mide directamente la muestra sólida colocada en un recipiente en el detector.

El equipo de medida se denomina espectrómetro gamma y está formado por un detector de semiconductor de Ge (HP), y un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido, tal como se muestra en la figura 25.



Figura 25. Espectrómetro gamma.

La respuesta del detector se basa en que es proporcional a la energía de la radiación gamma que es capaz de detectar. Este detector lleva acoplado un analizador multicanal mediante el cual es posible obtener el espectro. Al igual que en la espectrometría alfa las cuentas acumuladas en un mismo canal se representan en el eje de ordenadas, mientras que el canal se corresponde con el eje de abscisas.

2.5.2. Análisis de espectros.

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UPV llevó a cabo la medición de los distintos suelos analizados en el trabajo mediante pretratamiento de fusión y digestión, con la finalidad de obtener la actividad de los emisores gamma presentes en dichos suelos y poder comparar los resultados con los obtenidos en los nuevos procedimientos desarrollados. (McMahon, C.A., Wong, J., Long, S.C., 2004).

El espectro que deriva de la espectrometría gamma es una sucesión de ecuaciones gaussianas (picos) asociadas a cada uno de los fotones gamma emitidos a una determinada energía. Por lo tanto, el área de cada pico de energía estará relacionado con el isótopo que emita dicha radiación gamma.

Al igual que en espectrometría alfa, con ayuda de una fuente patrón, será posible conocer la eficiencia o rendimiento del detector para cada una de las energías, siempre y cuando dicho patrón tenga la misma geometría que la muestra de interés.

Una vez obtenidos los valores de las actividades de los isótopos emisores gamma de la cadena de desintegración, será posible cuantificar los isótopos del uranio y otros elementos de la misma cadena mediante el equilibrio secular en el que se supone que se encuentran. A partir de la cuantificación de la actividad del Bi-214 y Pb-214 es posible hallar las actividades de los isótopos U-238 y U-234. Para poder inferirse el equilibrio secular entre isótopos como el Ra-226 y sus descendientes es necesario que transcurran varias semanas antes de poner la muestra a medir. Sin embargo, si se sabe que el equilibrio secular existe, ésta puede ser medida sin necesidad de demora (Baeza, A., Alonso, A., García, E., Heras, M.C., Pozuelo, M., 2007).

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se realiza la valoración de los métodos propuestos anteriormente mediante el análisis de los resultados obtenidos. Tal y como se ha puesto de manifiesto en el capítulo 2, en el laboratorio se llevaron a cabo numerosos experimentos con el fin de poder contrastar las técnicas de pretratamiento por fusión y así validarlas como métodos óptimos, rápidos y fiables a la hora de determinar y cuantificar la cantidad de Uranio y Plutonio para muestras sólidas. El cálculo experimental de las actividades de los isótopos de Uranio y Plutonio mediante la observación de sus espectros, así como la comparación entre distintos métodos de pretratamiento de muestras sólidas, permiten validar el procedimiento seguido para su empleo en el laboratorio con total fiabilidad.

3.1. CALIBRACIÓN PREVIA DE LOS DETECTORES.

Antes de proceder a la medida de una fuente radiactiva en el espectrómetro alfa, es necesario llevar a cabo una calibración del equipo tanto en energías como en eficiencias. En el laboratorio se realizan medidas anuales de los detectores para comprobar dicha calibración, los resultados obtenidos fueron:

3.1.1. Calibración de energías.

La calibración de energías de los cuatro detectores del espectrómetro se realiza mediante la medición de una fuente triple patrón certificada por el Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT. Dicha fuente contiene tres emisores alfa: U-233, Pu-239/240 y Am-241, los cuales poseen sus picos de energía máximos en las regiones de interés 4824 keV, 5155 keV y 5486 keV respectivamente, siendo dicha información indicada por el suministrador. Los tres radionucleidos se encuentran depositados en una plancheta o fuente que debe ser medida durante 900 segundos. Una vez transcurrido ese tiempo, es asignado el canal del pico máximo de cada uno de los radionucleidos con su energía correspondiente con el fin de obtener tres valores de canales para cada una de las energías y poder calcular así los parámetros característicos de cada detector (ver Ecuación 15). Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 7:

Tabla 7. Parámetros de calibración.

<i>Detector</i>	<i>Parámetro A (keV)</i>	<i>Parámetro B (keV)</i>	<i>Parámetro C (keV)</i>
1	2792	2,5	$-1,15 \cdot 10^{-6}$
2	2745	2,54	$-1,43 \cdot 10^{-4}$
4	2703	2,68	$-2,27 \cdot 10^{-4}$
5	2937	2,18	$2,87 \cdot 10^{-5}$

3.1.2. Calibración de eficiencias.

Antes de poner a medir cualquier fuente radiactiva es imprescindible llevar a cabo una calibración de eficiencias, es decir, medir en el espectrómetro alfa la fuente triple patrón sabiendo de antemano que su actividad alfa total es $242,6 \pm 1,3$ Bq (suministrada por el CIEMAT). La eficiencia o rendimiento de detección (RD) se calcula mediante la Ecuación 16 y nos aporta

información sobre la proporción de actividad que es capaz de medir el detector. La calibración realizada se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Calibración de eficiencias.

<i>Cámara de detección</i>	<i>RD (cps/Bq)</i>	<i>incertidumbre (k=1)</i>	<i>Error Relativo (%)</i>
1	0.2586	0.0012	0.457
2	0.2629	0.0012	0.451
4	0.2689	0.0012	0.450
5	0.2650	0.0012	0.452

3.2. CÁLCULOS EXPERIMENTALES.

En la Figura 26 se observa un espectro de los isotopos de Uranio de una de las muestras analizadas, en el Anexo III se adjuntan los demás espectros para cada uno de los distintos suelos analizados en función del método de pretratamiento empleado. La adquisición y visualización del mismo se hizo mediante el programa MAESTRO de ORTEC.

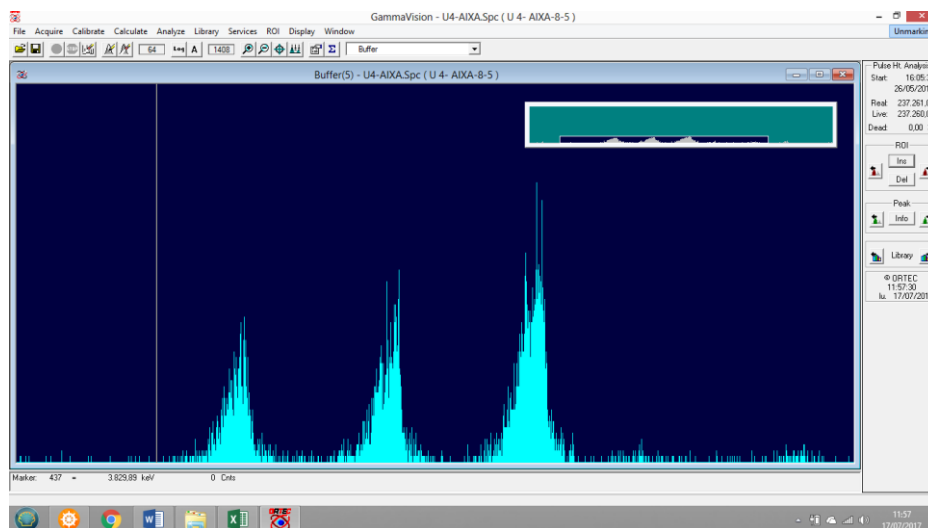


Figura 26. Ejemplo de espectro.

3.2.1. Rendimiento químico.

Como se ha explicado en capítulos anteriores para hallar el Rendimiento Químico (RQ) es indispensable el cálculo previo tanto del Rendimiento Total como el Rendimiento de Detección, los cuales se describen a continuación para el caso de la fracción de uranio.

Rendimiento total

El proceso para obtener el rendimiento total se divide en diferentes pasos que se describen a continuación:

Paso 1. Una vez obtenido el espectro de la fuente alfa se identifica en primer lugar el pico de energía correspondiente al trazador añadido del elemento de interés, en este caso el U-232 que se corresponde con una energía de emisión alfa de entre 5,32-5,27 MeV, como muestra la Figura 27.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

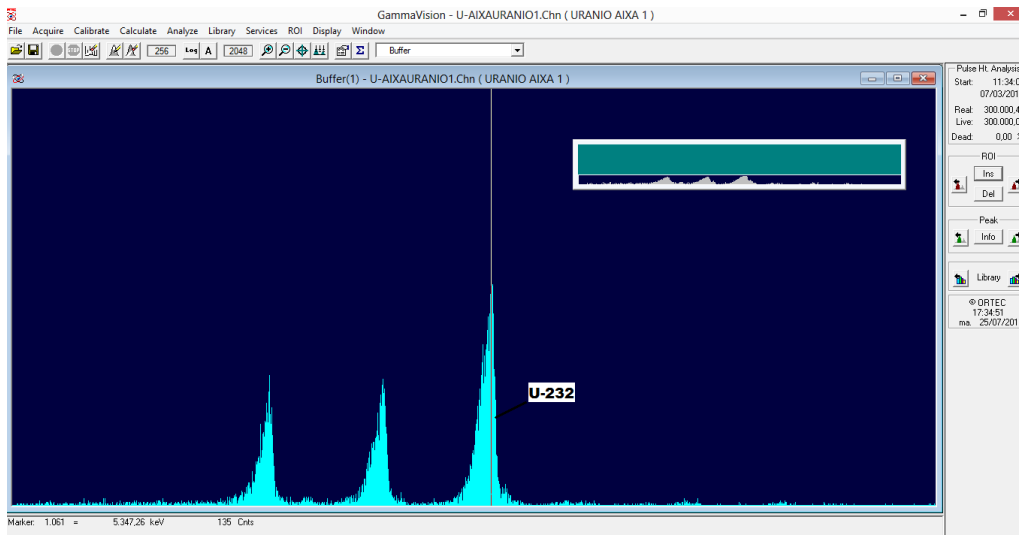


Figura 27. Identificación de isótopos por energías.

Paso 2. Sobre el espectro se marca toda el área del pico del trazador que se corresponde con la suma de la totalidad de las cuentas. Para ello se hace uso de la herramienta *ROI* en la opción *MARK* y se recorre el marcador a lo largo todo el pico, como se ve en la Figura 28.

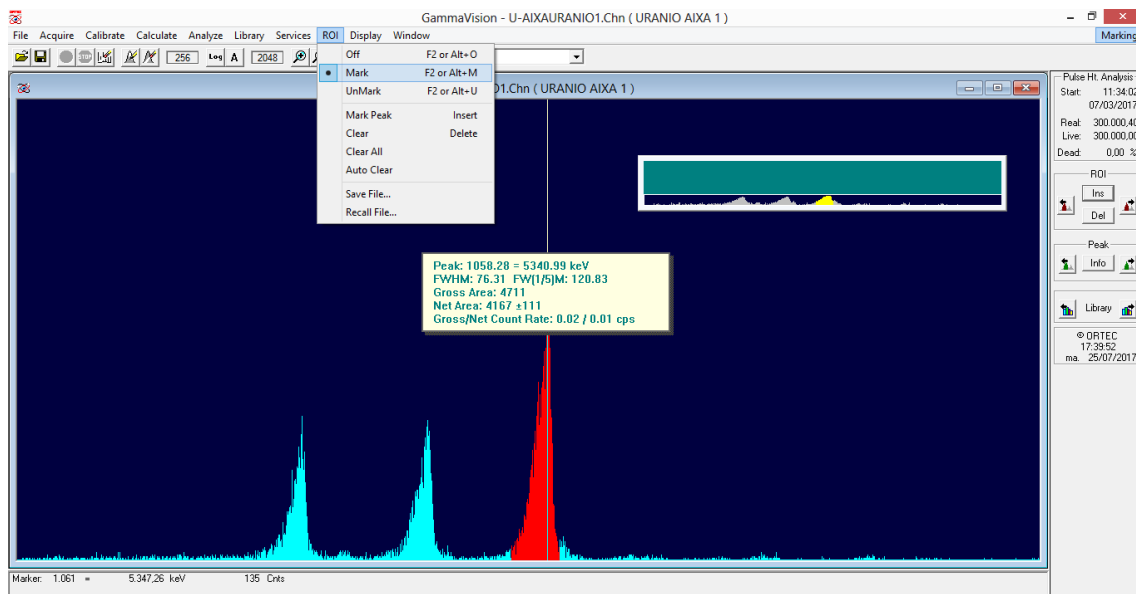


Figura 28. Opción 'Mark' y marcado del área del pico de energía.

En este ejemplo los valores que delimitan el pico son los correspondientes a los canales 1107 (5,389 MeV) y 995 (5,142 MeV).

Una vez marcada toda el área haciendo un doble click sobre el pico aparece un cuadro resumen con el valor del área y otros datos como la energía y el canal del máximo del pico, la resolución pico, etc., el cual se muestra en la Figura 29.

