



**UNSAM**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN



Comisión Nacional  
de Energía Atómica

“Determinación de composición isotópica de uranio irradiado mediante evaluación por espectrometría gamma de Eu-154 y Eu-155”

**CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA  
Y APLICACIONES NUCLEARES**

Alumno: dos Reis, Patricio Martín  
Director: Vaccaro, Jorge

Junio de 2016

## Indice

1. Introducción .....	2
2. Producción de Mo-99 y otros radioisótopos.....	4
2.1 Aspectos generales .....	4
2.2 Irradiación de blancos de uranio enriquecido.....	6
2.3 Disolución y purificación de Mo-99 .....	7
2.4 Producción de Mo-99 con HEU en el Centro Atómico Ezeiza .....	8
3. Química de los lantánidos y el europio .....	10
3.1 Características generales .....	10
3.2 Configuración electrónica y estado de oxidación.....	11
4. Espectrometría gamma para determinación de isotopía de uranio.....	15
4.1 Características generales de la espectrometría gamma .....	15
4.2 Detectores de diodo semiconductor .....	17
4.3 Detectores de germanio para detección de radiación gamma .....	20
4.4 Generalidades sobre el software utilizado (Genie-2000) .....	22
4.5 Determinación de isotopías mediante técnicas de espectrometría gamma de espesor infinito y de relación de picos .....	34
4.6 Isótopos del europio en espectrometría gamma .....	43
5. Instalación, propósitos y equipamiento.....	45
5.1 Propósitos y antecedentes de la instalación LFR .....	45
5.2 Breve descripción del proceso de recuperación .....	47
5.3 Características generales de la instalación y equipamiento.....	50
6. Metodología propuesta.....	54
6.1 Fundamentos .....	54
6.2 Medición por espectrometría gamma .....	54
6.3 Influencia de la captura neutrónica en la formación de europio.....	58
6.4 Ajustes por formación de otros isótopos de uranio .....	61
6.5 Independencia de la geometría.....	66
6.6 Propagación de errores.....	68
7. Resultados .....	71
7.1 Generalidades y primeras aproximaciones.....	71
7.2 Resultados finales.....	74
8. Conclusiones .....	84
9. Recursos bibliográficos.....	87

## **1. Introducción**

La determinación de la composición isotópica o “enriquecimiento” de uranio es un aspecto de gran importancia en la industria nuclear, tanto desde el punto de vista del reprocesamiento de materiales como del control de los residuos radiactivos o de las salvaguardias nucleares, entre otras aplicaciones.

Usualmente, dicha determinación requiere de métodos costosos (principalmente debido al equipamiento requerido), complicados o laboriosos, por lo general basados en técnicas destructivas o que requieren un cuidado especial en la preparación de muestras, como la espectrometría de masas o la separación por HPLC.

Una posible alternativa al uso de dichos métodos es la aplicación de la espectrometría gamma, más accesible desde el punto de vista del equipamiento y, a la vez, más sencilla dado que es una técnica no destructiva de análisis que puede aplicarse incluso directamente sin necesidad de modificación alguna de la muestra a medir.

Es común, especialmente en el ámbito de las salvaguardias nucleares, la medición de isotopía de uranio en muestras de diferente enriquecimiento mediante técnicas de espectrometría gamma que utilizan la relación de conteo de fotopicos de diferentes isótopos del uranio, generalmente de los isótopos 235 y 238. Esta técnica es útil para muestras de uranio no irradiado, pero se vuelve algo complicada en casos de uranio ya irradiado debido a que los picos del isótopo 238 son ya difíciles de apreciar en el propio uranio no irradiado, donde no existe el elevado fondo provocado por los productos de fisión y las interacciones de la radiación con la materia.

La opción que en el presente trabajo se desarrolla y sugiere como alternativa a las técnicas previamente mencionadas es el estudio de monitores de quemado mediante espectrometría gamma para la determinación de la isotopía, con la única condición del conocimiento previo de la isotopía inicial del material, es decir, previa al proceso de irradiación, y del tiempo de enfriamiento. La forma más común de medir el grado de quemado por espectrometría gamma (y con ello poder conocer la isotopía final) es relacionando los isótopos del cesio 134 y 137. La medición de los isótopos de cesio permite determinar, conociendo el rendimiento de la reacción de fisión y el enriquecimiento original, cual es el enriquecimiento del uranio irradiado medido.

No obstante, esta técnica presenta inconvenientes para aplicarse en materiales que han sido sometidos a una separación química, previa disolución, de molibdeno-99 (Mo-99) y han sufrido un enfriamiento de décadas. Esto sucede debido a que la química del cesio hace que éste se pierda, en su mayoría, en el proceso usual para separar al Mo-99 de la matriz de uranio, mediante disolución alcalina. La relación de isótopos Cs-134 y Cs-137, se estima, se mantendrá, pero el isótopo 134 tiene un período de semidesintegración demasiado corto (aproximadamente dos años), lo que sumados el largo enfriamiento y la pérdida en el proceso de separación llevará a que el mismo no sea detectado en la espectrometría.

A diferencia del cesio, el europio es un elemento fuertemente insoluble en medio alcalino cuando se encuentra en estado de oxidación III y, es de suponer, permanece retenido junto al uranio en la matriz sólida. Los isótopos 154 y 155 del europio presentan varios picos medibles

en los espectros gamma y sus períodos de semidesintegración son suficientemente grandes para poder medirlos varios años después del decaimiento del material irradiado.

Es por ello que se desarrolló y evaluó, en el transcurso del trabajo aquí presentado y como alternativa para su uso en procesos de reprocesamiento de material irradiado que hayan sufrido una disolución alcalina y separación del Mo-99, una técnica no destructiva y flexible en lo respectivo a la muestra o fuente a medir para la determinación de la isotopía de dicho material irradiado en base a la medición de radiación gamma emitida por los isótopos 154 o 155 del europio y su relación con el U-235 medido del mismo modo, utilizando para ello un detector de germanio hiperpuro (HPGe).

Dicho desarrollo implicó la realización de mediciones previas que permitieran reconocer la viabilidad de la técnica, luego la obtención de expresiones matemáticas adecuadas para la evaluación de los datos, con factores de corrección determinados en base a cálculo y simulación y, finalmente, la utilización de la técnica para medición de muestras y la comparación de los resultados obtenidos con los que brinda la espectrometría de masas.

El presente escrito se estructura en base a los siguientes objetivos:

Primero, describir el tipo de materiales que se quieren estudiar y cuáles son las motivaciones de dicho estudio y su contexto.

En segundo lugar, analizar las características generales de la química del europio, de modo de comprender que tan aplicable es una medida cuantitativa por espectrometría gamma en base a las propiedades químicas de dicho elemento en el proceso de disolución de los blancos irradiados.

Seguidamente, se hará mención a las técnicas generales para determinar isotopías y grados de quemado resaltando sus virtudes y debilidades, y haciendo una evaluación de la aplicabilidad en el ámbito de interés del presente trabajo. También se describirán aspectos generales de la espectrometría gamma y los procedimientos aplicados en el desarrollo y estudio de la técnica aquí propuesta.

Luego, se analizará cómo se forman los dos isótopos de interés del europio en los reactores nucleares durante la irradiación en ellos, la producción por fisión y la competencia con los procesos de captura neutrónica y qué tanto afecta esto a los resultados de la espectrometría gamma.

Más adelante, se describirá el procedimiento propuesto aquí y desarrollado en el transcurso del presente trabajo, y sus fundamentos para, finalmente, llegar a una conclusión de la aplicabilidad o no del método propuesto para la medición de composición isotópica de uranio irradiado a partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

## 2. Producción de Mo-99 y otros radioisótopos

### 2.1 Aspectos generales

Con el objeto de producir algunos radioisótopos, fundamentalmente de uso médico, diversas instalaciones del mundo irradian, en reactores de investigación, blancos de uranio enriquecido.

Durante la segunda mitad del siglo XX cada vez más naciones se interesaron en producir Mo-99 para uso doméstico o para su exportación. Sin embargo, en los años '90 comenzó un proceso de reducción del comercio mundial de HEU (uranio de alto enriquecimiento, por sus siglas en inglés).

En octubre de 1992 el Congreso de los EE.UU. hizo una enmienda al Acta de Energía Atómica de 1954. Esta enmienda prohíbe la exportación de HEU para uso como combustible o blanco en reactores de investigación a menos que ciertas condiciones se cumplan:

- (1) No existe posibilidad de utilizar combustible alternativo de LEU (uranio de bajo enriquecimiento).
- (2) Los EE.UU. están desarrollando activamente un combustible de LEU para ese reactor.
- (3) Los reactores diseñados para HEU deben proveer seguridad de que, en cuanto sea posible, un combustible o blanco de LEU se utilizará en ese reactor.

Esto llevó al desarrollo de combustibles de siliciuro y el reemplazo de las aleaciones de  $UAl_x$  de HEU por materiales que garanticen mayor densidad (dada la necesidad de incrementar los núcleos físi les por unidad de volumen).

Hasta los años '90, Argentina utilizaba blancos de uranio enriquecido al 90% en el isótopo 235. Los blancos de HEU para producción de Mo-99 estaban constituidos por una aleación de U-Al ( $UAl_x$ ) similar a la utilizada como elemento combustible.

Sin embargo, las políticas internacionales de No Proliferación y la adhesión de la Argentina a los tratados asociados a ella condujo a la necesidad de efectuar un cambio en el material nuclear introducido en el reactor para producir radioisótopos, bajando el enriquecimiento del 90% a cerca del 20% de uranio-235.

El Tc-99m, hija del Mo-99, es el isótopo radiactivo más extensamente utilizado para aplicaciones médicas en el mundo, representando nada menos que las dos terceras partes de todos los isótopos radiactivos utilizados en los Estados Unidos<sup>1</sup>.

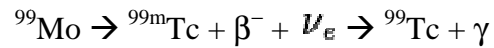
El Mo-99 es un emisor beta cuya hija es el Tc-99. El isótopo Tc-99 pasa por un estado excitado o de energía no fundamental, por el cual es común que pasen todas las hijas luego de un decaimiento radiactivo por emisión alfa o beta, pero que por su duración relativamente alta se considera como un estado metaestable. De este modo, antes de la formación del Tc-99, el Tc pasa por su forma metaestable de energía mayor que la del estado fundamental (Tc-99m), por lo

---

<sup>1</sup> *Molybdenum-99/Technetium-99m Production and Use; National Research Council (US) Committee on Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium; Washington DC, EE.UU., National Academies Press, 2009*  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK215133/>

que emite radiación gamma de 140,511 keV con un período de semidesintegración de 6,0067 horas<sup>2</sup>.

El producto de dicho decaimiento es un radioisótopo de período largo ( $2,111 \times 10^5$  años), emisor beta de energía más probable de 84,6 keV.



Esta sucesión de desintegraciones se encuadra dentro de los equilibrios madre e hija transcurridos unos siete períodos de la última, es decir, luego de unas 42 horas. En este punto, como en todo equilibrio secular, el Tc-99m formado decae con el período aparente de la madre. Al principio, por el contrario, la formación de tecnecio es más veloz.