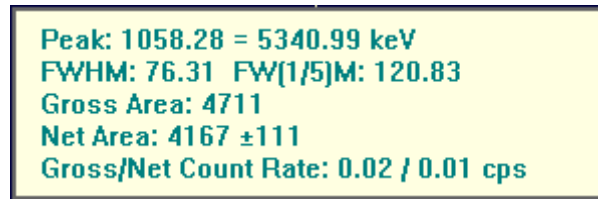


Figura 29. Identificación del área.

El *Gross Area* hace referencia al dato de interés, el área será de 4711 cuentas para este ejemplo.

Paso 3. Para calcular la tasa de conteo se debe dividir el área total del pico entre el tiempo durante el cual éste fue medido, en este caso:

$$cps = \frac{4711}{300000} = 0,0157 \text{ cuentas/s} \quad (37)$$

Paso 4. Una vez obtenido el dato, se debe realizar el mismo análisis (pasos del 1 al 3) para un espectro medido de un fondo o blanco lo más reciente posible. Se cuantifica el conteo que existe en la región del pico de trazador (entre los canales 1086 y 999).

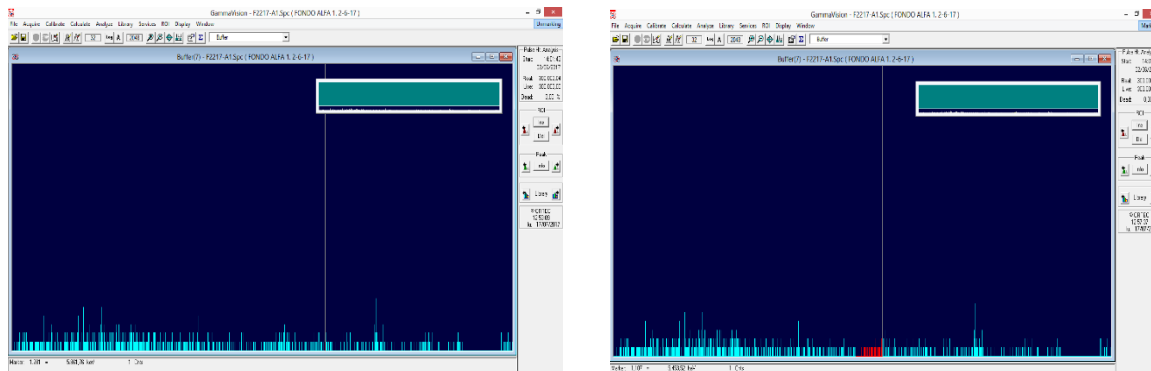


Figura 30. Medida de fondos.

Con un área de 42 cuentas para un tiempo de medida de 300000 segundos, el conteo del fondo resulta:

$$cps_F = \frac{49}{300000} = 1,633 \cdot 10^{-4} \text{ cuentas/s} \quad (38)$$

Paso 5. Por último, una vez obtenidos el conteo del trazador y del fondo, y teniendo en cuenta la actividad del trazador (1,77 Bq/mL) y su volumen añadido (200µL) se calcula el Rendimiento Total de la siguiente forma:

$$RT = \frac{cps_T - cps_F}{A_T \cdot V_T} = \frac{(0,0157 - 1,633 \cdot 10^{-4})}{1,77 \cdot 50 \cdot 10^{-3}} = 0,1756 \frac{cps}{Bq} \quad (39)$$

Rendimiento de detección

Como se comentó en apartados anteriores el rendimiento de detección se calcula a partir de la medición de una fuente triple que contiene los isótopos U-233, Pu (239/240) y Am-241. Para su respectivo espectro se realizan los mismos pasos anteriores, con la diferencia de que esta vez se toma el área de los tres picos juntos como se muestra en la Figura 31.

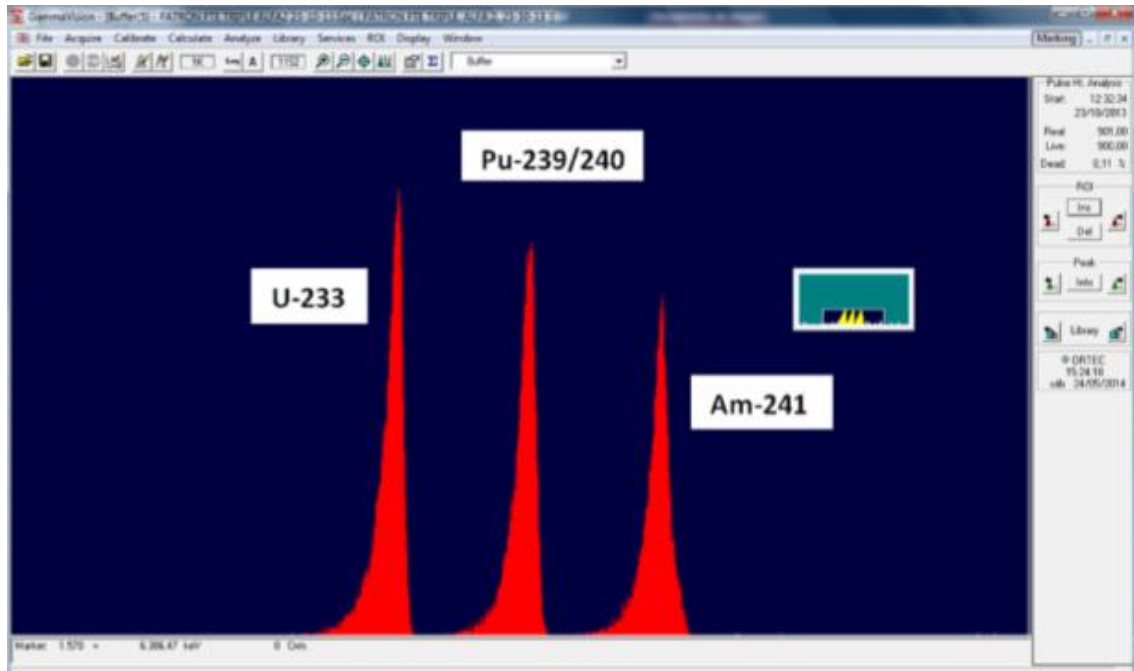


Figura 31. Espectro de los isótopos de la triple fuente.

Calculando el conteo para el fondo medido en la misma cámara (alfa 2) y descontándolo del conteo de la fuente triple es posible hallar el Rendimiento de Detección si se divide esta diferencia entre la actividad de la fuente ($242,6 \pm 1,3$ Bq). Hay que tener presente que los tiempos de medida para la fuente y el fondo son bastante distintos debido a que la fuente posee una radiactividad muy elevada. Con todo ello se obtiene:

$$RD = \frac{cps_{Fuente} - cps_{Fondo}}{A_{Fuente}} = \frac{58097/900 - 159/300000}{242,6} = 0,26 \text{ cps/Bq} \quad (40)$$

Rendimiento Químico

Una vez hallados ambos rendimientos (total y de detección) solamente hará falta hacer uso de la ecuación XIX para calcular el rendimiento químico.

$$RQ(\%) = \frac{RT}{RD} \cdot 100 = \frac{0,1756}{0,26} \cdot 100 = 67,54 \% \quad (41)$$

3.2.2. Actividad específica.

Para poder calcular la actividad específica de cada uno de los isótopos se volverá a realizar el conteo de los picos del espectro, pero esta vez se incluirán los isótopos que aparezcan además del trazador añadido. La forma de cuantificar estos picos es la misma que la explicada en el apartado anterior, pues la información que se desea obtener sigue siendo el área de cada pico que aparezca en el espectro de la Figura 32.

Los isótopos y sus respectivos conteos para el mismo ejemplo del apartado anterior se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Rango de energías de emisión para los distintos isótopos.

Isótopo de Uranio	Canal inicial	Canal final	Cuentas	Energía de emisión (MeV)
Trazador U-232	999 (5,2 MeV)	1086 (5,4 MeV)	4711	5,32-5,27
Isótopo U-238	512 (4,1 MeV)	582 (4,2 MeV)	2029	4,20-4,15
Isótopo U-234	755 (4,7 MeV)	837 (4,8 MeV)	2328	4,77-4,72
Isótopo U-235	638 (4,4 MeV)	673 (4,5 MeV)	86	4,4-4,37

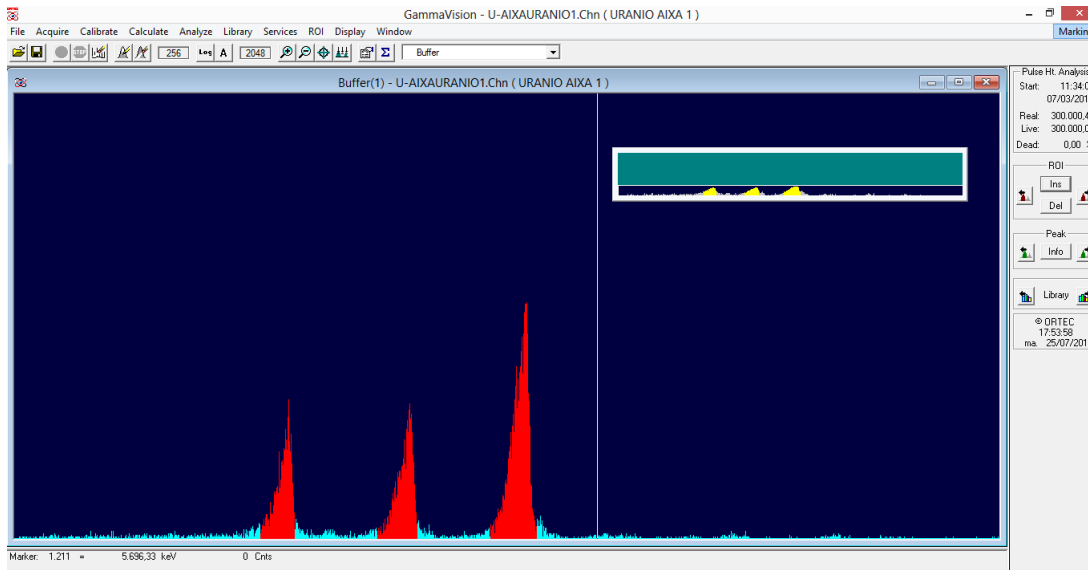


Figura 32. Área de cada pico correspondiente a la fuente radiactiva.

La tasa de contaje se calcula también con la Ecuación 37, y a dichos datos se le resta el contaje de cada isótopo para así hallar el del fondo, se muestra en la Tabla 10 para un tiempo total de 300000 segundos.

Tabla 10. Contaje para un tiempo de 300000 segundos.

Isótopo de Uranio	Cps	Cuentas fondo	Cps fondo
Trazador U-232	0,0157	49	$1,633 \cdot 10^{-4}$
Isótopo U-238	$6,76 \cdot 10^{-3}$	8	$2,667 \cdot 10^{-5}$
Isótopo U-234	$7,76 \cdot 10^{-3}$	21	$7 \cdot 10^{-5}$
Isótopo U-235	$2,87 \cdot 10^{-4}$	11	$3,67 \cdot 10^{-5}$

Finalmente, la actividad de cada isótopo es calculada mediante la Ecuación 17 en la que se divide la diferencia entre la tasa de contaje del pico del isótopo y la tasa de contaje del fondo en la misma zona entre el rendimiento total (hallado en el apartado 3.2.1. para este mismo ejemplo) y la cantidad de muestra añadida.

De donde se obtiene los resultados expuestos en la Tabla 11:

Tabla 11. Ejemplo para una muestra sólida de 5gr.

<i>Isótopo de Uranio</i>	<i>Actividad específica (Bq/kg)</i>
<i>Isótopo U-238</i>	7,669
<i>Isótopo U-234</i>	8,759
<i>Isótopo U-235</i>	0,285

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS.

Se han analizado 3 muestras sólidas diferentes. Se trata de dos suelos (S1 y S3) y un sedimento (S2). Dichas muestras se han analizado llevando a cabo diferentes métodos de pretratamiento. En primer lugar, se han analizado por triplicado las muestras aplicando el método de digestión en vaso abierto empleando una mezcla de ácidos. Por otro lado, se han aplicado los dos métodos de fusión puestos a punto durante el desarrollo del trabajo. Se han analizado las muestras de suelos aplicando la “fusión con boratos” y la “fusión con hidróxido sódico” por duplicado en la mayoría de casos, una vez establecidas las condiciones finales de cada método. En las tablas 12, 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos de la actividad específica y el límite de detección para cada uno de los isótopos de interés de uranio (U-238, U-234 y U-235) de cada una de las muestras en función del procedimiento seguido. Además, se obtiene el rendimiento químico a partir de la cantidad de trazador añadida (U-232). Y, por último, se ha llevado a cabo el cálculo del ratio entre el U-234 y U-238 para comprobar si se encuentran realmente en un equilibrio secular, ya que de ser así el ratio sería la unidad. Por otro lado, se ha calculado el rendimiento químico de plutonio para cada una de las muestras a partir de su trazador (Pu-242). No se ha calculado la actividad de plutonio porque sus isótopos no suelen aparecer en muestras ambientales no contaminadas. Los resultados aparecen expuestos en las Tablas 12, 13, 14 y 15 para cada uno de los procedimientos considerados, obtenidas con la ayuda de los cálculos realizados que se muestran en el Anexo IV.