Dado que el Tc-99m presenta un período y energía indicados para su aplicación médica (para una eliminación rápida del organismo y una buena eficiencia de detección en centelleadores), resulta de utilidad producirlo a partir del Mo-99 dado que la producción de Tc-99m puro para su posterior transporte a centros de atención médica implicaría una pérdida considerable del isótopo por decaimiento. Para ello es que se utilizan los denominados “generadores”, que aprovechan el período bastante mayor de la madre (en este caso, cerca de 66 horas) de modo que la hija se genere en el propio lugar de aplicación, evitando las pérdidas importantes del radioisótopo por decaimiento.

Por lo general, el generador es una columna cromatográfica de alúmina que retiene el molibdeno en forma de anión molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$  en medio ácido. Este anión se transforma en pertechnetato  $\text{TcO}_4^-$  luego del decaimiento y, al presentar carga negativa unitaria, resulta menos adsorbido en alúmina y puede eluirse con cierta facilidad mediante la inyección en la columna cromatográfica de una solución salina. La solución obtenida de la elución en un vial es indicada para su uso en radiodiagnóstico médico. Por supuesto, todos los generadores cuentan con un blindaje dado que la actividad del material (tanto durante el transporte como la operación) es elevada. Típicamente, los blindajes utilizados permiten reducir la tasa de dosis a un metro a algunas decenas de  $\mu\text{Sv/h}$ .

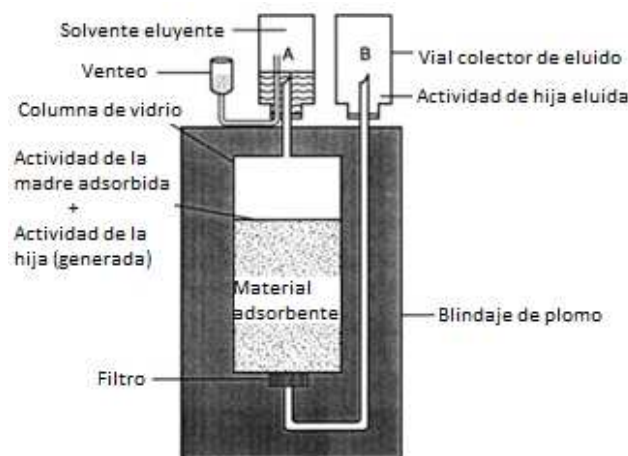


Fig. 2.1 – Esquema típico de un generador<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Web del Laboratorio Nacional Henri Becquerel, Francia. Table de Radionucléides. Mo-99.

## 2. 2 Irradiación de blancos de uranio enriquecido

La producción del isótopo Mo-99 se inicia con la irradiación de blancos de uranio de enriquecimientos que van desde los altos enriquecimientos (cerca del 90%) a enriquecimientos bajos a moderados (20% aproximadamente), en general con neutrones térmicos con flujos neutrónicos del orden  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>s. En ambos casos de enriquecimiento de uranio, la producción de Mo-99 se puede efectuar por la propia fisión del U-235.

Un método alternativo para producir Mo-99 se basa en el bombardeo de Mo-98, generándose el Mo-99 por reacción Mo-98(n,γ)Mo-99. Este método produce Mo-99 de baja actividad específica y no es usado ampliamente en el mundo. Comercialmente, el Mo-99 es producido a nivel mundial por fisión del U-235, en base a la reacción U-235(n,f)Mo-99.

La fisión del uranio produce Mo-99 con un rendimiento por fisión de aproximadamente un 6% para neutrones térmicos<sup>4</sup>, es decir, éste es el porcentaje de átomos del total de productos de fisión generados que corresponden a dicho isótopo.

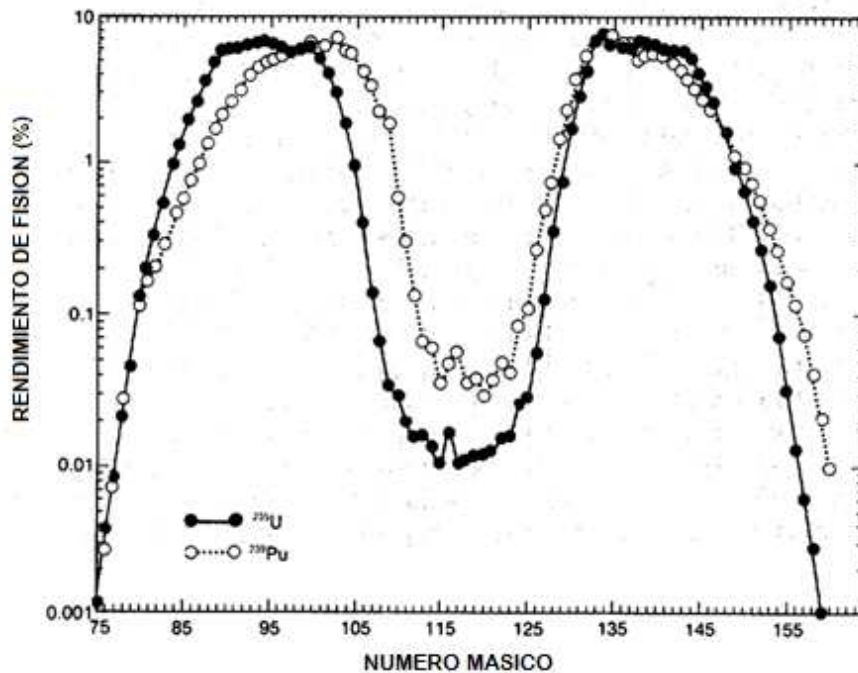


Fig. 2.2 – Rendimiento de fisión de U-235 y Pu-239 en función del número másico<sup>5</sup>

La cantidad de Mo-99 producida dependerá del flujo neutrónico, la masa de U-235, su sección eficaz de fisión para neutrones térmicos, el tiempo de decaimiento del Mo-99 y el tiempo de irradiación en el reactor. Para el flujo neutrónico típicamente utilizado, se alcanza un rendimiento óptimo de producción entre los 5 y 7 días de irradiación. Esto se debe a que al

<sup>3</sup> *Fundamentals of Nuclear Pharmacy; Saha, Gopal B.; Sixth Edition; Springer; Cleveland, Ohio, EE.UU., 2010.*

<sup>4</sup> *Web del Centro de Datos Nucleares – obtenido en base a biblioteca JENDL-4.0 (JAEA), Japón.*  
<http://www.ndc.jaea.go.jp/cgi-bin/nuclinfo2010?42,99>

<sup>5</sup> *Passive Nondestructive Assay Manual – PANDA / Chapter 18, "Irradiated fuel measurements"; Phillips, J.R.; Los Alamos National Laboratory; <http://www.lanl.gov/orgs/n/n1/panda/>*

aumentar el tiempo de irradiación se produce sólo un poco más de Mo-99 por día (haciéndose entonces prácticamente invariable en el tiempo la cantidad producida) y esto a la vez comienza a competir con el tiempo de decaimiento del Mo-99.

El corto tiempo de irradiación provoca que apenas un orden del 1% del U-235 presente en el combustible sea efectivamente quemado en el reactor. La mayor parte del uranio permanece en la matriz del blanco de irradiación y puede ser recuperada, ya sea éste de alto enriquecimiento o de bajo enriquecimiento.

## 2.3 Disolución y purificación de Mo-99

Existen básicamente dos formas de disolución de los blancos irradiados para producción de Mo-99 por fisión: la disolución alcalina y la disolución ácida. Debido a que, en el contexto del presente trabajo, el mayor interés está en el comportamiento químico del material durante las disoluciones alcalinas (puesto que los análisis se realizan sobre material que sufrió dicho proceso) la siguiente descripción estará referida a las mismas.

La disolución alcalina es común en materiales que contienen aluminio o silicio. Este es el proceso más extensamente utilizado. El blanco irradiado se disuelve en una solución de NaOH, disolviéndose también material del cladding, como el caso del Al. En caso de que, efectivamente, exista aluminio, esto producirá aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) así como molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), ambos muy solubles. En estado sólido permanecerá el uranio y actínidos en general, así como la mayoría de los productos de fisión exceptuando los metales alcalinos y alcalinotérreos, el yodo, los gases de fisión y elementos que pueden formar aniones del mismo modo que el aluminio y el molibdeno.

En la disolución de las placas debe disolverse principalmente el Al presente. La siguiente tabla indica la composición de aleaciones comunes de Al usadas en la industria nuclear (% en peso):

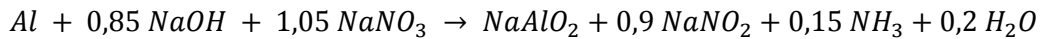
Designación	Cr	Cu	Mg	Mn	Si
<b>Al5052</b>	0,15-0,35	0,1	2,2-2,8	0,1	-
<b>Al6061</b>	0,04-0,35	0,15-0,4	0,8-1,2	0,15	0,4-0,8

Tabla 2.1 – Aleaciones de aluminio en combustibles y blancos de uranio de alto enriquecimiento<sup>6</sup>

Mientras que la primera aleación es de uso común en Europa, la segunda lo es en los EE.UU. y Argentina.

La estequiometría global de disolución de aluminio es<sup>6</sup>:

<sup>6</sup> Production of Mo-99 using low-enriched uranium silicide; Hutter J. C., Srinivasan B., Vitek .M, Vandergrift G. F.; Chemical Technology Division; Argonne National Laboratory; Argonne, Illinois, EE.UU. - Proceedings of the 1994 International Meeting on REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS. Publicación: Agosto de 1997.



Cumpléndose la expresión<sup>6</sup>:

$$Tasa\ de\ disolución\ \left(\frac{mg\ Al}{cm^2 \cdot min}\right) = k \cdot [NaOH]^{1,54}$$

Siendo:

$$k = 5,26 \frac{mg\ Al}{cm^2 \cdot min \cdot M^{1,54}}\ a\ temperatura\ de\ ebullición$$

Siendo M molaridad de NaOH.

La solución obtenida es filtrada para retirar los sólidos suspendidos utilizando algún sistema filtrante, para ser purificada por intercambio iónico. Luego, se pasa por una columna de alúmina que retiene selectivamente el anión molibdato, quedando allí aproximadamente un 90% del molibdeno producido en el reactor. Se lava la columna con NH<sub>4</sub>OH diluido y, finalmente, se eluye el molibdato con solución concentrada del mismo o mediante una solución salina.

El filtro retiene el sólido que contiene el uranio y los productos de fisión en general. Entre éstos productos de fisión, se presume, se retiene todo o gran parte del europio (en sus diversas formas isotópicas, aunque aquí resultan de interés los isótopos Eu-154 y Eu-155) como hidróxido insoluble de Eu<sup>3+</sup>. En el caso de los materiales a estudiar en el presente trabajo, el filtro utilizado para retener los sólidos consiste en una placa de acero inoxidable sinterizado.

## 2. 4 Producción de Mo-99 con HEU en el Centro Atómico Ezeiza

El 12 de agosto de 1985 se inicia en el Centro Atómico Ezeiza (CNEA) la puesta en marcha de la instalación para producción de Mo-99 por fisión nuclear para poder satisfacer la creciente demanda de dicho isótopo con fines médicos. El origen de dicho emprendimiento está en un acuerdo argentino-alemán que implicó la transferencia de tecnología de producción desarrollada en el Centro de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe.