Tabla 12. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por digestión en vaso abierto. Incertidumbres calculadas para k=2.

Digestión vaso abierto

			U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
	Masa(g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)	A ± u Bq/kg	LD(Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)		
Suelo S1	U-1	5	90,79 ± 7,08	6,24 ± 0,66	0,12	7,08 ± 0,74	0,1	0,21 ± 0,06	0,05	1,13
	U-2	5	77,88 ± 6,14	6,31 ± 0,67	0,05	7,26 ± 0,76	0,08	0,11 ± 0,04	0,03	1,15
	U-3	5	94,45 ± 7,35	6,54 ± 0,68	0,04	7,09 ± 0,73	0,06	0,14 ± 0,04	0,02	1,08
	Media			6,36 ± 0,67		7,14 ± 0,74		0,15 ± 0,05		1,12

			U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
	Masa(g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)	A ± u Bq/kg	LD(Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)		
Sedimento S2	U-4	5	38,65 ± 3,40	6,68 ± 0,84	0,13	8,48 ± 1,03	0,2	0,19 ± 0,09	0,08	1,27
	U-5	5	9,15 ± 1,07	6,98 ± 1,45	1,23	8,22 ± 1,55	1,04	0,56 ± 0,37	0,51	1,18
	U-6	5	72,33 ± 5,74	6,74 ± 0,72	0,06	8,27 ± 0,87	0,08	0,21 ± 0,06	0,03	1,23
	Media			6,8 ± 1,00		8,32 ± 1,15		0,32 ± 0,17		1,23

			U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
	Masa (g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)	A ± u Bq/kg	LD(Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD(Bq/kg)		
Suelo S3	U-7	5	98,43 ± 7,99	2,74 ± 0,36	0,20	2,63 ± 0,35	0,17	0,11 ± 0,05	0,08	0,96
	U-8	5	84,52 ± 6,97	2,89 ± 0,38	0,08	2,68 ± 0,36	0,13	0,07 ± 0,04	0,05	0,93
	U-9	5	91,96 ± 7,43	2,88 ± 0,37	0,19	2,67 ± 0,35	0,16	0,07 ± 0,05	0,08	0,93
	Media			2,84 ± 0,37		2,66 ± 0,35		0,08 ± 0,05		0,94

Tabla 13. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por fusión con boratos. Incertidumbres calculadas para k=2.

Fusión Boratos

Suelo	Masa (g)	RQ (%) ± u	U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
			A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)		
S1	U-1	5	29,73 ± 3,06	18,89 ± 2,51	0,14	18,61 ± 2,47	0,14	0,46 ± 0,20	0,14	0,99

Sedimento	Masa (g)	RQ (%) ± u	U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
			A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)		
S2	U-1	5	49,95 ± 4,11	20,09 ± 2,10	0,23	20,19 ± 2,10	0,19	1,02 ± 0,18	0,09	1,00
	U-2	5	70,18 ± 5,69	20,40 ± 2,09	0,07	20,62 ± 2,11	0,17	0,69 ± 0,13	0,04	1,01

Suelo	Masa (g)	RQ (%) ± u	U-238		U-234		U-235		Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
			A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)		
S3	U-1	5	56,26 ± 4,68	27,54 ± 2,86	0,25	26,40 ± 2,75	0,14	0,84 ± 0,17	0,10	0,96

Tabla 14. Rendimiento químico, actividad y límite de detección para los isótopos de uranio en las muestras de suelo analizadas por fusión con hidróxido sódico. Incertidumbres calculadas para k=2.

Fusión Hidróxido Sódico

			U-238		U-234		U-235			
	Masa (g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
Suelo S1	U-1	1	62,15 ± 5,05	20,52 ± 2,16	0,36	18,53 ± 2,03	0,84	0,83 ± 0,30	0,21	0,90
	U-2	1	56,49 ± 4,65	20,35 ± 2,16	0,36	19,04 ± 2,09	0,85	0,81 ± 0,29	0,21	0,94
			U-238		U-234		U-235			
	Masa (g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
Sedimento S2	U-1	1	67,98 ± 5,81	15,71 ± 2,03	1,43	17,79 ± 2,16	0,78	0,49 ± 0,32	0,59	1,13
	U-2	1	62,27 ± 5,39	20,94 ± 2,53	0,59	20,84 ± 2,57	1,38	1,16 ± 0,44	0,35	1,00
			U-238		U-234		U-235			
	Masa (g)	RQ (%) ± u	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A ± u (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	Ratio U ²³⁴ /U ²³⁸	
Suelo S3	U-1	1	61,19 ± 4,98	18,11 ± 2,04	1,03	16,04 ± 1,81	0,57	1,44 ± 0,44	0,43	0,89
	U-2	1	58,75 ± 4,82	19,52 ± 2,20	1,10	20,04 ± 2,18	0,61	1,07 ± 0,40	0,46	1,03

Tabla 15. Rendimiento químico para el plutonio en las muestras de suelo analizadas por digestión ácida, fusión con boratos y fusión con hidróxido sódico. Incertidumbres calculadas para k=2.

Digestión ácida

		masa (g)	RQ (%) ± u
Suelo S1	Pu-1	5	98,98 ± 5,48
	Pu-2	5	86,63 ± 5,09
	Pu-3	5	91,74 ± 5,23
Sedimento S2	Pu-4	5	82,70 ± 5,46
	Pu-5	5	49,34 ± 4,11
	Pu-6	5	72,08 ± 6,51
Suelo S3	Pu-7	5	75,21 ± 5,96
	Pu-8	5	85,78 ± 5,65
	Pu-9	5	87,95 ± 8,78

Fusión Boratos

Suelo		masa (g)	RQ (%) ± u
S1	Pu-1	5	21,67 ± 2,40
Sedimento S2	Pu-1	5	64,54 ± 4,44
	Pu-2	5	69,58 ± 4,46
Suelo S3	Pu-1	5	63,87 ± 4,41

Fusión Hidróxido Sódico

Suelo		masa (g)	RQ (%) ± u
S1	Pu-1	1	26,65 ± 2,85
	Pu-2	1	27,09 ± 2,85
Sedimento S2	Pu-1	1	34,57 ± 3,11
	Pu-2	1	26,72 ± 2,90
Suelo S3	Pu-1	1	84,17 ± 5,06
	Pu-2	1	66,34 ± 4,91

Analizando los datos mostrados en las tablas 12, 13, 14 y 15 se obtienen las siguientes conclusiones:

Digestión con vaso abierto

Mediante el método de pretratamiento por digestión obtenemos un rendimiento químico medio muy elevado del $89,67 \pm 7,16$ (%) para la cuantificación de uranio, sin tener en cuenta los valores del sedimento (S2) debido a su desviación en comparación con los demás suelos. La actividad, sin embargo, resulta algo baja para los isótopos del uranio. En el suelo 1 y en el sedimento (S2), para el U-238 obtenemos valores entorno a los 6,36 y 6,8 (Bq/kg) y el isótopo U-234 muestra valores de actividad más altos entorno a los 7,14 y 8,32 (Bq/kg) respectivamente. El suelo 3 (S3) ofrece una actividad bastante menor en comparación con las muestras anteriores, siendo 2,84 y 2,66 (Bq/kg) la actividad media correspondiente a los isótopos U-238 y U-234. Por otro lado, el isótopo U-235 presenta valores muy pequeños en las tres muestras, y muy cercanos al límite de detección, siendo la incertidumbre de la actividad elevada, por lo que se disminuye la fiabilidad de su cuantificación.

De la Tabla 15 se obtiene el rendimiento químico medio para la valoración del plutonio, siendo éste del $85,14 \pm 6,02$ (%). Se trata de un rendimiento elevado, por lo que se puede concluir que es un buen procedimiento para la cuantificación de los isótopos de plutonio.

A pesar de presentar un rendimiento químico muy elevado en ambos casos (uranio y plutonio), se observa una baja actividad obtenida para los isótopos de uranio en comparación con la obtenida con los métodos de fusión, lo que indica que sólo se ha extraído una pequeña parte del contenido total en uranio de la muestra, es decir, sólo la parte que es soluble en los ácidos y reactivos empleados. Parece pues evidente la existencia de una extracción deficiente de los radionucleidos presentes en dichas matrices sólidas.

Fusión con boratos

En la Tabla 13 se puede observar que se ha obtenido un buen rendimiento químico para la separación de uranio con el método de fusión con boratos. Los valores se sitúan entre 49,95 - 70,18 %, a excepción de la muestra S1 (29,73%), en la que se produjeron pérdidas durante la manipulación de la muestra.

La actividad detectada en (Bq/kg) se sitúa en torno a los 20 Bq/kg para los isótopos U-234 y U-238, con un valor más cercano al promedio de U en suelos. Además, dicho valor está muy alejado del límite de detección, por lo que es más fiable la cuantificación de dicha actividad. Para el isótopo U-235 por el contrario se da una actividad muy inferior: 0,46 Bq/kg en el suelo 1, 0,855 Bq/kg en el sedimento (S2) y 0,85 Bq/kg el suelo 3, esto se debe al bajo porcentaje del isótopo que se encuentra en los suelos.

Es muy favorable también el ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (entre 0,96 y 1,01) obtenido entre isótopos pues se confirma la existencia del equilibrio secular entre ellos. Para muestras de suelo el ratio suele ser en torno a 1.

Respecto al rendimiento químico del plutonio, se observa una gran diferencia de valores entre el S1 y los demás como sucedió con el uranio. Descartando este dato, se obtiene una media de rendimiento del $66,00 \pm 4,44$ (%), que permite una buena cuantificación de los isótopos del plutonio.

Fusión con hidróxido sódico

Este procedimiento de fusión con hidróxido sódico como fundente ha resultado ser también exitoso en la cuantificación de la actividad de isótopos radiactivos, pues dicha actividad toma valores medios muy altos y deseables en todas las muestras para los isótopos U-238 y U-234: $20,44 \pm 2,16$ Bq/kg y $18,78 \pm 2,06$ Bq/kg para el suelo 1; $18,33 \pm 2,28$ Bq/kg y $19,32 \pm 2,36$ Bq/kg para el sedimento 2; y por último, $18,81 \pm 2,12$ Bq/kg y $18,04 \pm 1,99$ Bq/kg para el suelo 3. La actividad del isótopo U-235 sigue siendo pequeña y próxima límite de detección, ver Tabla 14.

Además, el rendimiento químico para esta fusión es más mayor y por tanto más reproducible que en la anterior, estando comprendido entre un rango de valores de 56,49-67,98%, lo que le da mayor robustez al procedimiento. Por último, se observa que el ratio entre los isótopos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ está también muy próximo a la unidad en la mayoría de ensayos, por lo que se confirma el equilibrio secular entre ambos.

En lo referente a la cuantificación de los isótopos del plutonio, la Tabla 15 muestra un rendimiento químico medio muy dispar entre las distintas muestras medidas del orden de $26,87 \pm 2,85$ (%) en el suelo 1, $30,65 \pm 3,01$ (%) en el sedimento 2 y de un $75,24 \pm 4,99$ (%) en el suelo 3. Valores inferiores a los obtenidos en la fusión con boratos pero también considerables.

Cabe destacar como ambos procedimientos de fusión indican la presencia de isótopos de U-234 y U-238 en los suelos estudiados, con actividades muy superiores a los límites de detección. El U-235 presenta por otro lado, valores de actividad muy pequeños en el suelo, del orden del valor del LD.

Espectrometría gamma

Como se explicó en apartados anteriores, la espectrometría gamma se realizó como medio de comparación con los métodos de pretratamiento que se desarrollaron en el laboratorio. Se midió una muestra de cada tipo (suelos S1 y S3, y un sedimento, S2) obteniendo un espectro como el que se muestra en la Figura 33.