La instalación es próxima al reactor RA-3 para un transporte rápido y seguro del material. Cuenta con cuatro celdas, dos principales y dos auxiliares más pequeñas. En su interior se hallan recintos estancos de acero inoxidable 316L. Debajo de dichos recintos la instalación posee tanques de recolección de líquidos y gases radiactivos.

Los blancos irradiados estaban constituidos por placas de núcleo de aleación Al/U (UAl<sub>x</sub>) con U-235 enriquecido al 90% (nominal), recubierto éste por laminación con aluminio. Cada placa contenía un gramo de isótopo 235 aproximadamente, y 13 gramos de aluminio. Las dimensiones de dicha placa eran de 13 cm de largo, 3,5 de ancho y 0,15 cm de espesor.

El tiempo de irradiación de las placas estaba entre las 108 horas (4,5 días) y las 120 horas (5 días) con un flujo neutrónico de  $3 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>seg, seguido de 16 horas de enfriamiento en pileta.

Para separar el Mo, las placas irradiadas se disolvían en caliente en un equipo adecuado en la primera celda principal, conduciendo los gases con nitrógeno en el sistema de gestión de gases.

Luego de la disolución se enfriaba la solución obtenida y se filtraba a través de una placa de acero inoxidable sinterizado, quedando allí retenidos residuos insolubles constituidos por diuranatos, UO<sub>2</sub>, Ru, Zr, Nb y lantánidos (entre ellos, los isótopos del europio).

El filtrado contenía el Mo como así también aluminato, I, Te, metales alcalinos y alcalinotérreos. Por pasaje en columna de resina de intercambio iónico se retuvo el Mo.

El Mo obtenido se eluía en medio amoniacal hacia la segunda celda principal donde se complejaba con tiocianato para formar MoO(SCN)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Luego el complejo formado se pasaba a través de una columna de resina aniónica, reteniendo así el Mo que se eluía con solución de NaOH a 50°C. Luego sobrevénía una tercera etapa de purificación equivalente a la anterior.

Luego se ajustaba el pH del eluido a 3,5 y se cargaba en una columna de alúmina para retener el Mo, lavándose con solución de HNO<sub>3</sub> ajustada a pH 3, con agua y luego con NH<sub>3</sub> 1M, para obtener el producto final de (NH<sub>4</sub>)MoO<sub>4</sub>.

El rendimiento del proceso estaba en torno al 80%, obteniéndose una concentración de actividad de  $3,7 \times 10^{10}$  Bq/ml (1 Ci/ml) y una pureza radioquímica de 99% de Mo como MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

### 3. Química de los lantánidos y el europio

#### 3.1 Características generales

Los lantánidos están constituidos por un grupo de 14 elementos que siguen en orden periódico al lantano, teniendo estos la característica saliente de que en ellos se van llenando los orbitales electrónicos 4f con los 14 electrones correspondientes al mismo por sobre la configuración electrónica del lantano. El nombre “lantánidos” está asociado a que los elementos de este conjunto presentan propiedades químicas muy similares entre sí y con el lantano.

Las propiedades químicas de los lantánidos están fuertemente vinculadas al tamaño del ion 3+, siendo ésta la configuración más estable de los lantánidos en general. Por otro lado, la llamada “contracción” de los lantánidos hace que los tamaños de los mismos sean muy similares, con lo cual es esperable que el comportamiento químico de los lantánidos tienda a ser muy semejante entre todos los elementos del conjunto.

El escandio y el itrio, pertenecientes al grupo 3 (IIIB, según la antigua nomenclatura) al igual que el lantano, presentan usualmente propiedades químicas comparables a los lantánidos en general, aunque en el caso del escandio (elemento más liviano del grupo 3) el tamaño no sigue la regla de similitud de los lantánidos, sino que es de radio más pequeño.

Como regla general, la reactividad de los lantánidos es mayor que la de los metales de transición y asemejable a la de los metales del grupo 2 (alcalinotérreos). Está gobernada casi íntegramente por un único estado de oxidación (3+) con algunas excepciones (entre ellas, el Eu, dado que el mismo puede alcanzar el estado de oxidación 2+ con mayor facilidad que el resto).

Los lantánidos, en agua, forman rápidamente complejos hidratados. Los hidróxidos precipitan a pH neutro a menos que exista en solución algún agente complejante.

Número atómico	Nombre	Símbolo	Atomo	M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	M <sup>4+</sup>	Radio M <sup>3+</sup>
57	Lantano	La	5d6s <sup>2</sup>	—	[Xe]	—	1.061
58	Cerio	Ce	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f	[Xe]	1.034
59	Praseodimio	Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>2</sup>	4f	1.013
60	Neodimio	Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>2</sup>	0.995
61	Promecio	Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>4</sup>	—	0.979
62	Samario	Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>5</sup>	—	0.964
63	Europio	Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>6</sup>	—	0.950
64	Gadolinio	Gd	4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>7</sup>	—	0.938
65	Terbio	Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>8</sup>	4f <sup>7</sup>	0.923
66	Disprosio	Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>9</sup>	4f <sup>8</sup>	0.908
67	Holmio	Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>10</sup>	—	0.894
68	Erbio	Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>11</sup>	—	0.881
69	Tulio	Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	4f <sup>12</sup>	—	0.869
70	Yterbio	Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	4f <sup>13</sup>	—	0.858
71	Lutecio	Lu	4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	—	4f <sup>14</sup>	—	0.848

Fig. 3.1 – Algunas características de los lantánidos<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Química Inorgánica Avanzada; Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson; Limusa-Wiley S.A.; 1969

Ocasionalmente, se utiliza para los lantánidos la denominación “tierras raras”. Esto es porque, antiguamente, los óxidos (forma en la que se encuentran como mezcla estos elementos) se denominaban “tierras”. A pesar de su nombre original, los lantánidos no son tan raros en la naturaleza.

El mineral más importante como fuente de lantánidos es la monacita. En los minerales, en general, la distribución de lantánidos es tal que La, Ce, Pr y Nd conforman el 90% de los mismos, constituyendo el remanente el elemento Y y los lantánidos restantes. Es común que los minerales contengan poco Eu, dado que debido a su mayor facilidad respecto a los demás lantánidos para adquirir el estado de oxidación 2+ éste puede hallarse ocasionalmente en minerales del grupo del Ca.

### 3.2 Configuración electrónica y estado de oxidación

Todos los lantánidos, así como el Sc y el Y, forman iones de estado de oxidación 3+. Algunos de los lantánidos pueden presentar otros estados de oxidación, pero siempre siendo estos menos estables que la valencia característica de 3+. La existencia de estados de oxidación 2+ y 4+ está asociada, en parte, con la configuración electrónica, asumiendo que las capas f vacías, semicompletas y completas presentan una especial estabilidad como sucede, en cierta medida, en los elementos de transición. Particularmente, el Sc, Y y La sólo presentan el estado de oxidación 3+. Esto es, porque al perder tres electrones alcanzan la particularmente estable configuración de gas noble. El Lu y Gd también sólo presentan éste estado de oxidación, debido a que poseen las configuraciones estables  $4f^{14}$  y  $4f^7$ . Esto implica que no puedan formarse iones de menos de 3+, dado que los tamaños de los mismos resultarían mayores y el ahorro en energía de ionización resultaría menor que las energías reticulares o de hidratación de las sales de los iones 3+.

Se cree que los iones 2+ y 3+ más estables están asociados a la adopción de una configuración electrónica de la forma  $f^0$ ,  $f^7$  o  $f^{14}$ . El europio adquiere la forma  $f^7$  al formar un ion divalente, lo que justificaría por qué es el elemento de los lantánidos que presenta, por diferencia, la mayor tendencia a pasar al estado de oxidación 2+.

Las soluciones de  $\text{Eu}^{2+}$  (incolores) se pueden obtener de forma relativamente fácil al tratar soluciones de  $\text{Eu}^{3+}$  (amarillentas a rojizas) con reductores como el Mg, Al, Fe o Zn. También es posible hacerlo electrolíticamente. Los trihalogenuros de europio se descomponen por calor o en presencia de hidrógeno para dar dihalogenuros y pasar así el europio al estado de oxidación 2+. Se conoce un gran número de compuestos de europio en estado de oxidación 2+, como el caso de halogenuros, sulfato, fosfato, perclorato, hidróxido, carbonato, óxido, sulfuro, seleniuro y telururo. En general, los estudios revelan isomorfismo con las sales del grupo 2, especialmente del Ba y el Sr.

El europio en estado de oxidación 2+ en general es comparable al Ba, siendo su hidróxido ligeramente soluble en agua. De hecho, es posible separar el resto de los lantánidos del europio (II) por precipitación de hidróxidos mediante amoníaco libre de carbonato. La bibliografía indica que, en general, el comportamiento de lantánidos de estado 2+ es comparable al de compuestos similares del grupo 2, siendo los hidróxidos, entre otros, compuestos ligeramente solubles en agua (como ejemplo, puede tomarse el caso del hidróxido de bario, cuya solubilidad

en agua a 25°C es de 3,89 gramos cada 100 gramos de agua, contra los 109 y 112 gramos que pueden disolverse en 100 gramos de agua para los hidróxidos del sodio y el potasio, respectivamente, en iguales condiciones; o los casi 40 gramos cada 100 gramos de solución, es decir, más de 60 gramos cada 100 gramos de agua que pueden disolverse de molibdato de sodio).

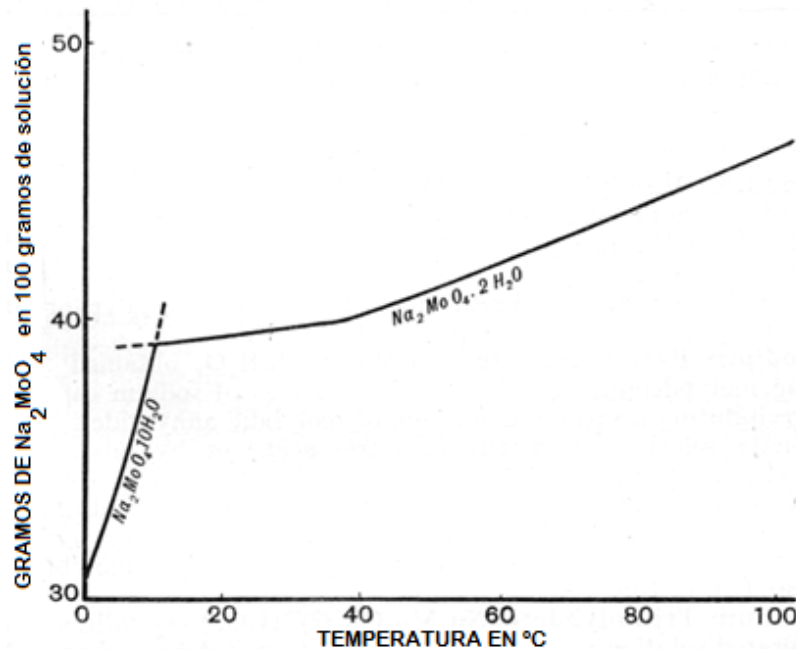
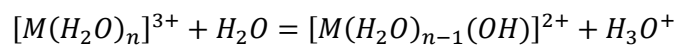


Fig. 3.2 – Solubilidad del molibdato de sodio<sup>8</sup>

Al igual que el Ba, su sulfato es insoluble y puede utilizarse también para separarlo del resto de los lantánidos.

Volviendo a la química de los lantánidos trivalentes, los iones acuosos de estado de oxidación 3+ se presentan ligeramente hidrolizados:



La tendencia a hidrolizar aumenta al aumentar el número atómico en base a la contracción de los radios.

Como se dijo, el estado trivalente es el estado característico de todos los lantánidos. Forman óxidos del tipo Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se comportan similarmente a los del grupo 2. Los óxidos pueden absorber agua del aire para formar hidróxidos, Ln(OH)<sub>3</sub>, de estructuras hexagonales. La basicidad de los hidróxidos se reduce progresivamente con el aumento del número atómico debido a la contracción de los radios. Los hidróxidos precipitan en soluciones acuosas alcalinas en forma de precipitados gelatinosos. Para alcanzar la precipitación completa de una matriz compuesta por una gran diversidad de lantánidos (como podría ser el caso de un combustible

<sup>8</sup> Molybdenum / Atomistry; <http://molybdenum.atomistry.com/>

nuclear irradiado), particularmente en presencia de lantano, se requiere pH elevado, por ejemplo en el caso de que se utilice hidróxido de amonio, éste debe estar en una concentración de al menos un 10% en masa.

El potencial de reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{2+}$  es de -0,35 V relativo a un electrodo normal de hidrógeno<sup>9</sup>. Este potencial es mucho menor (en valor absoluto) al de los siguientes tres lantánidos más fáciles de reducir entre esos dos estados de oxidación:  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ : -1,35 V;  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ : -1,55 V;  $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$ : -2,1 V<sup>10</sup>.

Esto confirma que el europio presenta mayor facilidad que el resto de los lantánidos para pasar del estado de oxidación 3+ al 2+, no obstante, sigue siendo la condición más común y estable su estado de oxidación 3+, lo cual explica por qué es esperable que durante la disolución de blancos irradiados para producción de Mo-99 no se pierda, esencialmente, masa de europio como hidróxido soluble  $\text{Eu}(\text{OH})_2$ , al no haber, presumiblemente, condiciones para la reducción del europio durante el mencionado procedimiento. Antecedentes en este sentido existen en las pruebas realizadas de reciclado de uranio de combustible fisionado en la planta de producción de Mo-99 en Petten, Holanda, donde el residuo sólido se redisuelve con carbonatos llevándose la solución formada el uranio presente y cantidades apreciables de Ce, Cs, Ru, Sb, Sr y Zr, pero no estando contemplado, en publicaciones relacionadas, el Eu entre los elementos que son arrastrados en dicho proceso. Del mismo modo, existen datos de actividades en los residuos líquidos de diferentes etapas de purificación en las experiencias de dicha instalación, no estando el Eu contemplado como un contaminante radiactivo entre los listados. Se han medido actividades de más de 30  $\mu\text{Ci}$  (1,11 MBq) de Eu-155 en pequeñas muestras del precipitado de uranio luego de su disolución en la instalación LFR, presentada en el punto 5.1 (del orden de 0,1 ml, es decir, 11.800 MBq/l de Eu-155). No obstante, entre los residuos listados en la planta de Petten, Holanda, se consideran cantidades de apenas 0,046 MBq/l de Sb-125, 0,04 MBq/l de Ru-103 y 0,0037 MBq/l de Ru-106<sup>11</sup>. Esto podría ser un indicio de que, si bien la cantidad de actividad producida de Eu es considerable, este permanece en el sólido y no pasa al residuo líquido o lo hace en cantidades despreciables.

De todos modos, si bien el hidróxido de europio (III) presenta una constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) extremadamente baja<sup>12</sup> de  $9,38 \times 10^{-27}$ , resultando en una solubilidad en agua a 20°C de  $1,538 \times 10^{-5}$  g Eu / 100g  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup>, la literatura indica que, como ya se mostró previamente, el comportamiento general de los hidróxidos de lantánidos en estado de oxidación 2+, al igual que los sulfatos, carbonatos y oxalatos, es similar a los elementos del grupo 2 de la tabla periódica, siendo considerados ligeramente solubles.

<sup>9</sup> *The formal reduction potential of the europium (III) – europium (II) system*, Larry Anderson & Daniel Macero, *Journal of Physical Chemistry*, J. Phys. Chem., septiembre de 1963, 67 (9), pp 1942–1942.

<sup>10</sup> *Organic chemistry with lanthanides*; Henri B. Kagan, Mitsuru Sasaki, Jacqueline Collin; *Laboratoire de Synthèse Asymétrique*; Université Paris-Sud, France; 1988

<sup>11</sup> *Radioactive Waste Treatment From Mo-99 Production Facility in the Netherlands*; Rozé, M., Klaas, A., Hans, D.K.; *WM '01 Conference*; Tucson, Arizona, EE.UU.; Febrero/Marzo de 2001.

<sup>12</sup> *Página web de la Universidad de Carolina del Norte, EE.UU.*  
[http://www4.ncsu.edu/~franzen/public\\_html/CH201/data/Solubility\\_Product\\_Constants.pdf](http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH201/data/Solubility_Product_Constants.pdf)

<sup>13</sup> *Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, Chapter 26*; Lide, David R.; CRC Press; EE.UU.; 2003.

Todos estos aspectos sustentan lo que en la práctica parecería confirmarse en base a los resultados obtenidos en el presente trabajo: a diferencia de elementos alcalinos como el cesio, cuyo hidróxido presenta una solubilidad en agua a 30°C de 300 g / 100 ml<sup>13</sup>, el europio permanecería retenido en su totalidad o en gran medida en el sólido durante la filtración de la solución generada al atacar los blancos de producción de molibdeno en medio alcalino fuerte.

Cabe mencionarse que una ventaja del europio frente al cesio como monitor de quemado es que es un elemento no volátil (mientras que el segundo puede migrar desde el centro a la periferia del núcleo del reactor), haciéndolo potencialmente útil como indicador de distribución de quemado de combustibles en reactor, aunque este aspecto favorable para tal fin se ve contrarrestado por las predominantemente bajas energías de emisión gamma de los isótopos 154 y 155 del Eu.

Otro punto destacable es el hecho de que los combustibles de siliciuro no se disuelven fácilmente en álcali, por lo que se requiere el uso de oxidantes como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto haría aún más certera la imposibilidad de reducción del Eu en combustibles de siliciuro, lo que permitiría utilizar sin problemas la técnica propuesta aquí si se quiere reprocesar U al 20% que haya sido irradiado en producción de Mo-99.

## **4. Espectrometría gamma para determinación de isotopía de uranio**

### **4.1 Características generales de la espectrometría gamma**

Las técnicas de espectrometría gamma se basan en la medición de radiación gamma emitida por diferentes radioisótopos. Al producirse el decaimiento radiactivo de un radionucleido (madre), éste genera un nuevo elemento (hija) que puede o no presentar una configuración de núcleo estable. No obstante, independientemente de esto último, el mismo puede presentar un estado fundamental de energía o no presentarlo. El último caso es el caso más frecuente, y para alcanzar el estado de energía fundamental dicho elemento emite energía en forma de un fotón de radiación gamma.

Un mismo elemento radiactivo producto del decaimiento de una determinada especie radiactiva puede presentar diferentes estados de energía respecto al fundamental, por lo que puede emitir fotones gamma de diferentes energías (o bien presentar una sola o ninguna en el caso en que pase directamente a su estado fundamental). El porcentaje o fracción de átomos que emiten una cierta radiación gamma respecto al total de átomos que se producen por decaimiento se conoce como “intensidad de radiación gamma” y se suele expresar en tablas como un factor que aquí denominaremos “i”. El conocimiento de dicho factor es fundamental para poder hacer un correcto análisis de espectrometría gamma, dado que lo que realmente llega al detector siempre está afectado por el factor en cuestión.

La forma en que funciona cualquier equipo de espectrometría gamma puede explicarse brevemente como sigue: Al emitir un fotón, este entrega una cierta energía al material detector (por un evento único, como por ejemplo un proceso de efecto fotoeléctrico, o por eventos sucesivos, como pueden ser efectos Compton múltiples). Si toda esa energía es entregada enteramente al detector, ésta puede medirse como un pulso de tensión o caída de potencial en un sistema electrónico, que se traducirá en un escalón. Dado que cada escalón tendrá una altura proporcional a la energía, si se discriminan los diferentes escalones en función de la energía entregada se podrá clasificar cada evento según esa energía traducida como altura de escalón. De este modo, un sistema de detección gamma clasifica los diferentes pulsos en regiones conocidas como “canales”, que al ser calibrados mediante patrones de energías conocidas en las diferentes regiones del espectro permiten medir las energías de los fotones de una muestra a analizar.

Los equipos para medición de radiación gamma con el fin de hacer espectrometría son, básicamente, de dos tipos. Por un lado, los centelleadores sólidos, que al ser afectados por los fotones gamma producen más o menos luz en el rango UV-visible. Esta señal de luz es multiplicada en forma de pulso por tubos fotomultiplicadores (TFM). En función de la intensidad del pulso el equipo clasificará en energías. La espectrometría gamma por centelleo sólido presenta usualmente buena eficiencia, pero baja resolución en energías. Los centelleadores sólidos son de uso frecuente en detectores aplicados a la medicina nuclear, principalmente en el campo del diagnóstico por imágenes. El material sólido más utilizado para espectrometría gamma por centelleo es el NaI(Tl).

Por otro lado se presentan los detectores semiconductores, destacándose los de germanio hiperpuro (HPGe, por sus siglas en inglés). Cuanto mayor es la pureza del semiconductor (es



## 4.2 Detectores de diodo semiconductor

Una de las mayores limitaciones de los contadores o detectores por centelleo es su relativamente pobre resolución en energía. Los detectores de semiconductor tienen la capacidad de resolver este problema.

Los portadores de información en los detectores de semiconductor están constituidos por pares electrón-hueco creados a lo largo del camino recorrido a través del material detector por la partícula cargada. Este par electrón-hueco es, de algún modo, análogo al par iónico creado en los detectores gaseosos.

Adicionalmente a una resolución en energía superior, los detectores de semiconductor pueden tener un conjunto de características deseables como su compacidad, tiempo relativamente rápido de respuesta y espesor efectivo variable. Sus desventajas incluyen tamaños limitados (pequeños) y elevada susceptibilidad a degradación de su performance debido al daño inducido por la radiación misma.

Los detectores de semiconductor más comunes son los de silicio y germanio, siendo los últimos más ampliamente utilizados para detección de radiación gamma.

### 4.2.1 Propiedades de semiconductores

#### 4.2.1.1 Estructura de banda en sólidos

La teoría de conducción en sólidos se fundamenta en la existencia de dos bandas llamadas “banda de valencia” y “banda de conducción”.

La banda inferior o banda de valencia corresponde a electrones más externos de la configuración electrónica del material constituyente de la red cristalina que están enlazados a sitios específicos de la misma.