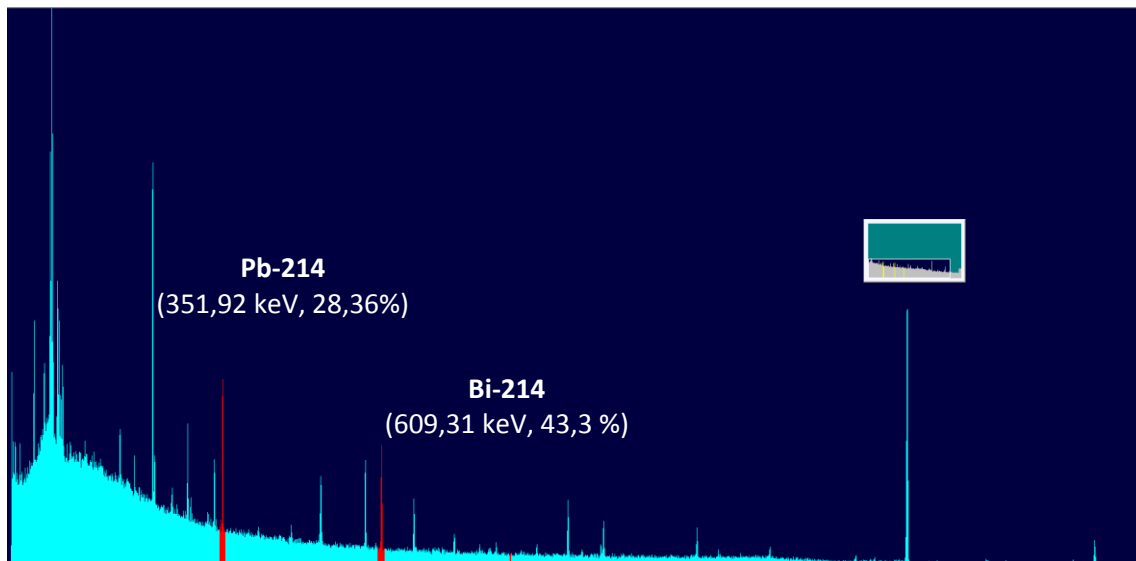


Figura 33. Espectrometría gamma.

De la figura 33 se hallan las energías gamma de los isótopos de la cadena del U-238. Aparecen marcados los hijos que se emplean para llevar a cabo el posterior cálculo de uranio, siendo éstas: Bi-214 (609,31 keV, 43,3 %) y Pb-214 (351,92 keV, 28,36%).

Esta técnica de medida ofrece una mayor resolución al representar picos de energías más finos, permitiendo de este modo una mejor identificación y cuantificación de los isótopos sin necesidad de separarlos químicamente con anterioridad. Los resultados obtenidos tras la medición se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16. Actividades obtenidas por espectrometría gamma.

$A \pm u (k=2)$ Bq/kg	S1	S2	S3
Pb-214	17,84 ± 2,09	21,24 ± 2,12	19,22 ± 1,84
Bi-214	15,60 ± 1,61	19,80 ± 1,46	16,49 ± 1,40
Media	16,72 ± 1,85	20,52 ± 1,79	17,86 ± 1,62

Al establecerse el equilibrio secular entre todos los isótopos de la cadena de desintegración del U-238, la actividad media de los isótopos hijos Bi-214 y Pb-214 será la misma que la del resto de emisores de la cadena, como son el U-238 y el U-234. Por lo cual, se puede inferir que la media obtenida en la Tabla 17 se corresponde con el valor medio de actividad de dichos isótopos U-234 y U-238. Se aprecian unos valores más próximos a los obtenidos mediante técnicas de fusión (con boratos y/o NaOH) que los resultantes de la digestión en vaso abierto. Por lo que quedarían validadas las técnicas de fusión para la determinación de uranio en suelos y sedimentos. Sin embargo, tal y como ya se comentó se ha puesto de manifiesto que la digestión en vaso abierto es insuficiente para la extracción total del uranio.

3.4. ANÁLISIS DE TIEMPOS DE DETERMINACIÓN.

En el esquema de la Figura 34 se representa un resumen de las partes del procedimiento radioquímico con el tiempo necesario para llevar a cabo cada una de las etapas. En cuanto al pretratamiento, se aprecia una diferencia notable en el tiempo que requiere la digestión en vaso abierto y el tiempo que requieren los métodos de pretratamiento por fusión. La digestión ácida constituye el método más lento, pues implicó un tiempo mínimo de ocho horas de trabajo para desarrollar por completo el proceso de pretratamiento solamente. Por otro lado, la técnica de fusión reduce bastante el tiempo de operación, siendo de unas tres horas aproximadamente para la fusión con hidróxido sódico y de cinco con boratos. En casos de emergencia o en los que el tiempo sea una prioridad, se optará sin duda por el pretratamiento por fusión por sus buenos resultados obtenidos y sus tiempos mucho más reducidos. Por otro lado, el resto de las etapas del procedimiento (separación, preparación de la fuente y medida) son comunes para todos los procedimientos, pero también son rápidas para poder dar una respuesta en caso de una situación de emergencia. El tiempo de medida se ajusta en función de la actividad de la muestra.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

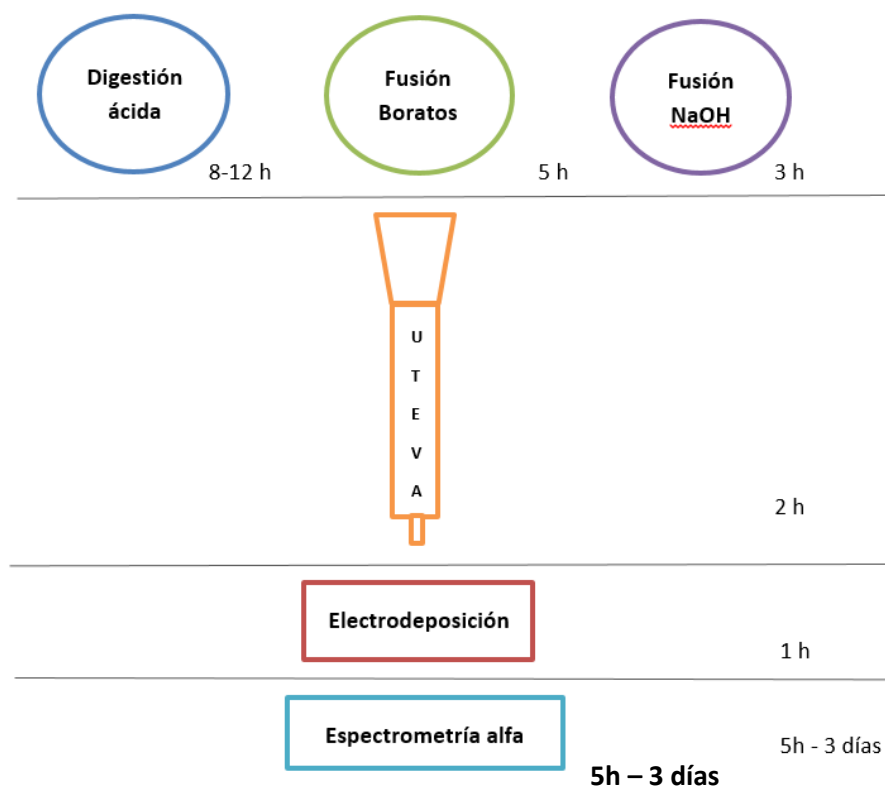


Figura 34. Esquema de tiempos por etapas del procedimiento radioquímico completo.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Final de Grado se ha estudiado el desarrollo de un procedimiento de pretratamiento por fusión adecuado para muestras sólidas de suelos, mediante el estudio de dos métodos distintos y con la finalidad de realizar una correcta cuantificación del contenido radiactivo (isótopos de uranio y plutonio) en dichas muestras. Se llevaron a cabo en el laboratorio la fusión con boratos y la fusión con hidróxido sódico, además de las técnicas de digestión en recipiente abierto y la medida directa por espectrometría gamma. Éstas últimas se emplearon para la comparación con los nuevos métodos desarrollados experimentalmente.

Se han cuantificado los parámetros determinantes para verificar la validez de dichos métodos como la actividad específica de los isótopos de interés, así como del rendimiento químico obtenido en el proceso de fusión para los isótopos de uranio y plutonio.

Con los resultados obtenidos, se puede concluir que el presente estudio del pretratamiento de muestras por fusión es válido y fiable, puesto que en ambas fusiones se obtuvo una actividad de los isótopos medidos mucho mayor a la obtenida por digestión, y muy próxima a los valores medios que suelen darse normalmente en los suelos. Además, el rendimiento químico obtenido fue elevado en la mayoría de los casos. Así como, el ratio entre isótopos de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (muy cercano a la unidad) que confirman el equilibrio secular entre los isótopos de la misma cadena de desintegración.

Ambas fusiones resultaron ser procedimientos más rápidos y eficaces, con tiempos de trabajo mucho menores que el procedimiento por digestión, siendo ideales para casos y situaciones de emergencia en los cuales conocer la actividad de una determinada muestra sólida contaminada radiactivamente sea de máxima urgencia.

Por todo ello, se finaliza el proyecto de *Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en un pretratamiento por fusión* de una manera muy satisfactoria, puesto que se demuestra que tanto el método de pretratamiento por fusión de boratos, como el de hidróxido sódico, son técnicas perfectamente válidas en la cuantificación de isótopos radiactivos en muestras sólidas, y pueden aplicarse con total seguridad en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UPV para sus trabajos diarios.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

Documentación:

Ródenas Diago, J., *“Introducción a la ingeniería de la contaminación radiactiva”*, Valencia, 2003.

UNSCEAR, *“Sources and Effects of Ionizing Radiation”*, United Nations, New York, 2017.

Sánchez Ron, J. M., *“Descubrimientos innovación y tecnología de los siglos XX y XXI”*, 2010.

Sill, C.W. and Sill, D.S., *“Sample Dissolution” Radioactivity and Radiochemistry*”, 1995.

Schilt, A., *“Perchloric Acids and Perchlorates”*, Ohio, 1979.

Bock, R., *“A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry”*, London, 1979.

Lautenschlager, W., *“Microwave Digestion in a Closed-Vessel, High-Pressure System”*, 1989.

Kingston, H.M., and Jassie, L.B., *“Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice”*, Washington DC, 1988.

Fisher, S. and Kunin, R. *“Use of Ion Exchange Resins for Determination of Uranium in Ores and Solutions”*, Anal. Chem., 1957.

U.S. Environmental Protection Agency, *“Rapid Method for Sodium Carbonate Fusion of Soil and Soil-Related Matrices Prior to Strontium-90 Analyses for Environmental Remediation Following Radiological Incidents”*, 2012.

Croudace I., Warwick P., Taylor R., Dee S., *“Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography”*, Analytica Chimica Acta, 1998.

U.S. Environmental Protection Agency, *“Rapid Method for Sodium Hydroxide / Sodium Peroxide Fusion of Radioisotope Thermoelectric Generator Materials in Water and Air Filter Matrices Prior to Plutonium Analyses for Environmental Remediation Following Radiological Incidents”*, 2014.

Taylor, R.N., Croudace, I.W., Warwick, P.E., Dee, S.J. *“Precise and rapid determination of ²³⁸U/²³⁵U and uranium concentration in soil samples using thermal ionisation mass spectrometry”*, Chem. Geol. Volume 144, 2016.

Samchuck, A. I., Pilipenko, A. T. *“Analytical chemistry of minerals”*, 1987.

Morales Güeto, Juan. *“Tecnología de los materiales cerámicos”*, 2005.

Twyman, R. M., *“Sample dissolution for elemental analysis”*, United Kingdom, 2005.

Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler. *“Fundamentos de química analítica”*, 1996.

Valcárcel Cases, M., Gómez Hens, A., *“Técnicas analíticas de separación”*, 1988.

Roman, A., *“Characterization and Optimization of Extraction Chromatography Resins for Rapid Separations for Safeguard and Nuclear Forensics Purposes”*, USA, 2014.

Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R., Dee, S., *“Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography”*, Analytica Chimica Acta 371, 1998.

Vajda, N., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., Kim, C. K., Bene, B., Macsik, Z., *“Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by Alpha spectrometry”*, 2009.

Jurecic, S., Benedik, L., Planinsek, P., Necemer, M., *“Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soils samples by various techniques”*, 2014.

Maxwell, S.L., Culligan, B., Hutchison, J.B., Utsey, R.C., Sudowe, R., McAlister, D.R., *“Rapid method to determine actinides and $^{89/90}\text{Sr}$ in limestone and marble samples”*, 2016.

Smith, L.L., Markun, F., and TenKate, T. 1992. *“Comparison of Acid Leachate and Fusion Methods to Determine Plutonium and Americium in Environmental Samples”*, Argonne National Laboratory.

PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN AL PRESUPUESTO

El presupuesto de este trabajo es una valoración económica de todos los costes asociados al proyecto completo, es decir, la inversión que será requerida para llevar a cabo su ejecución. Al tratarse de un trabajo de investigación de laboratorio será necesario medir cada una de las partes o unidades de obra implicadas, así como su precio por unidad y por ensayo, para poder obtener el coste total del proyecto.