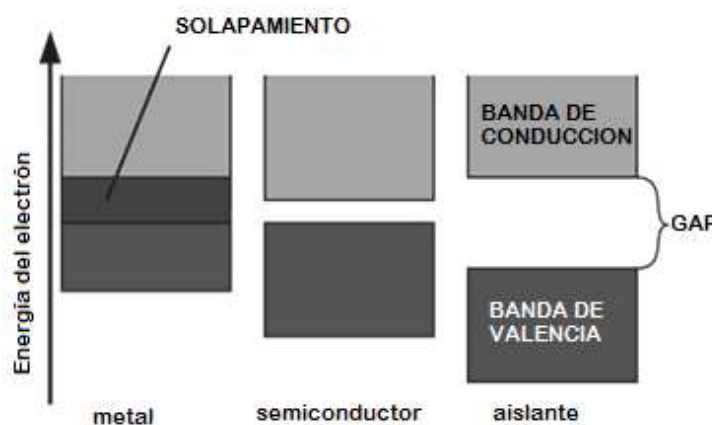


Figura 4.2 – Bandas de conducción, valencia y gap entre ellas para diferentes materiales.

La banda superior o banda de conducción representa a aquellos electrones que son libres de migrar a través del cristal. Los electrones en esta banda contribuyen a la conductividad eléctrica del material.

Estas dos bandas se hallan separadas por un “gap”, cuyo tamaño determina si el material es un semiconductor o un aislante (dicho gap no existe en conductores).

Para aislantes el gap es usualmente de 5 eV o más, mientras que para semiconductores ese valor es considerablemente más pequeño.

#### **4.2.1.2 Portadores de carga**

El proceso de excitación no solo crea un electrón en la banda de conducción (que de otro modo se halla vacía), sino que también genera una vacancia en la banda de valencia originalmente llena. Esta combinación es llamada un par electrón-hueco y es fuertemente análoga al concepto de par iónico en gases.

Luego de su formación, tanto el electrón como el hueco toman parte en un movimiento térmico aleatorio que resulta en su difusión respecto al punto de origen. Esta difusión conduce a una distribución de las cargas en función del tiempo.

#### **4.2.1.3 Migración de los portadores de carga en un campo eléctrico**

Si un campo eléctrico es aplicado al material semiconductor, tanto el electrón como los huecos sufrirán una migración neta, combinación de una velocidad térmica de naturaleza aleatoria y una velocidad lineal neta paralela a la dirección del campo aplicado.

Un hueco se mueve de una posición a otra cuando un electrón abandona un sitio de valencia para rellenar un hueco existente.

Mientras que los electrones se moverán siempre en un sentido opuesto al vector de campo eléctrico, lo opuesto sucederá con los huecos que se mueven en el mismo sentido del vector, coherentemente con el comportamiento esperable para una carga positiva.

En los gases, como es sabido, la movilidad de los electrones libres es mucho más grande que la de los iones positivos, pero en semiconductores la movilidad del electrón y de los huecos es del mismo orden de magnitud.

#### **4.2.1.4 Efecto de las impurezas y dopado**

En un semiconductor completamente puro, el número de electrones en la banda de conducción debe ser exactamente igual al número de huecos en la banda de valencia. Este material es denominado “semiconductor intrínseco”.

##### **4.2.1.4.1 Semiconductores tipo “n”**

El silicio y el germanio son tetravalentes y, de ese modo, se unen en red cristalina conformando ocho enlaces covalentes simples.

Asumamos que una impureza pentavalente (grupo 15 de la tabla periódica) es incluida en la red cristalina en pequeñas concentraciones (partes por millón o menos). La impureza ocupará un sitio adicional en la red cristalina.

Dado que existen cinco electrones de valencia rodeando a la impureza, existirá un electrón sobrante que permanecerá solo ligeramente ligado a la misma. Es evidente que tomará solo una pequeña energía adicional retirar ese electrón para llevarlo a la banda de conducción.

Las impurezas de este tipo son conocidas como “donores”. Los electrones provistos por un donador estarán ubicados muy cerca de la banda de conducción, en la parte superior del gap que separa las dos bandas. Es decir que la conductividad eléctrica de un semiconductor dopado es siempre mucho más grande que la correspondiente al material puro.

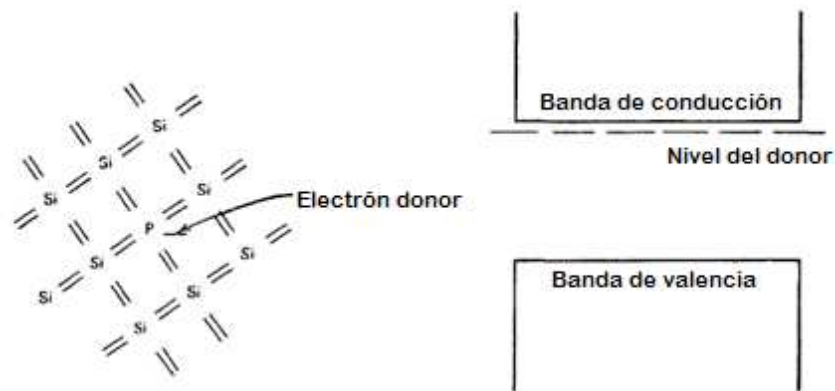


Figura 4.3 – Semiconductor con impureza donadora. Los niveles de energía se acercan a la banda de conducción.<sup>15</sup>

El efecto neto en un material tipo n es que se crea una situación en la que el número de electrones de conducción es mucho mayor que en el material semiconductor puro, mientras que el número de huecos es mucho menor.

#### 4.2.1.4.2 Semiconductores tipo “p”

El agregado de impurezas trivalentes (grupo 13 de la tabla periódica) implica que un enlace covalente permanecerá insaturado. Esta vacancia es ni más ni menos que un hueco similar al dejado en el proceso de formación del par electrón-hueco. A estas impurezas se las denomina “aceptores”.

Si un electrón es capturado para llenar esta vacancia, este participará en un enlace covalente que no es idéntico al resto de los existentes en el cristal. Un electrón participando de este enlace está ligeramente menos ligado que un electrón típico de valencia, ingresando en la normalmente prohibida región del gap. Es decir que, en este caso, los niveles del aceptor permanecen cerca del fondo del gap dado que sus propiedades son próximas a los sitios ocupados por electrones de valencia normales.

El incremento de huecos disponibles aumenta la probabilidad de recombinación con electrones de la banda de conductividad (o sea, reduce el número de electrones de conductividad en el equilibrio).

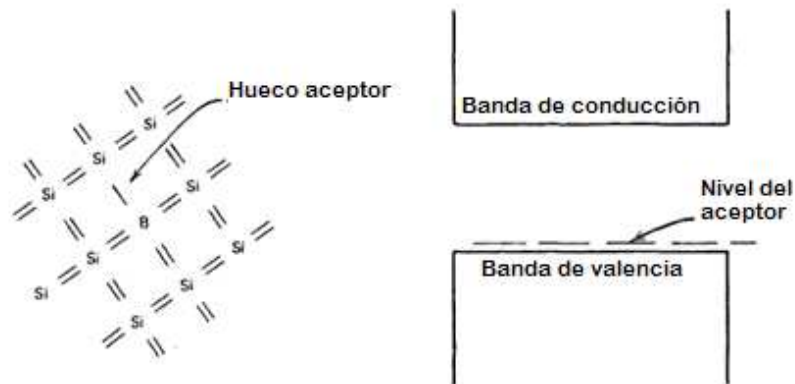


Figura 4.4 – Semiconductor con impureza aceptora. El nivel de energía está próximo a la banda de valencia.<sup>15</sup>

De este modo, es claro que la mínima conductividad ocurrirá para el material puro o intrínseco y tanto un exceso de donores como de aceptores redundará en una conductividad mayor.

Se denomina “material compensado” a aquel formado por un semiconductor que presenta en cantidades iguales impurezas de ambos tipos. El material compensado perfecto es imposible de producir, dado que el más ligero exceso de una de las impurezas respecto a la otra conducirá a un material tipo p o un material tipo n según sea el caso.

### 4.3 Detectores de germanio para detección de radiación gamma

El espesor de la llamada “región depletada”, o región sensible del detector semiconductor, se sabe, está dada por:

$$d = \left( \frac{2 \cdot \epsilon \cdot V}{e \cdot N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dónde V es el voltaje aplicado y N la concentración neta de impurezas,  $\epsilon$  la constante dieléctrica y e la carga del electrón.

Existen dos formas de incrementar la región depletada o sensible. Una de ellas es mejorar las técnicas de purificación. En el germanio estas técnicas permiten llegar a una concentración de  $10^{10}$  átomos/cm<sup>3</sup>, alcanzándose así una región depletada de 10 mm con tensiones aplicadas de menos de 1000 V.

Las técnicas logradas en el germanio no han podido ser alcanzadas en el silicio, por lo que este último no puede aplicarse a la detección de radiación gamma.

Los detectores que son producidos de germanio ultrapuro son usualmente denominados detectores intrínsecos de germanio o detectores de germanio ultrapuro o hiperpuro estando disponibles de regiones depletadas de hasta varios centímetros.

La otra forma para alcanzar la concentración neta de impurezas es crear un material compensado en el que las impurezas residuales son balanceadas por concentración igual de átomos dopantes de tipo opuesto. Esta compensación no puede ser llevada a cabo simplemente mediante la adición de la cantidad apropiada de dopante porque el balance entre unos y otros no puede ser alcanzado con absoluta precisión. Para resolver esto se construyen detectores de germanio-litio, Ge(Li).

Estos detectores deben ser continuamente mantenidos a bajas temperaturas aún cuando no están en uso, en contraposición con los detectores HPGe que pueden mantenerse a temperatura ambiente entre un uso y otro. En general, la performance global de ambos tipos de detectores incluyendo su resolución en energía y eficiencia de detección es aproximadamente igual para detectores de tamaños similares.

#### 4.3.1 Características operativas de un detector de germanio

Debido al pequeño valor del gap entre banda de valencia y de energía en estos detectores, de apenas 0,7 eV, la operación de detectores de germanio de cualquier naturaleza es imposible a temperatura ambiente debido a las pérdidas de resolución inducidas por temperaturas. En este sentido, un detector de germanio debe ser refrigerado para reducir las corrientes de fuga al punto de que el ruido no afecte su excelente capacidad de resolución en energías.

La temperatura es reducida a 77 K mediante la introducción del dedo frío del detector en un termo tipo Dewar conteniendo nitrógeno líquido.

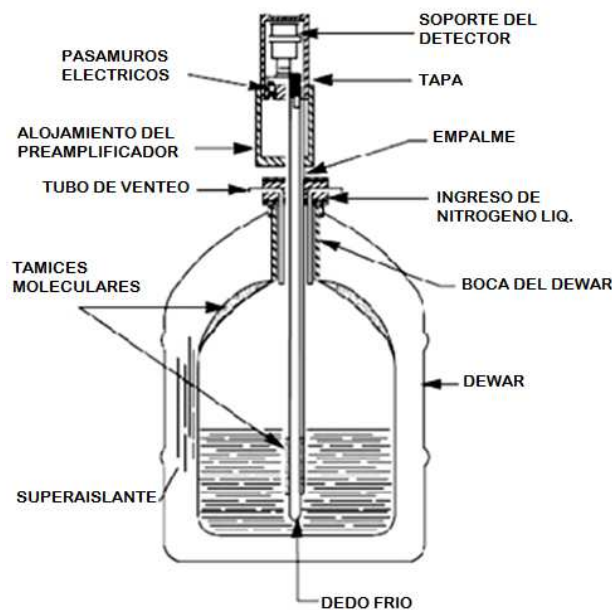


Figura 4.5 – Detector sumergido en Dewar con nitrógeno líquido

Como se mencionó previamente, los detectores de Ge(Li) deben ser mantenidos en forma continua a esta baja temperatura para evitar la redistribución del litio que sucedería a temperatura ambiente y arruinaría el detector. Por el contrario, esto no sucede en detectores de HPGe, que pueden mantenerse a temperatura ambiente en tanto no se les aplique alta tensión.

Los detectores de semiconductor deben ser colocados dentro de un criostato al vacío que evita la conductividad entre el propio cristal y el aire circundante. La forma de este criostato puede ser variada en función de la aplicación a la que se destinará el detector.

Debido a la posibilidad de condensación de impurezas gaseosas sobre la superficie del detector, es fundamental mantener este vacío en el criostato. El ingreso de vapor de agua y otros gases a través de sellos inadecuados del vacío es la causa más común de falla en detectores de germanio que han operado durante un tiempo prolongado.

En todos los detectores de germanio se utilizan protecciones eléctricas que impiden la aplicación de la tensión si el detector no se halla a la temperatura indicada, lo cual destruiría los transistores del preamplificador.

La característica destacable de los detectores de germanio es su excelente capacidad de resolución en energía en el análisis espectroscópico de radiación gamma. Los detectores de germanio son claramente preferibles para el análisis de espectros complejos de radiación gamma incluyendo muchos picos. La elección resulta menos obvia cuando el espectro posee un conjunto de unos pocos fotopicos espaciados en energía, más aún si es más importante la medición de la radiación que el análisis cualitativo, en cuyo caso un detector de NaI puede ser una mejor opción.

#### **4.4 Generalidades sobre el software utilizado (Genie-2000)**

El software utilizado en el presente trabajo para el análisis de espectrometría gamma en los equipos Canberra es el Genie 2000, provisto por el fabricante de estos equipos. A continuación se describirán brevemente algunos aspectos básicos del funcionamiento de dicho software, así como generalidades de análisis de espectros gamma.

##### **4.4.1 Modelo de pico**

Con el objeto de encontrar picos y determinar sus áreas, un programa de espectroscopía tiene que ser instruido respecto al aspecto de los picos. Para ello se debe establecer algún modelo de forma de pico esperada.

Si la calibración de forma es llevada a cabo con una cola de baja energía (lo que resulta recomendado para picos gamma en un espectro que fue obtenido con un detector de germanio) los algoritmos suponen una función gaussiana con cola exponencial.

En un proceso denominado “calibración de forma”, varios picos aislados bien definidos que cubren el rango de energía de interés deben ser escogidos y se debe permitir al programa calcular los centroides verdaderos, alturas y FWHMs, así como sus parámetros de cola.

Para espectros gamma, el continuo bajo el pico se resta antes de calcular estos parámetros mediante una aproximación del continuo con una línea recta o un escalón.

Para obtener buenos resultados cada pico de calibración debe contener un área neta de al menos 20.000 cuentas.

#### 4.4.2 Ajuste no lineal mediante cuadrados mínimos

Para cada proceso de calibración, el programa calcula tres o cuatro “parámetros de forma” libres utilizando un método no lineal de cuadrados mínimos.

Supóngase una región de pico con un conjunto de puntos de datos conformado por  $(x_i, y_i)$ , donde  $x_i$  es el número de canal y los puntos  $y_i$  son las cuentas para cada canal  $x_i$ . Si se quiere ajustar un modelo matemático a través de estos puntos se debe suponer la existencia de una función  $F$ , que cumpla:

$$F(x_i, \alpha_1, \alpha_2, K, \alpha_m) = y_i$$

Donde los diferentes  $\alpha_i$  son parámetros libres a ser determinados por el ajuste. El método de cuadrados mínimos requiere que chi-cuadrado sea mínimo, es decir, se minimice la función:

$$\chi^2 = \sum_i w_i \cdot [y_i - F(x_i, \alpha)]^2$$

Donde  $w_i$  es un parámetro de peso relacionado con cada punto  $i$ -ésimo de datos.

La cantidad  $\chi$  definida es minimizada cuando, para todos los  $\alpha_j$ :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_j} = 0$$

Este requisito produce un conjunto de ecuaciones simultáneas que puede ser resuelto. Si la función no es lineal con respecto a los  $\alpha$ , siendo este el caso con los modelos gaussianos (con cola exponencial) para la forma del fopico, la función puede linealizarse desarrollándola en serie de Taylor, obteniéndose así un sistema de ecuaciones lineales.

Mediante un procedimiento iterativo, conocido como “método no lineal de cuadrados mínimos” se procede a su resolución.

### 4.4.3 Calibración en eficiencia

#### 4.4.3.1 Cálculo de eficiencia de pico

La eficiencia de detección de pico a una dada energía puede definirse como:

$$\varepsilon(E) = \frac{C}{T_v \cdot i \cdot A \cdot K_w \cdot U_f}$$

Donde:

$\varepsilon(E)$  es la eficiencia a la energía E,

C es el área neta de pico del pico de calibración,

$T_v$  es el tiempo vivo de la medición,

i es la relación de ramificación (también llamada rendimiento) del nucleído de calibración en esa energía,

A es la actividad de la fuente en el tiempo de referencia de la fuente (tiempo del certificado),

$U_f$  es un factor para convertir la actividad A de otras unidades de actividad a unidades de Bq (si es aplicable), y

$K_w$  es el factor de corrección por decaimiento para corregir la actividad A por decaimiento a la actividad en el tiempo del inicio de adquisición

En el modo interactivo del software, en las ventanas de análisis, las áreas de pico se determinan en forma automática usando los métodos de cálculo de área de pico y función de continuo.

La eficiencia de pico debe ser calculada para un conjunto de picos simples bien definidos usando una fuente estándar de la misma geometría y tasa de conteo esperable para las muestras. Los picos deben cubrir todo el rango de energía de interés.

#### 4.4.3.1 Cálculo de la curva de eficiencia dual

Luego de que la eficiencia ha sido establecida para cada pico de calibración, la eficiencia de detección como función de la energía puede representarse de muchas formas. En la ventana de análisis de espectrometría gamma, una de las formas seleccionadas en el software de Canberra puede ser descripta por una función polinómica de la forma:

$$\ln(\varepsilon) = \sum_{i=0}^n b_i \cdot [\ln(E)]^i$$

Donde:

$b_i$  es el coeficiente a ser determinado por cálculo

$\epsilon$  es la eficiencia de fotopico a la energía E, y

E es la energía de fotopico

Este modelo es llamado “de función dual” porque están disponibles dos modelos separados: o bien dos curvas, una para la región de baja energía y otra para la región de alta energía, o bien una sola curva.

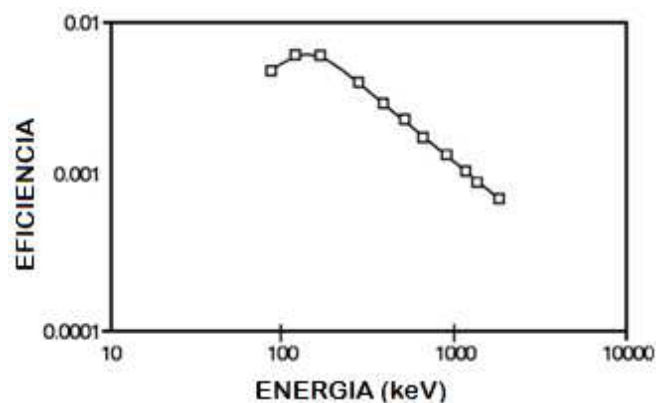


Figura 4.6 – Curva de eficiencia tipo para detectores de Ge<sup>15</sup>

Veremos luego que la eficiencia es un aspecto que no será tenido en cuenta en el método de análisis propuesto aquí.

#### 4.4.4 Localización de picos

Genie 2000 provee cinco algoritmos para la localización de los picos en un espectro:

1. User Specified (especificado por usuario): es un método más indicado para espectros donde sólo regiones específicas de ellos son de interés.
2. Library (Simple) (biblioteca simple): es más apropiado para situaciones en que los contenidos del espectro son bien conocidos y no es esperable que la calibración en energía varíe de espectro a espectro, lo cual es común en espectrometría alfa.
3. Library (Gamma-M) (biblioteca gamma-M): indicado para espectros donde son de interés nucleídos específicos, especialmente aplicable a espectrometría gamma de NaI.
4. Unidentified 2nd Diff (no identificados por derivada segunda): más adecuado para situaciones en que los contenidos del espectro no son conocidos por adelantado.

<sup>15</sup> Genie 2000 Spectroscopy Software – Operations Manual; Canberra Industries; 2006.

5. VMS Standard Peak Search (búsqueda de pico estándar VMS): alternativa para la combinación de localización de picos no identificados por derivada segunda y análisis de picos por ajuste no lineal por cuadrados mínimos.

#### **4.4.4.1 Localización de picos por Biblioteca (Gamma-M)**

El algoritmo, a diferencia del procedimiento por biblioteca (simple), incluye pasos para determinar el fondo continuo utilizando una técnica de erosión.

Durante la fase de localización, el primer paso es la determinación del fondo continuo. En este paso, los fotopicos son erosionados hasta ser reducidos al continuo para establecer un “espectro de fondo continuo”.

Los ajustes de picos en la localización por Biblioteca (Gamma-M) son efectuados utilizando un modelo de pico consistente en una gaussiana pura.

La localización de picos desconocidos de la Biblioteca (Gamma-M) es un filtro digital que suplementa las localizaciones por biblioteca. Puede ser habilitada o deshabilitada a través de las opciones de configuración.

#### **4.4.4.2 Método general de las diferenciales segundas**

Un algoritmo de localización de picos por diferenciales segundas fue originalmente propuesto por el Dr. Mario Mariscotti<sup>16</sup>. Los conceptos originales luego fueron mejorados en los programas de análisis SAMPO y SAMPO80. El algoritmo de localización de Genie-2000 utiliza una versión ligeramente modificada del último.

El valor del ancho de pico esperado es automáticamente determinado por el programa en base a los datos de calibración de forma para el espectro a ser analizado.

El algoritmo también contiene un test para la forma del pico. Las regiones donde el signo de la diferencial segunda permanece sin cambios en una porción demasiado grande del espectro se clasifican como bordes Compton, siendo así rechazados como picos reales.

Si la opción “Add to Existing Results” no está marcada, los resultados de picos encontrados sobrescribirán los resultados de picos existentes.

#### **4.4.4.3 Test de nivel crítico**

Luego de que el pico es hallado y cuantificado, un test de nivel crítico es, en forma optativa, aplicado. Este test determina si el área de pico encontrada es realmente significativa en relación al continuo Compton bajo ella.

---

<sup>16</sup> “A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to spectrum analysis”, Mariscotti, M. *Nuclear Instruments and Methods*, 50 (1967) 189.