2. PRESUPUESTOS PARCIALES

Este es un presupuesto dedicado concretamente para un laboratorio de investigación como el *Servicio de Radiaciones* de la UPV, por lo que las partes incluidas y sus respectivos costes para la elaboración del presupuesto total del proyecto se reflejan en los siguientes presupuestos parciales:

2.1. Mano de obra o personal contratado.

El desarrollo de todo el procedimiento de separación radioquímica de elementos radiactivos en muestras sólidas requiere personal cualificado que posea experiencia en el trabajo de laboratorio, por lo que para realizar la parte experimental será óptimo contratar a un Técnico de laboratorio. Una vez realizados los ensayos, un Técnico supervisor será la persona más adecuada para realizar un correcto procesamiento de datos que desarrolle los cálculos pertinentes para poder analizar apropiadamente los resultados y la información que éstos ofrecen.

Teniendo en cuenta que la totalidad del proyecto se llevó a cabo en cuatro meses completos de laboratorio y aproximadamente diez días para el análisis de datos, con una media jornada (4h/día) se obtiene el siguiente coste de personal:

Tabla 17. Coste de mano de obra o del personal contratado.

DESCRIPCIÓN	UD	MEDICIÓN	PRECIO (€/H)	COSTE (€)
TÉCNICO DE LABORATORIO	h	320	14,82	4742,4
TÉCNICO SUPERVISOR ESPECIALISTA	h	40	16,99	679,6
			TOTAL	5422

2.2. Equipamiento.

Todos los equipos principales empleados en la realización del ensayo tanto de medida como los auxiliares se contemplan en el siguiente presupuesto (tabla 18). Para asignar el coste de todo el equipamiento se ha de considerar el tiempo de amortización, es decir, debe valorarse el

consumo o desgaste de los equipos con su uso de forma económica. La amortización o tiempo de vida útil se calcula de la siguiente forma:

$$A = \frac{C \cdot t \cdot n}{T}$$

En donde,

C, es el coste del equipo (€).

t, el tiempo que se ha usado el equipo en el proyecto (años).

n, el nivel de uso dado a dicho equipo.

T, el periodo de vida útil del equipo.

Tabla 18. Coste unitario y nivel de uso del equipo.

	COSTE UNITARIO (€/UD)	NIVEL DE USO (%)	TIEMPO ÚTIL DE VIDA (AÑOS)
PLACA CALEFACTORA MULTIPLAZA	952	33,33	6
ESPECTÓMETRO ALFA	3183	50	6
DETECTOR ALFA BR-SNA-450-100	1200	100	6
BÚFER MULTICANAL 919E ETHERNIM	10500	25	6
BOMBA DE VACÍO PFEIFFER DUO 1,5A	650	25	6
VACUUM MANIFOLD A-576	2452	25	6
ORDENADOR PERSONAL	1000	25	4
FUENTE DE ALIMENTACIÓN EP-603	85	100	6
MUFLA PEQUEÑA HASTA 1100°C	1606,64	100	8
CÁMARA DE VACÍO COLUMNAS	800	33,33	10

Tabla 19. Coste del equipo utilizado en el proyecto.

DESCRIPCIÓN	UD	MEDICIÓN	PRECIO (€/AÑO)	COSTE (€)
PLACA CALEFACTORA MULTIPLAZA	año	0,0365	158,67	1,93
ESPECTÓMETRO ALFA	año	0,2137	530,50	56,68
DETECTOR ALFA BR-SNA-450-100	año	0,2137	200,00	42,74
BÚFER MULTICANAL 919E ETHERNIM	año	0,2137	1750,00	93,74
BOMBA DE VACÍO PFEIFFER DUO 1,5A	año	0,0178	108,33	0,48
VACUUM MANIFOLD A-576	año	0,2137	408,67	21,83
ORDENADOR PERSONAL	año	0,0365	250,00	2,28
FUENTE DE ALIMENTACIÓN EP-603	año	0,0291	14,17	0,41
MUFLA PEQUEÑA HASTA 1100°C	año	0,0137	200,83	2,75
CÁMARA DE VACÍO COLUMNAS	año	0,0365	80,00	0,97
			TOTAL	223,58

2.3. Instrumentación y material fungible.

Dentro de este presupuesto se realiza una división entre los reactivos necesarios para el procedimiento y el material de laboratorio que fue necesario para desarrollar por completo el proyecto. Gran parte de esta instrumentación puede ser reutilizada varias veces, por lo que con una primera inversión se tiene suficiente para mucho tiempo, en ocasiones años. Sin embargo, el material fungible como los reactivos o determinado material de medición y filtración son consumidos en cada uso o ensayo.

Tabla 20. Coste del material de laboratorio utilizado.

DESCRIPCIÓN	UD	MEDICIÓN	PRECIO (€/UD)	COSTE (€)
FILTROS DE MICROFIBRA DE VIDRIO (1,2MM)	ud	26	0,22	5,59
MATRAZ KITASATO 500ML	ud	1	5,50	5,50
EMBUDO BÜCHNER DE PORCELANA	ud	1	10,96	10,96
JUNTA GOMA GUKOPARA	ud	1	0,93	0,93
MATRAZ DE FILTRACIÓN ESMERILADO	ud	1	39,58	39,58
PORTAFILTROS MEMBRANAS DE 47MM	ud	1	61,92	61,92
RESINA	ud	9	14,20	127,80
PLANCHETA ACERO INOXIDABLE	ud	1	0,60	0,60
MICROPIPETA DE VOLUMEN 100-1000ML	ud	1	75,05	75,05
MICROPIPETA DE VOLUMEN 20-200ML	ud	1	75,05	75,05
PROBETA GRADUADA 100ML	ud	1	4,20	4,20
VASO DE PRECIPITADOS 100ML	ud	6	0,66	3,95
VASO DE PRECIPITADOS 250ML	ud	6	0,75	4,48
TUBO DE ENSAYO DE VIDRIO	ud	10	0,74	7,41
TIRAS INDICADORAS DE PH CAJA	ud	52	0,03	1,51
			TOTAL	424,53

Tabla 21. Coste de los trazadores radiactivos empleados.

DESCRIPCIÓN	UD	MEDICIÓN	PRECIO (€/ML)	COSTE (€)
PU-242	mL	5,2	1,991	10,352
U-232	mL	1,3	0,158	0,205
			TOTAL	10,56

Tabla 22. Coste de los reactivos químicos empleados.

DESCRIPCIÓN	UD	MEDICIÓN	PRECIO (€/UD)	COSTE (€)
METABORATO DE LITIO, $LiBO_2$	ud	1	49,50	49,50
TETRABORATO DE LITIO, $Li_2B_4O_7$	ud	1	52,00	52,00
YODURO DE SODIO, NaI	ud	1	28,96	28,96
POLIETILENGLICOL, $C_{2N}H_{4N+2}O_{N+1}$	ud	1	48,00	48,00
PERÓXIDO HIDRÓGENO 35%, H_2O_2	ud	1	14,68	14,68
ÁCIDO NÍTRICO 65%, HNO_3	ud	2	27,93	55,86
PORTADOR DE HIERRO, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	ud	2	14,07	28,14
HIDRÓXIDO AMONIO 25%, NH_4OH	ud	2	14,77	29,54
HIDRÓXIDO SÓDICO, $NaOH$	ud	1	8,86	8,86
LANTANO, La	ud	1	21,00	21,00
ÁCIDO FOSFÓRICO 85%, H_3PO_4	ud	1	24,18	24,18
TRICLORURO DE TITANIO, $TiCl_3$	ud	1	55,97	55,97
ÁCIDO FLUORHÍDRICO 48%, HF	ud	1	27,90	27,90
NITRITO DE SODIO, $NaNO_2$	ud	1	18,75	18,75
ÁCIDO CLORHÍDRICO 37-38%, HCl	ud	2	25,40	50,80
RONGALITE	ud	1	12,23	12,23
ÁCIDO OXÁLICO	ud	1	17,24	17,24
SULFATO DE SODIO, Na_2SO_4	ud	1	7,81	7,81
ÁCIDO SULFÚRICO 95-98%, H_2SO_4	ud	1	6,36	6,36
INDICADOR THYMOL BLUE (1%)	ud	1	9,01	9,01
			TOTAL	566,79

3. PRESUPUESTO TOTAL

Por último, se realiza el presupuesto total que consta de los siguientes presupuestos:

3.1. Presupuesto Total de Ejecución Material

Tabla 23. Presupuesto Total de Ejecución Material.

DESCRIPCIÓN	IMPORTE (€)
MANO DE OBRA	5422
EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN	1225,46
TOTAL	6647,46

3.2. Presupuesto de Ejecución por Contrata

Tabla 24. Presupuesto de Ejecución por Contrata.

DESCRIPCIÓN	IMPORTE (€)
PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN MATERIAL	6647,46
GASTOS GENERALES (13%)	864,17
TOTAL	7511,63

3.3. Presupuesto Base Licitación

Tabla 25. Presupuesto Base Licitación.

DESCRIPCIÓN	IMPORTE (€)
PRESUPUESTO EJECUCIÓN POR CONTRATA	7511,63
I.V.A. (21%)	1577,44
TOTAL	9089,07

ANEXOS

ANEXO I. CADENA DE DESINTEGRACIÓN DEL TORIO.

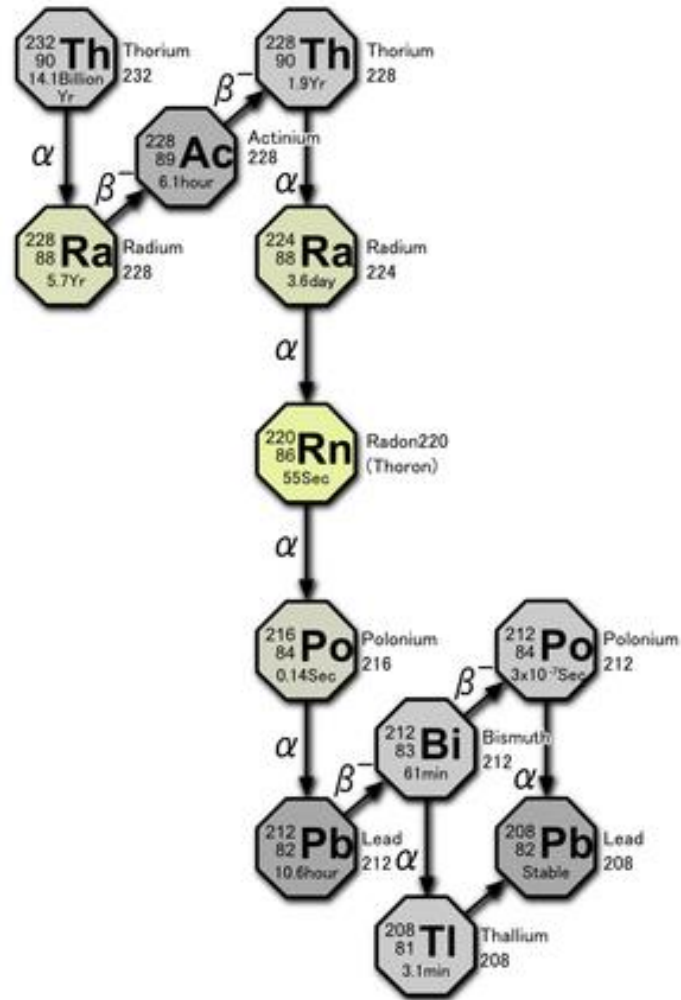








Figura 35. Cadena de desintegración del Torio encabezado por Th-232.



ANEXO II. PELIGROSIDAD Y RIESGO DE LOS REACTIVOS QUÍMICOS.

Tabla 26. Fichas de seguridad para los reactivos empleados en el proyecto.



COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
<p>Ácido nítrico 65%</p>		<p>P280. Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección.</p> <p>P301 + P330 + P331. CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.</p> <p>P305 + P351 + P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos.</p> <p>P309 + P310. CASO DE EXPOSICIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p>	<p>H290. Puede ser corrosivo para los metales.</p> <p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p>
<p>Ácido clorhídrico 37-38%</p>		<p>P390. Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.</p> <p>P406. Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión/ con revestimiento interior resistente.</p> <p>P264. Lavarse tras la manipulación.</p> <p>P280. Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p>	<p>H290. Puede ser corrosivo para los metales.</p> <p>H335. Puede irritar las vías respiratorias.</p> <p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p>



COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Hidróxido de amonio 25%		<p>P280. Llevar guantes, prendas, gafas y máscara de protección.</p> <p>P301+P330+P331. CASO DE INGESTIÓN: Enjuáguese la boca. NO provoque el vómito.</p> <p>P305+P351+P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.</p> <p>P303+P361+P353. CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Quítense inmediatamente las prendas contaminadas. Aclárese la piel con agua o dúchese.</p>	<p>H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H318: Provoca lesiones oculares graves.</p> <p>H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos.</p>
Hidróxido sódico en lentejas		<p>P260. No respirar el polvo/humo/gas/niebla/vapores/aerosol.</p> <p>P280. Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p> <p>P303+P361+P353. CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas, Aclararse la piel con agua o ducharse.</p> <p>P305+P351+P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.</p> <p>P310. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p>	<p>H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H290 Puede ser corrosivo para los metales.</p>

COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Metaborato y tetraborato de Litio		<p>P261. Evitar respirar el polvo/humo/gas/niebla/vapores.</p> <p>P280. Llevar guantes/gafas/máscara de protección</p> <p>P305+P351+P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.</p> <p>P310. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p> <p>P304+P340. CASO DE INHALACIÓN: transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que facilite su respiración.</p>	<p>H315. Provoca irritación cutánea.</p> <p>H319. Provoca irritación ocular grave.</p> <p>H335. Puede irritar las vías respiratorias.</p>
Ioduro de sodio		<p>P273. Impida que se libere al medio ambiente.</p> <p>P391. Recoger la sustancia derramada.</p> <p>P501. Elimínense esta sustancia y su recipiente en un punto de recogida de eliminación residuos especiales o peligrosos, conforme a la reglamentación local, regional, nacional y/o internacional.</p>	<p>H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos.</p>

COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Peróxido de hidrógeno 30%		<p>P210. Mantener alejado de fuentes de calor/chispas/llama abierta/superficies calientes. No fumar.</p> <p>P280. Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.</p> <p>P301+P330+P331. CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.</p> <p>P304+P340. CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.</p> <p>P310. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico,</p>	<p>H271. Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente.</p> <p>H332. Nocivo en caso de inhalación.</p> <p>H302. Nocivo en caso de ingestión.</p> <p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p>
Tricloruro de titanio 15%		<p>P261. Evitar respirar el polvo, el humo, el gas, la niebla, los vapores, el aerosol.</p> <p>P280. Llevar guantes, prendas, gafas, máscara de protección.</p> <p>P305 + P351 + P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente.</p>	<p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H335. Puede irritar las vías respiratorias.</p>

COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Tricloruro férrico 30%		<p>P273. Evitar su liberación al medio ambiente.</p> <p>P280 Llevar guantes de protección/gafas de protección/máscara de protección.</p> <p>P305 + P351 + P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.</p>	<p>H302. Nocivo en caso de ingestión.</p> <p>H315. Provoca irritación cutánea.</p> <p>H318. Provoca lesiones oculares graves.</p> <p>H411. Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</p>
Ácido fluorhídrico 48%		<p>P280: Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.</p> <p>P284: Llevar equipo de protección respiratoria.</p> <p>EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL/OJOS/INHALACIÓN/INGESTIÓN: Llame inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico. Se necesita urgentemente un tratamiento específico.</p>	<p>H300. Mortal en caso de ingestión.</p> <p>H310. Mortal en contacto con la piel.</p> <p>H330. Mortal en caso de inhalación.</p> <p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H318. Provoca lesiones oculares graves.</p>

COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Ácido sulfúrico 95-98%		<p>P280. Llevar guantes, prendas, gafas y máscara de protección.</p> <p>P260. No respirar el polvo, el humo, el gas, la niebla, los vapores o el aerosol.</p> <p>P301+P330+P331. CASO DE INGESTIÓN: Enjuáguese la boca. NO provoque el vómito.</p> <p>P305+P351+P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos</p> <p>P303+P361+P353. CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Quítese inmediatamente las prendas contaminadas. Aclárese la piel con agua o dúchese.</p>	<p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p> <p>H290. Puede ser corrosivo para los metales.</p>
Sodio nitrito		<p>P210. Manténgase alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.</p> <p>P283. Llevar prendas ignífugas o resistentes al fuego o las llamas.</p> <p>P301+P310: CASO DE INGESTIÓN: Llame inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p>	<p>H271. Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente.</p> <p>H301. Tóxico en caso de ingestión.</p> <p>H400. Muy tóxico para los organismos acuáticos.</p>

COMPUESTO	PICTOGRAMA	FRASE P	FRASE H
Ácido fosfórico 85%		<p>P280. Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.</p> <p>P305 + P351 + P338. CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.</p> <p>P310. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.</p>	<p>H314. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.</p>
Sulfato de sodio		<p>P210. Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.</p> <p>P261. Evitar respirar el polvo.</p> <p>P280. Llevar prendas/ gafas de protección.</p>	<p>H228. Sólido inflamable.</p> <p>H302+H332. Nocivo en caso de ingestión o inhalación.</p> <p>H315. Provoca irritación cutánea.</p> <p>H318. Provoca lesiones oculares graves.</p> <p>H335. Puede irritar las vías respiratorias.</p> <p>H412. Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</p>

ANEXO III. ESPECTROS.

III.I. DIGESTIÓN ÁCIDA EN VASO ABIERTO.

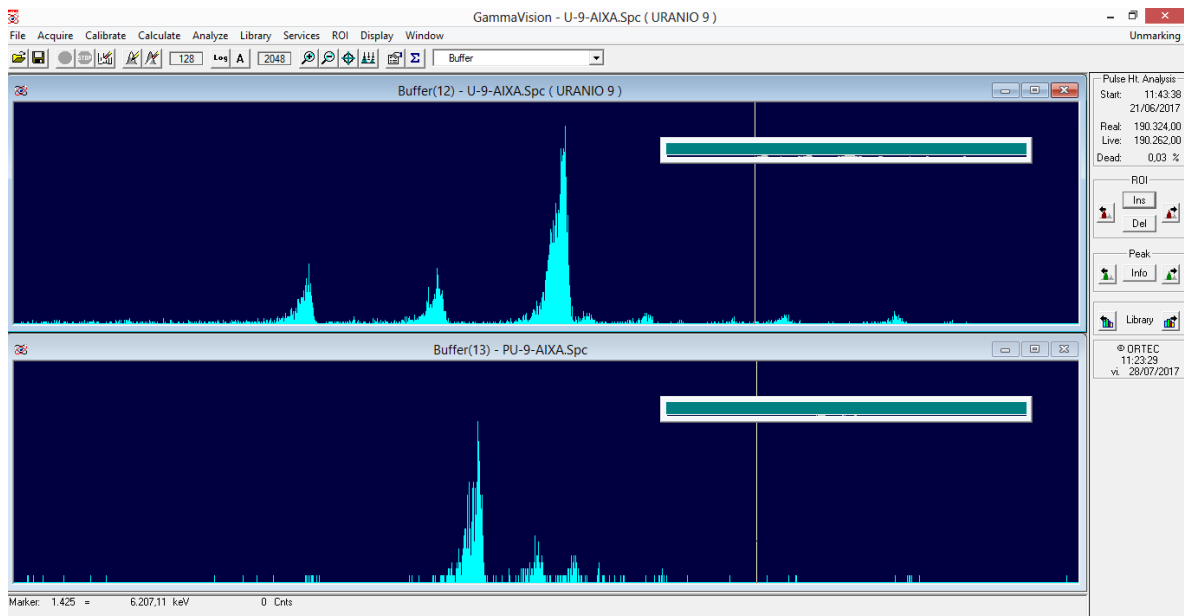


Figura 36. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de digestión ácida.

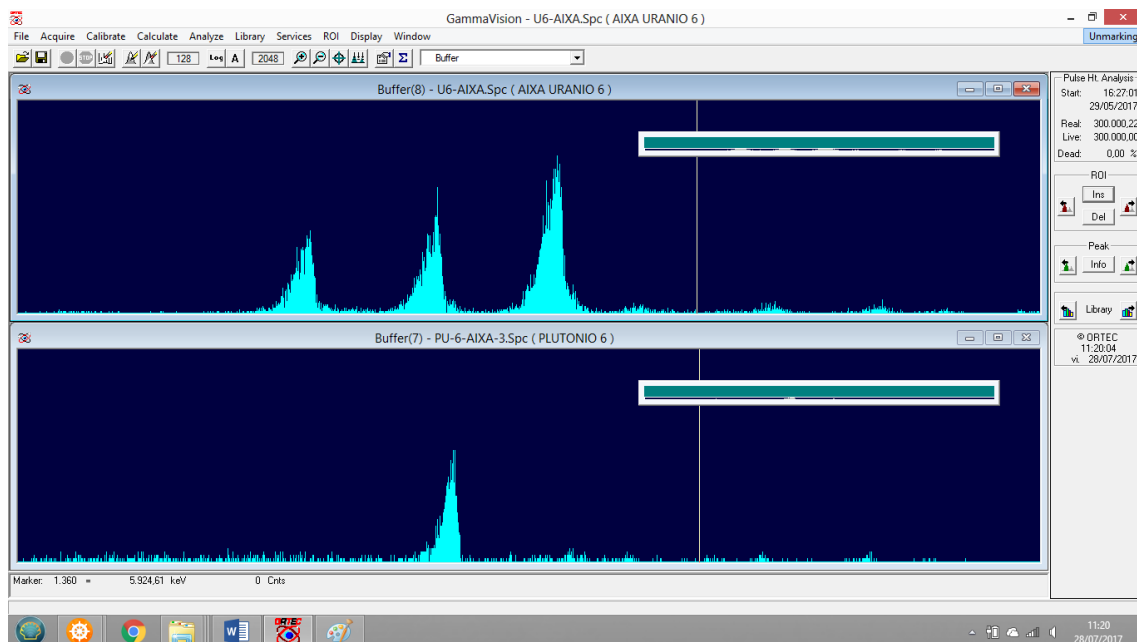


Figura 37. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de digestión ácida.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

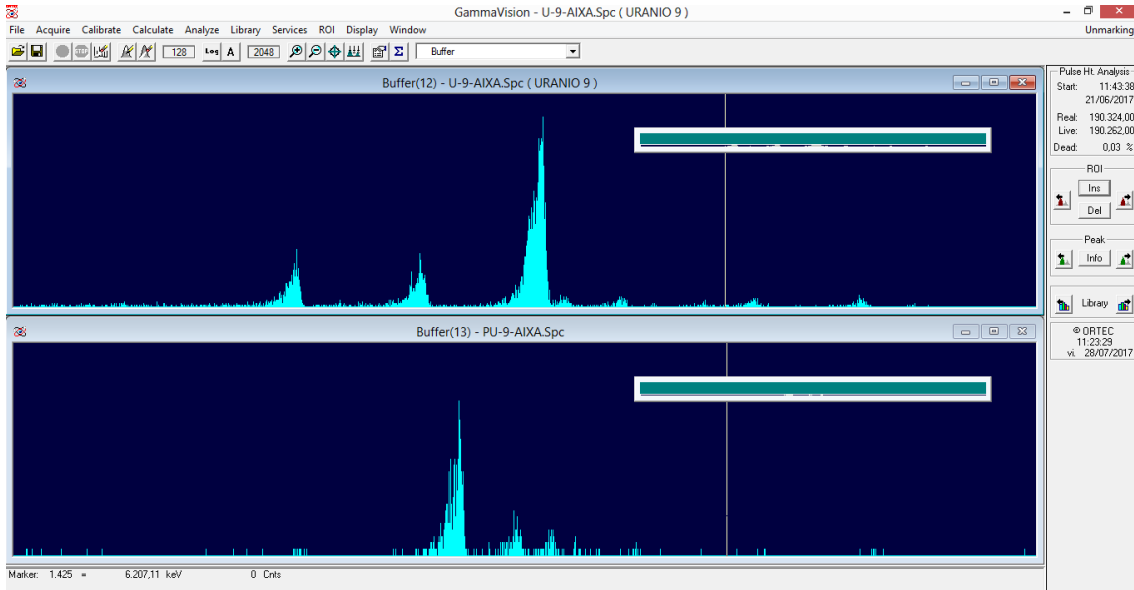


Figura 38. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de digestión ácida.

III.II. FUSIÓN CON BORATOS.

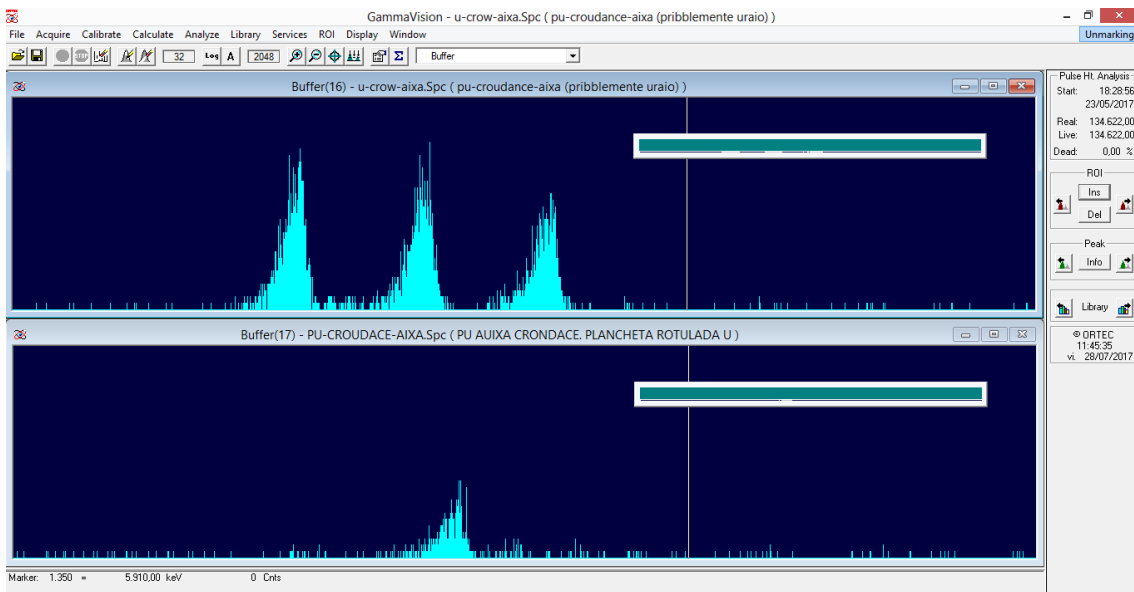


Figura 39. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de fusión con boratos.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

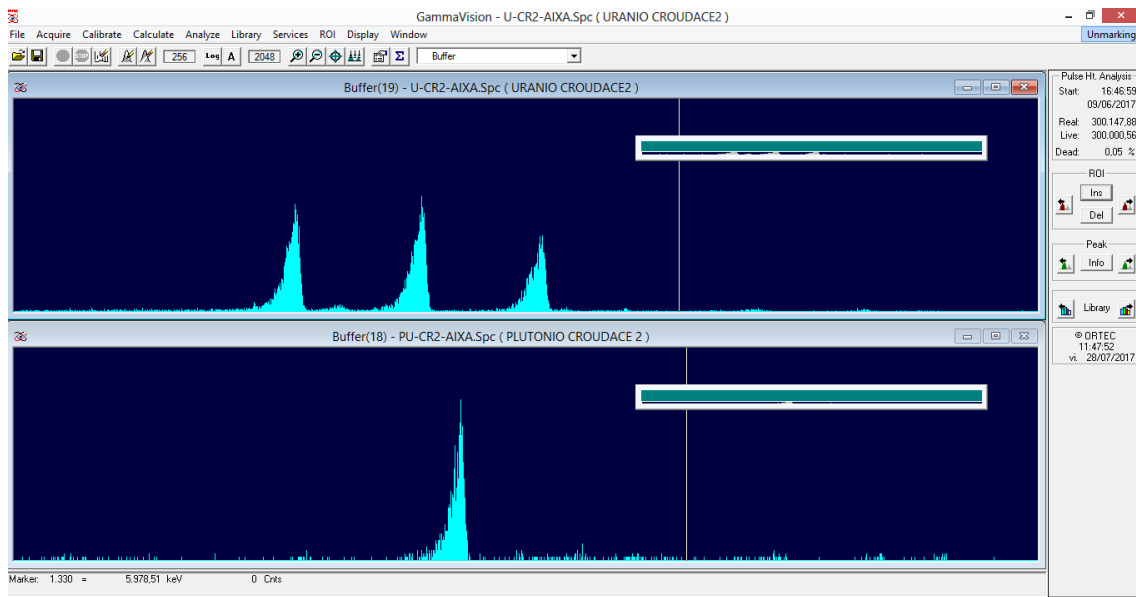


Figura 40. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de fusión con boratos.

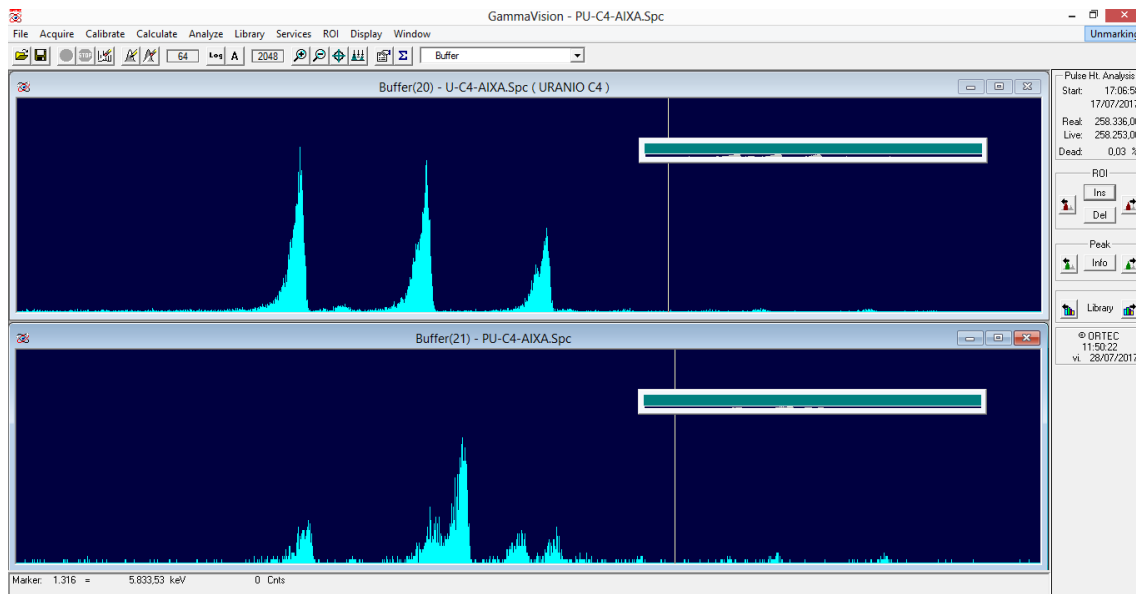


Figura 41. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de fusión con boratos.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

III.III. FUSIÓN CON HIDRÓXIDO SÓDICO.

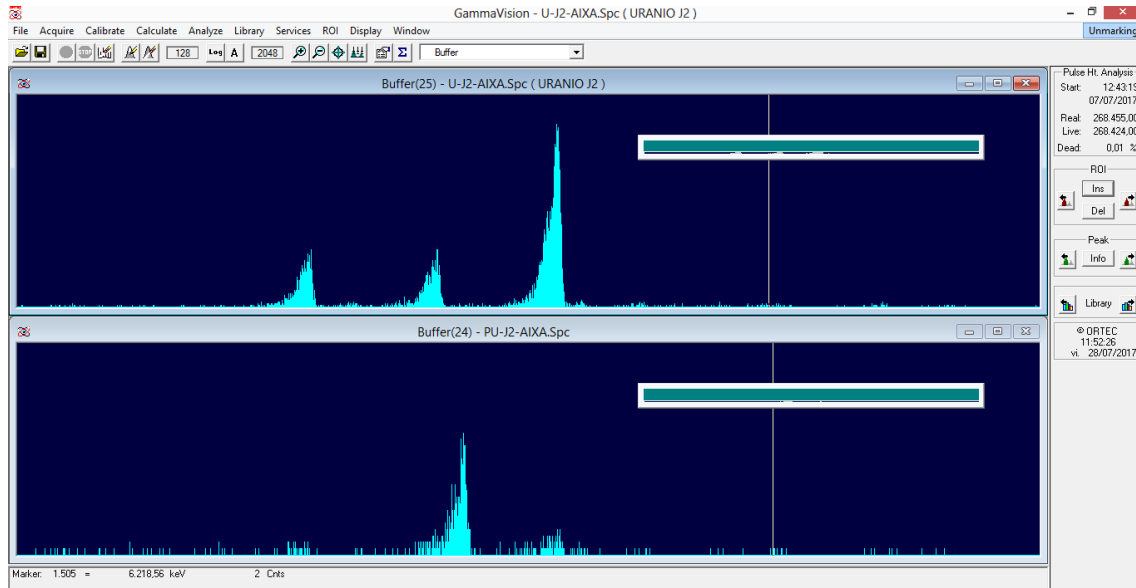


Figura 42. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S1 de fusión con hidróxido sódico.

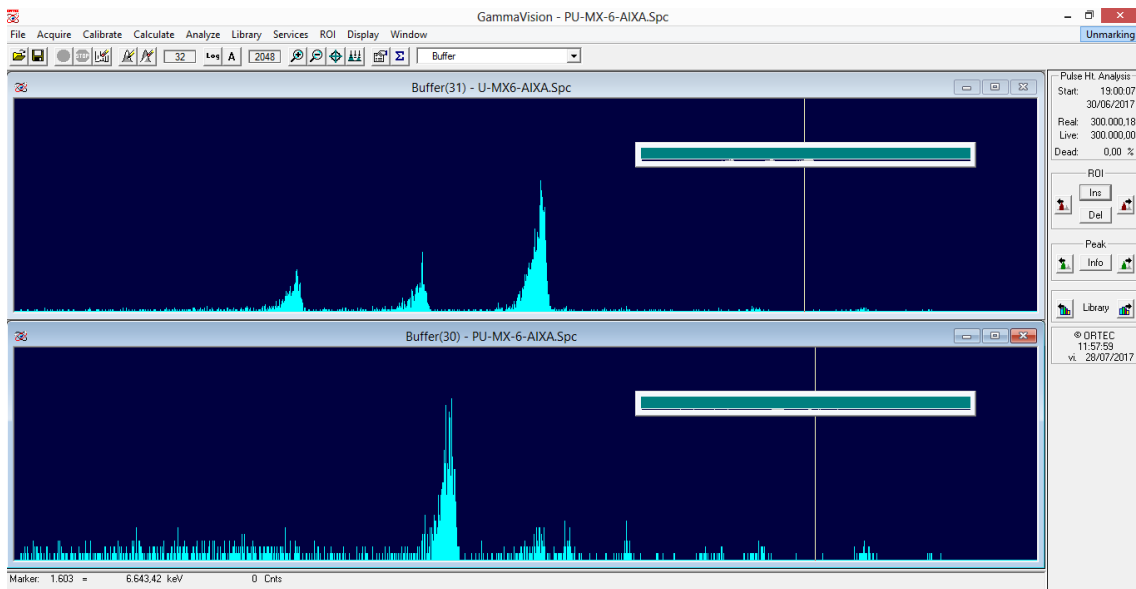


Figura 43. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S2 de fusión con hidróxido sódico.

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión

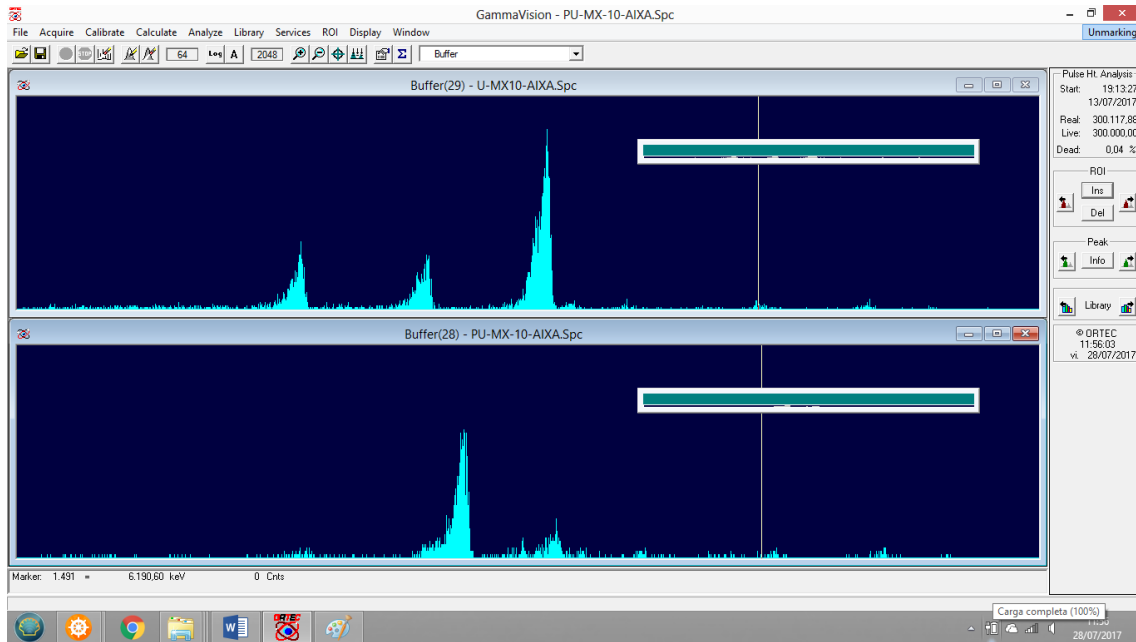


Figura 44. Espectros de Uranio (arriba) y Plutonio (abajo) de una muestra S3 de fusión con hidróxido sódico.

ANEXO IV. TABLAS DE RESULTADOS.

IV.I. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232.

Tabla 27. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de digestión.