La metodología usada en el software está fundamentada en la desarrollada originalmente por L. A. Currie, donde el área neta de pico calculada por el software resulta comparada con el nivel crítico de Currie,  $L_C$ .<sup>17</sup>

Cuando el área de pico es mayor que  $L_C$ , el pico no resulta rechazado, siendo lo contrario de no suceder la condición de que el área de pico no es mayor al límite.

#### 4.4.5 Cálculos de área de picos

La arquitectura de Genie-2000 provee dos algoritmos diferentes para el cálculo de áreas de pico: “Biblioteca (Gamma-M)” y “Suma/Ajuste No Lineal por Cuadrados Mínimos”. Como regla general, el algoritmo de “Suma/Ajuste No Lineal por Cuadrados Mínimos” es más indicado para análisis de espectros en Ge y cuando los contenidos del espectro son desconocidos.

##### 4.4.5.1 Ajuste de área de pico por Suma/Ajuste No Lineal por Cuadrados Mínimos

###### 4.4.5.1.1 Determinación de los límites de la región del pico

Si los cálculos de área están precedidos por una localización de pico “Especificada por usuario”, las ROI marcadas en el espectro son utilizadas tal como están para los cálculos de área del pico. El algoritmo de cálculo de área por suma/ajuste no lineal por cuadrados mínimos tratará cada ROI como un singlete. No se efectúa análisis de multiplete sin importar que tan cerca estén las ROIs entre sí, o inclusive si las mismas están superpuestas.

Si los cálculos de área son precedidos por localización de picos mediante biblioteca o por localización de picos no identificados mediante diferencial segunda, los límites de la ROI son determinados en forma automática previo a ejecutar los algoritmos de cálculo del área.

En un multiplete se permiten hasta 16 picos y en una sola ROI se permiten hasta 512 canales.

###### 4.4.5.1.2 Área de pico para picos simples no ajustados

El área de pico neta para un pico simple se calcula según:

$$C = G - B$$

Donde

S es el área neta de pico,

G es la suma de cuentas brutas en el ROI del pico, y

B es el continuo

---

<sup>17</sup> “Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry” (Currie, L. Anal. Chem., **1968**, 40 (3), pp 586–593).

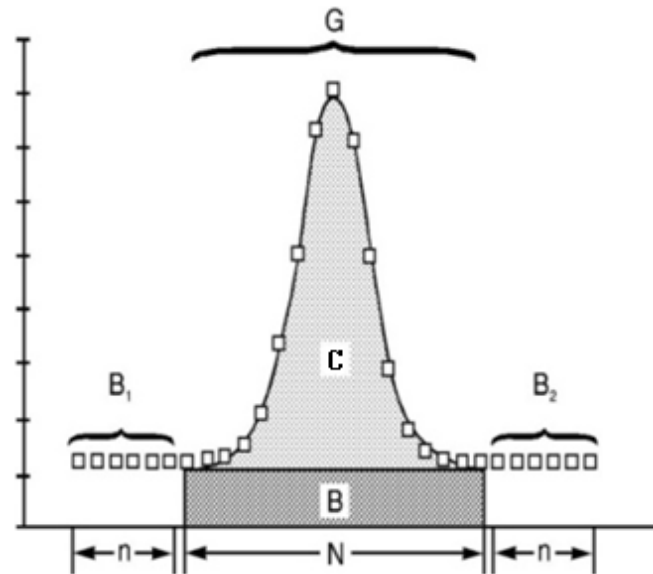


Figura 4.7 – Áreas de pico bajo la curva: fondo y cuentas netas en el pico<sup>18</sup>

#### 4.4.5.1.3 Área de pico para multipletes y singletes ajustados

Las áreas de pico para multipletes y singletes ajustados son calculadas usando las mismas técnicas de cuadrados mínimos no lineales.

Luego de que la envolvente ha sido óptimamente ajustada, las áreas de los picos individuales son determinadas por integración numérica. En cada uno de los casos, el área de pico puede ser expresada como:

$$P_a = A_g + A_\tau$$

Donde

$A_g$  es el área bajo la porción gaussiana, y

$A_\tau$  es el área bajo la porción de cola,

#### 4.4.5.1.4 Búsqueda en los residuos

Si la búsqueda en los residuos está habilitada, se buscará entre dichos residuos todos aquellos valores de residuo que excedan el umbral de residuo. Si el residuo hallado no excede el umbral en ningún canal dentro de la ROI, o si el residuo excede el umbral pero la localización es demasiado próxima a un pico existente no se añadirá otro pico.

<sup>18</sup> Genie 2000 Spectroscopy Software – Operations Manual; Canberra Industries; 2006.

#### **4.4.6 Identificación de nucleídos y cálculo de actividad**

##### **4.4.6.1 Cálculos básicos**

La identificación de nucleídos usa un formalismo matricial similar al desarrollado en SAMPO80. Dicho formalismo tiene en cuenta todas las líneas de un nucleído ingresadas en la biblioteca de análisis con sus relaciones de ramificación correctas.

El programa construye una matriz de posibles identificaciones comparando cada nucleído en la biblioteca de análisis con los picos observados.

##### **4.4.6.2 Correcciones de interferencias**

En la Identificación de Nucleídos con Algoritmo de Corrección de Interferencias, los nucleídos identificados son examinados en busca de posibles conjuntos de interferencias.

Un conjunto de interferencias se define como dos o más nucleídos con al menos un pico en común que la búsqueda de picos y las fases de cálculo de áreas no han sido capaces de resolver en picos múltiples.

#### **4.4.7 Procedimiento de análisis de espectros utilizando Genie-2000**

En particular, en el contexto del presente trabajo, el análisis de espectros gamma puede efectuarse en forma sencilla mediante la simple selección de la ROI (“región de interés”, por su sigla en inglés) en forma manual para cada pico y la obtención de las cuentas netas en la misma, dado que sólo se necesitan las cuentas netas de uno y otro radioisótopo (es decir, U-235 y algún isótopo del Eu, ya sea el 154 o 155) en alguno de los picos correspondientes, seleccionándose para ello los más convenientes.

Se verá más adelante que la metodología propuesta aquí no requiere, o bien, evita el uso de curvas de calibración en eficiencia. Esto es porque pueden obtenerse picos de buena tasa de conteo para los isótopos de interés en regiones muy próximas del espectro donde la eficiencia de detección es prácticamente la misma.

Los picos del espectro que se utilizarán están comprendidos en el rango que va de los 80 keV hasta los 200 keV, dónde puede apreciarse claramente que la eficiencia del detector varía muy poco en ese rango.

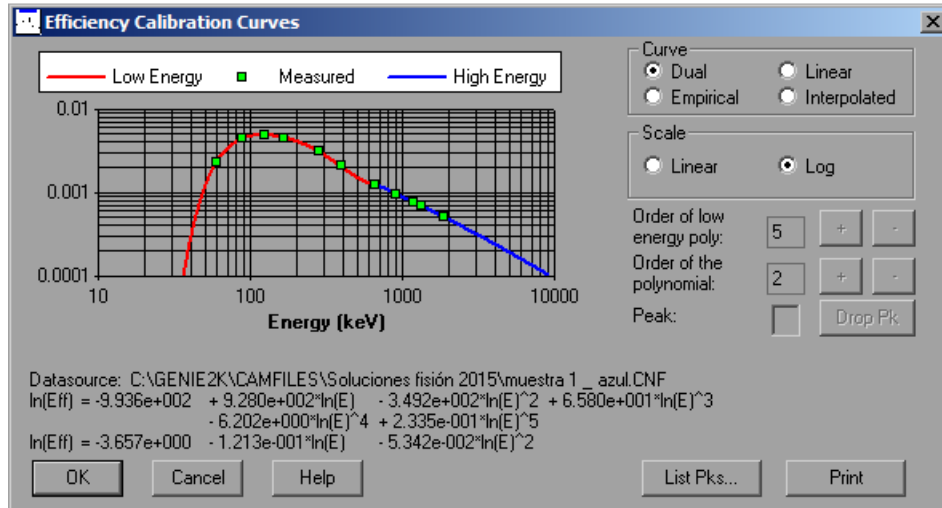


Figura 4.8 – Eficiencia del detector en función de la energía. Ventana de Genie-2000.

Al respecto de esto último, se verá luego que se efectuó una comprobación experimental de la escasa variabilidad de la relación de tasas de conteo en función de factores geométricos.

El procedimiento puede realizarse fácilmente en unos pocos pasos. Luego de colocada la muestra en el detector y la adquisición de datos, se obtiene un espectro que, para el caso de las muestras analizadas, todas conteniendo uranio de enriquecimiento de aproximadamente 90%, irradiado durante un período de 5 días y sometido luego a un procedimiento de separación de molibdeno, es esperable que presente una forma muy similar de una a otra muestra.

Como ejemplo se incluye aquí un espectro obtenido para la primera solución analizada.

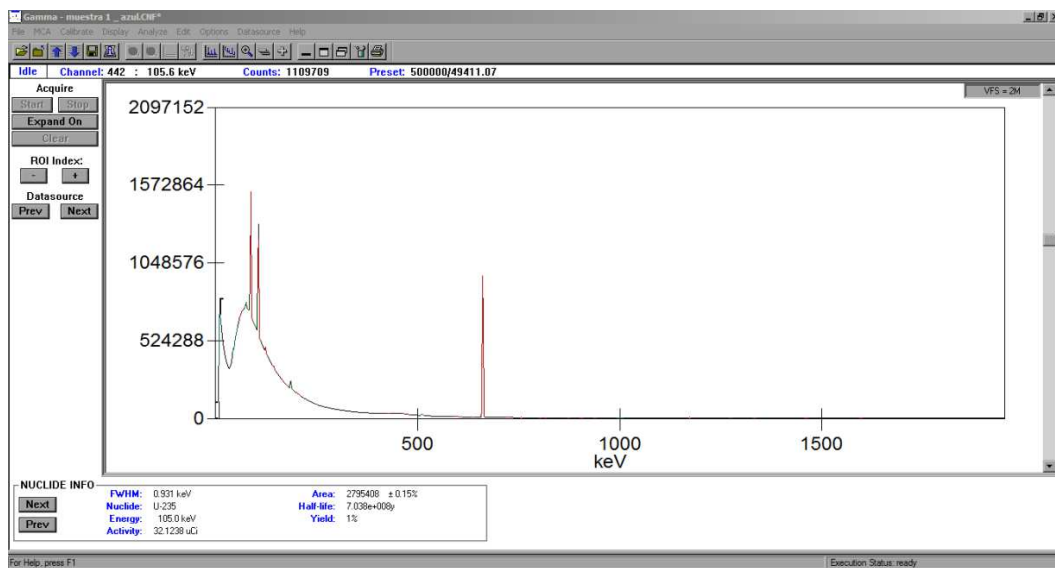


Figura 4.9 – Espectro de U-90% irradiado contenido en filtros de producción de Mo-99. Puede apreciarse claramente el pico del Cs-137 remanente luego de la separación de Mo-99 (662 keV) y los picos del Eu-155 a bajas energías.

Se incluye aquí, también, un acercamiento a los picos de 105 keV del Eu-155 y de 186 keV del U-235, para apreciar su proximidad en el espectro en relación a lo antedicho respecto de la independencia de la eficiencia.

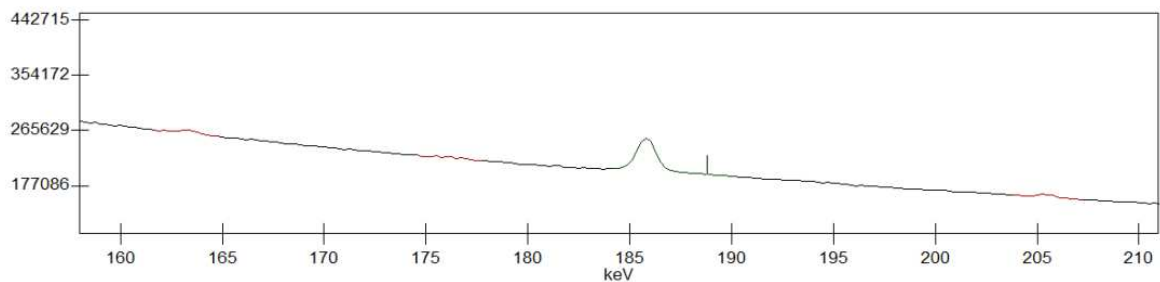
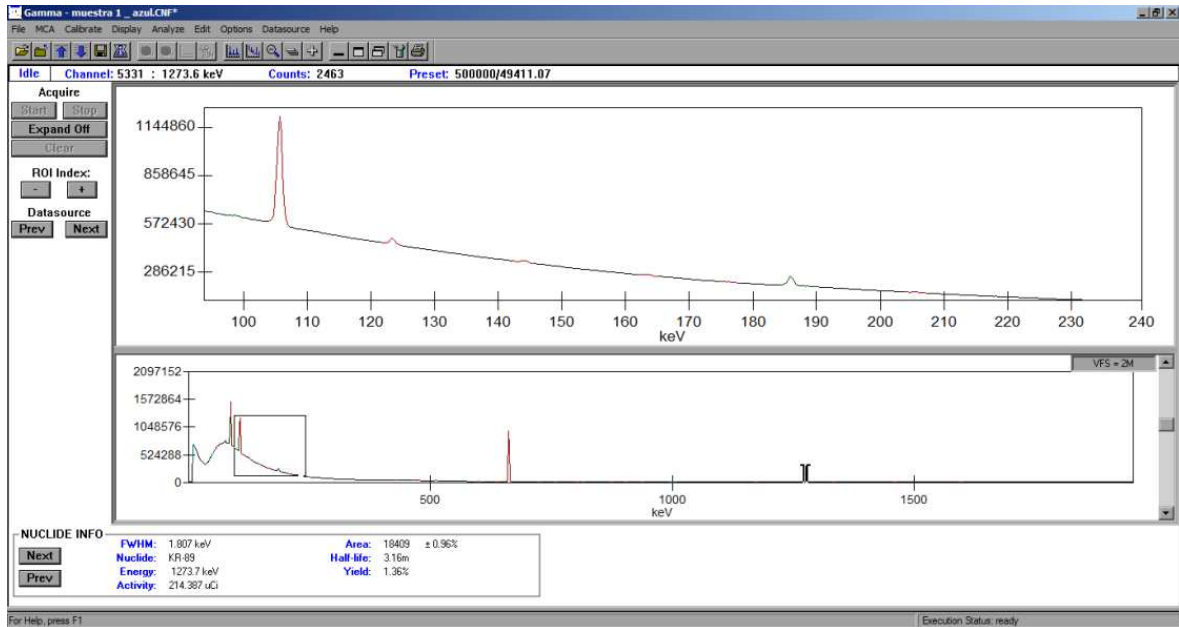


Figura 4.10 – Acercamiento a los picos de 105 keV del Eu-155 y 186 keV del U-235. Se incluye un acercamiento mayor al pico de 186 keV para poder apreciar mejor su forma.

Una vez obtenido el espectro, un procedimiento viable para su análisis se describe a continuación.

#### 4.4.7.1 Localización de picos

Mediante el menú “Analyze”, seleccionando la opción “Peak Locate”, se tienen diversas posibilidades de análisis del espectro. Se eligió para el análisis la opción de identificación por derivada segunda, descrita previamente en el capítulo sobre el software Genie-2000.

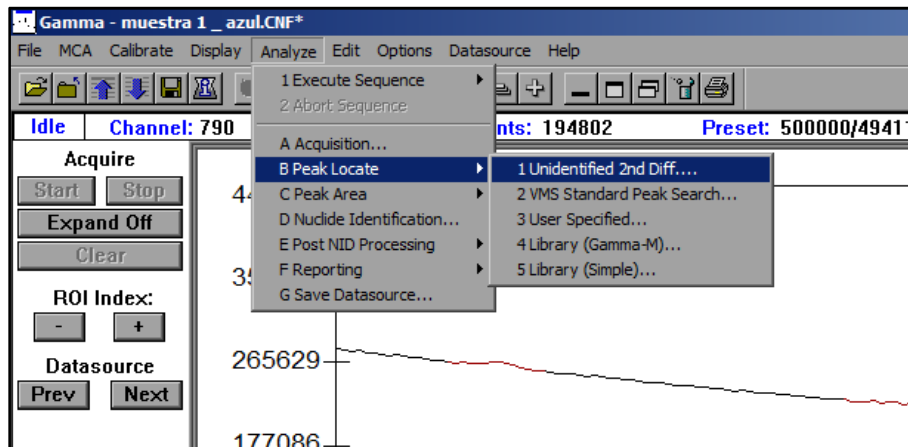


Figura 4.11 – Opción de localización de picos mediante derivada segunda

#### 4.4.7.2 Determinación del área de los picos

Nuevamente en el menú “Analyze”, puede seleccionarse entre las opciones de suma no lineal por ajuste de cuadrados mínimos o librerías (gamma-M), ambas descritas previamente. Se escoge la opción de ajuste por cuadrados mínimos.

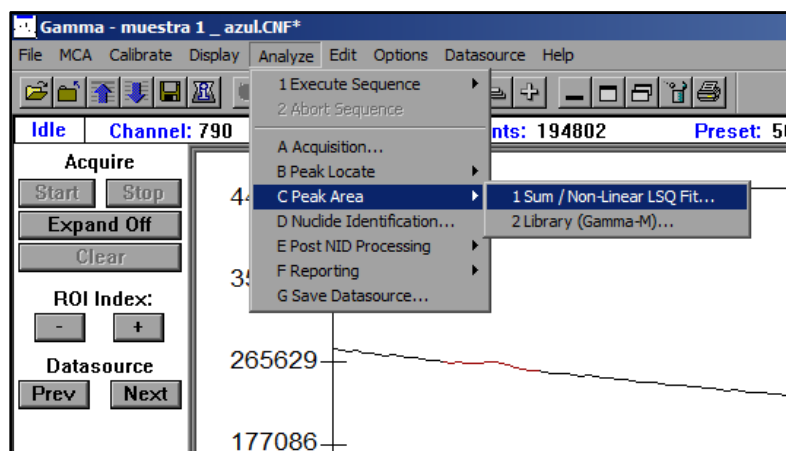


Figura 4.12 – Determinación del área de pico mediante ajuste por cuadrados mínimos

#### 4.4.7.3 Identificación de nucleídos

Si bien este paso es evitable para el objetivo que nos ocupa, permite el reconocimiento de los diferentes picos del espectro en función de cada nucleído identificado.

Cuando se elige la opción “Nuclide Identification” dentro del menú “Analyze”, el software Genie-2000 nos solicitará introducir o seleccionar una biblioteca para poder así identificar los picos hallados en el espectro en base a la información provista por ella.

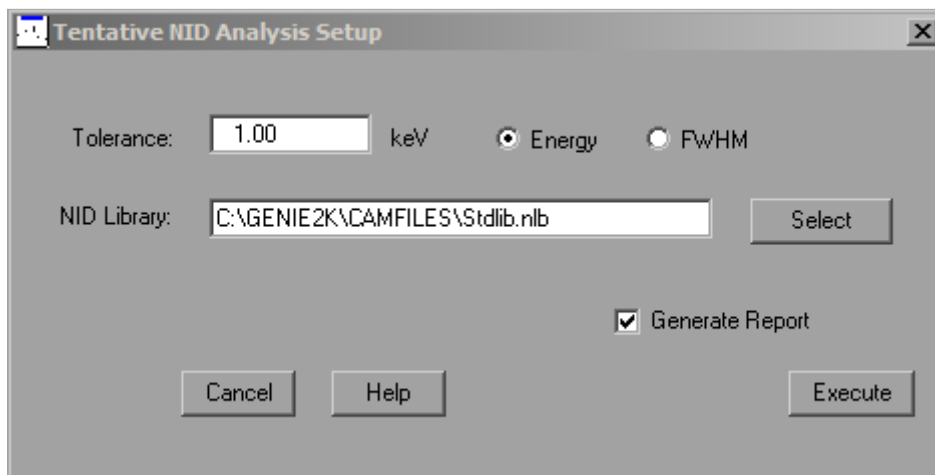
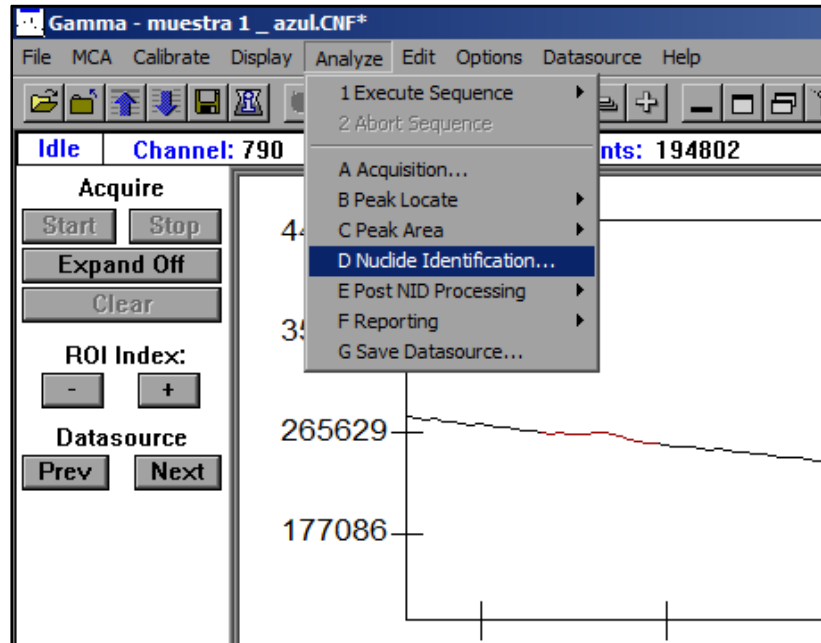


Figura 4.13 – Identificación de nucleídos mediante bibliotecas de Genie-2000.

En este paso es indicado solicitar al software que genere un reporte. Mediante dicho reporte se puede obtener información detallada incluyendo el nucleído hallado, los límites de la ROI y el centroide del pico, la energía correspondiente al centroide y el área neta de la ROI, que es lo que particularmente es de interés en este análisis.