<i>MUESTRA</i>	<i>DETECT</i>	<i>Canal inicial</i>	<i>Canal final</i>	<i>Cuentas-traz</i>	<i>MEDIDA t(s)</i>	<i>cps-traz</i>	<i>u-cps-traz</i>	<i>Fondo</i>	<i>t-MED-F</i>	<i>cps-F</i>	<i>u-cps-F</i>
<i>S1 (I)</i>	ALFA 1	948 (5089 Kev)	1107 (5453Kev)	4932	300000	0,0164	0,00023	F0917-A1	300000	0,00004	1,15E-05
<i>S1 (II)</i>	ALFA 2	973 (5093 keV)	1131 (5441 keV)	4340	300000	0,0145	0,00021	F0917-A2	300000	0,000163	2,33E-05
<i>S1 (III)</i>	ALFA2	947 (5035 keV)	1143 (5467 keV)	5253	300000	0,0175	0,00024	F0917-A2	300000	0,000163	2,33E-05
<i>S2 (I)</i>	ALFA 2	985 (5120,2 keV)	1125 (5428 keV)	1723	237261	0,0073	0,00017	F0917-A2	300000	0,000163	2,33E-05
<i>S2 (II)</i>	ALFA 1	995 (5196 keV)	1103 (5444 keV)	508	300000	0,0017	7,51E-05	F0917-A1	300000	0,00004	1,15E-05
<i>S2 (III)</i>	ALFA 2	976 (5100,1 keV)	1142 (54645 keV)	4034	300000	0,0134	0,00021	F0917-A2	300000	0,000163	2,33E-05
<i>S3 (I)</i>	ALFA 1	949 (5091,4 keV)	1079 (5389 keV)	3028	169921	0,0178	0,00032	F0917-A1	300000	0,00004	1,15E-05
<i>S3 (II)</i>	ALFA 2	958 (5059,8 keV)	1094 (5361 keV)	2666	169961	0,0157	0,00030	F0917-A2	300000	0,000163	2,33E-05
<i>S3 (III)</i>	ALFA 1	938 (5066,5 keV)	1082 (5396 keV)	3169	190324	0,0166	0,00029	F0917-A1	300000	0,00004	1,15E-05

Tabla 28. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de digestión.

MUESTRA	A-traz (Bq/mL)	u-A-traz (Bq/mL)	V-traz (mL)	u-V-traz (mL)	A-traz TOTAL (Bq)	u-traz TOTAL (Bq)	R-TOTAL	u-RT	ER (%) - RT	Rdetect.	ER-RD (%)	u-RD k=1	RQ (%)
S1 (I)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2348	0,0091	3,873	0,2586	0,4572	0,0011	90,79
S1 (II)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2048	0,0080	3,917	0,2629	0,4508	0,0011	77,88
S1 (III)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2483	0,0096	3,862	0,2629	0,4508	0,0011	94,45
S2 (I)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1016	0,0044	4,375	0,2629	0,4508	0,0011	38,65
S2 (II)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,0237	0,0014	5,839	0,2586	0,4572	0,0011	9,15
S2 (III)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1902	0,0075	3,941	0,2629	0,4508	0,0011	72,33
S3 (I)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2546	0,0103	4,035	0,2586	0,4572	0,0011	98,43
S3 (II)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2222	0,0091	4,099	0,2629	0,4508	0,0011	84,52
S3 (III)	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,2378	0,0096	4,017	0,2586	0,4572	0,0011	91,96

Tabla 29. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de fusión.

MUESTRA	DETECT.	Canal inicial	Canal final	Cuentas- traz	MEDIDA t(s)	cps-traz	u-cps-traz	Fondo	t-MED-F	cps-F	u-cps-F
<i>Boratos S1 (I)</i>	ALFA 4	998 (5135 keV)	1104 (5372,1 keV)	753	134622	0,0056	0,00020	F0917-A4	300000	1,00E-05	5,77E-06
<i>Boratos S2 (I)</i>	ALFA 1	967 (5132,3 keV)	1071 (5370,3 keV)	2720	300147	0,0091	0,00017	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05
<i>Boratos S2 (II)</i>	ALFA 2	979 (5106,8 keV)	1095 (5362,8 keV)	3156	241804	0,0131	0,00023	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Boratos S3 (I)</i>	ALFA 1	988 (5180 keV)	1076 (5381,8 keV)	2467	241794	0,0102	0,00021	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05
<i>Hidróx. S1 (I)</i>	ALFA 2	986 (5122 keV)	1098 (5369,3 keV)	3108	268455	0,0116	0,00021	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Hidróx. S1 (II)</i>	ALFA 2	997 (5146,9 keV)	1099 (5371,5 keV)	2742	260226	0,0105	0,00020	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Hidróx. S2 (I)</i>	ALFA 1	982 (5166,4 keV)	1076 (5381,8 keV)	1983	160968	0,0123	0,00028	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05
<i>Hidróx. S2 (II)</i>	ALFA 2	984 (5117,9 keV)	1092 (5356,2 keV)	1867	160969	0,0116	0,00027	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Hidróx. S3 (I)</i>	ALFA 1	974 (5148,2 keV)	1076 (5381,8 keV)	2978	268456	0,0111	0,00020	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05

Tabla 30. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de U-232 para muestras de fusión.

MUESTRA	A-traz (Bq/mL)	u-A-traz (Bq/mL)	V-traz (mL)	u-V-traz (mL)	A-traz TOTAL (Bq)	u-traz TOTAL (Bq)	R- TOTAL	u-RT	ER (%) - RT	Rdetector	ER-RD (%)	u-RD k=1	RQ (%)
<i>Boratos S1 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,0799	0,0041	5,13	0,2689	0,4497	0,00121	29,73
<i>Boratos S2 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1292	0,0053	4,08	0,2586	0,4572	0,00118	49,95
<i>Boratos S2 (II)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1845	0,0074	4,03	0,2629	0,4508	0,00119	70,18
<i>Boratos S3 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1455	0,0060	4,13	0,2586	0,4572	0,00118	56,26
<i>Hidróx. S1 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1634	0,0066	4,04	0,2629	0,4508	0,00119	62,15
<i>Hidróx. S1 (II)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1485	0,0061	4,10	0,2629	0,4508	0,00119	56,49
<i>Hidróx. S2 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1758	0,0075	4,25	0,2586	0,4572	0,00118	67,98
<i>Hidróx. S2 (II)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1637	0,0070	4,30	0,2629	0,4508	0,00119	62,27
<i>Hidróx. S3 (I)</i>	1,77	0,02	0,05	0,0017	0,0698	0,0025	0,1582	0,0064	4,04	0,2586	0,4572	0,00118	61,19

IV.II. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242.

Tabla 31. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de digestión.

<i>MUESTRA</i>	<i>DETECT.</i>	<i>Canal inicial</i>	<i>Canal final</i>	<i>Cuentas-traz</i>	<i>MEDIDA t(s)</i>	<i>cps-traz</i>	<i>u-cps-traz</i>	<i>Fondo</i>	<i>t-MED-F</i>	<i>cps-F</i>	<i>u-cps-F</i>
<i>S1 (I)</i>	ALFA 4	791 (4662 keV)	919 (4956 keV)	1678	300000	0,00559	0,00014	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>S1 (II)</i>	ALFA 5	791 (4677,6 keV)	921 (4967,9 keV)	1447	300000	0,00482	0,00013	F0917-A5	300000	0,00003	0,00001
<i>S1 (III)</i>	ALFA 4	778 (4632,7 keV)	934 (4990,3 keV)	1556	300000	0,00519	0,00013	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>S2 (I)</i>	ALFA 5	777(4646,3 keV)	911 (4945,6 keV)	1093	237282	0,00461	0,00014	F0917-A5	300000	0,00003	0,00001
<i>S2 (II)</i>	ALFA 5	796 (4688,8 keV)	912 (4947,8 keV)	655	237282	0,00276	0,00011	F0917-A5	300000	0,00003	0,00001
<i>S2 (III)</i>	ALFA 5	811 (4722,3 keV)	911 (4945,6 keV)	542	134871	0,00402	0,00017	F0917-A5	300000	0,00003	0,00001
<i>S3 (I)</i>	ALFA 4	787 (4653,5 keV)	903 (4919,8 keV)	723	169765	0,00425	0,00016	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>S3 (II)</i>	ALFA 4	804 (4709,1 keV)	908 (4947,1 keV)	1101	226903	0,00485	0,00015	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>S3 (III)</i>	ALFA 2	816 (4736,8 keV)	908 (4947,1 keV)	463	92756	0,00499	0,00023	F0917-A2	300000	0,00016	2,33E-05

Tabla 32. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de digestión.

MUESTRA	A-traz (Bq/mL)	u-A-traz (Bq/mL)	V-traz (mL)	u-V-traz (mL)	A-traz TOTAL (Bq)	u-traz TOTAL (Bq)	R-TOTAL	u-RT	ER (%) -RT	Rdetector	ER-RD (%)	u-RD k=1	RQ (%)
S1 (I)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2661	0,0073	2,729	0,2689	0,4497	0,00121
S1 (II)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2296	0,0067	2,900	0,2650	0,4525	0,00120
S1 (III)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2466	0,0069	2,817	0,2689	0,4497	0,00121
S2 (I)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2192	0,0072	3,269	0,2650	0,4525	0,00120
S2 (II)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,1308	0,0054	4,136	0,2650	0,4525	0,00120
S2 (III)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,1910	0,0086	4,490	0,2650	0,4525	0,00120
S3 (I)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2022	0,0080	3,938	0,2689	0,4497	0,00121
S3 (II)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2306	0,0075	3,263	0,2689	0,4497	0,00121
S3 (III)	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,000244	0,2312	0,0115	4,969	0,2629	0,4508	0,00119

Tabla 33. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de fusión.

MUESTRA	DETECT.	Canal inicial	Canal final	Cuentas-traz	MEDIDA t(s)	cps-traz	u-cps-traz	Fondo	t-MED-F	cps-F	u-cps-F
<i>Boratos S1 (I)</i>	ALFA 4	808 (4701,9 keV)	912 (4940,3 keV)	376	300000	0,00125	6,46E-05	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>Boratos S2 (I)</i>	ALFA 2	806 (4713,7 keV)	908 (4947,1 keV)	1112	300000	0,00371	1,11E-04	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Boratos S2 (II)</i>	ALFA 4	849 (4796,3 keV)	915 (4947,1 keV)	1183	300022	0,00394	1,15E-04	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>Boratos S3 (I)</i>	ALFA 2	854 (4824,1 keV)	908 (4947,1 keV)	948	258336	0,00367	1,19E-04	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Hidróx. S1 (I)</i>	ALFA 4	832 (4757,3 keV)	908 (4931,2 keV)	396	258338	0,00153	7,70E-05	F0917-A4	300000	3,67E-05	1,11E-05
<i>Hidróx. S1 (II)</i>	ALFA 5	820 (4742,4 keV)	900 (4921 keV)	395	258339	0,00153	7,69E-05	F0917-A5	300000	3,00E-05	1,00E-05
<i>Hidróx. S2 (I)</i>	ALFA 1	804 (4766,3 keV)	892 (4962,8 keV)	572	300000	0,00191	7,97E-05	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05
<i>Hidróx. S2 (II)</i>	ALFA 2	810 (4722,9 keV)	906 (4942,6 keV)	489	300000	0,00163	7,37E-05	F0917-A2	300000	1,63E-04	2,33E-05
<i>Hidróx. S3 (I)</i>	ALFA 1	776 (4704,4 keV)	890 (4958,3 keV)	1376	300117	0,00458	1,24E-04	F0917-A1	300000	4,00E-05	1,15E-05

Tabla 34. Cálculos completos del rendimiento químico y rendimiento total de Pu-242 para muestras de fusión.

MUESTRA	A-traz (Bq/mL)	u-A-traz (Bq/mL)	V-traz (mL)	u-V-traz (mL)	A-traz TOTAL (Bq)	u-traz TOTAL (Bq)	R-TOTAL	u-RT	ER (%) - RT	Rdetector	ER-RD (%)	u-RD k=1	RQ (%)
<i>Boratos S1 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,0583	0,0032	5,515	0,2689	0,4497	0,00121
<i>Boratos S2 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,1697	0,0058	3,412	0,2629	0,4508	0,00119
<i>Boratos S2 (II)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,1871	0,0059	3,172	0,2689	0,4497	0,00121
<i>Boratos S3 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,1679	0,0061	3,656	0,2629	0,4508	0,00119
<i>Hidróx. S1 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,0717	0,0038	5,331	0,2689	0,4497	0,00121
<i>Hidróx. S1 (II)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,0718	0,0038	5,237	0,2650	0,4525	0,00120
<i>Hidróx. S2 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,0894	0,0040	4,471	0,2586	0,4572	0,00118
<i>Hidróx. S2 (II)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,0702	0,0038	5,400	0,2629	0,4508	0,00119
<i>Hidróx. S3 (I)</i>	0,1044	0,00084	0,008	0,2	0,00171	0,0209	0,0002444	0,2177	0,0065	2,972	0,2586	0,4572	0,00118

Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión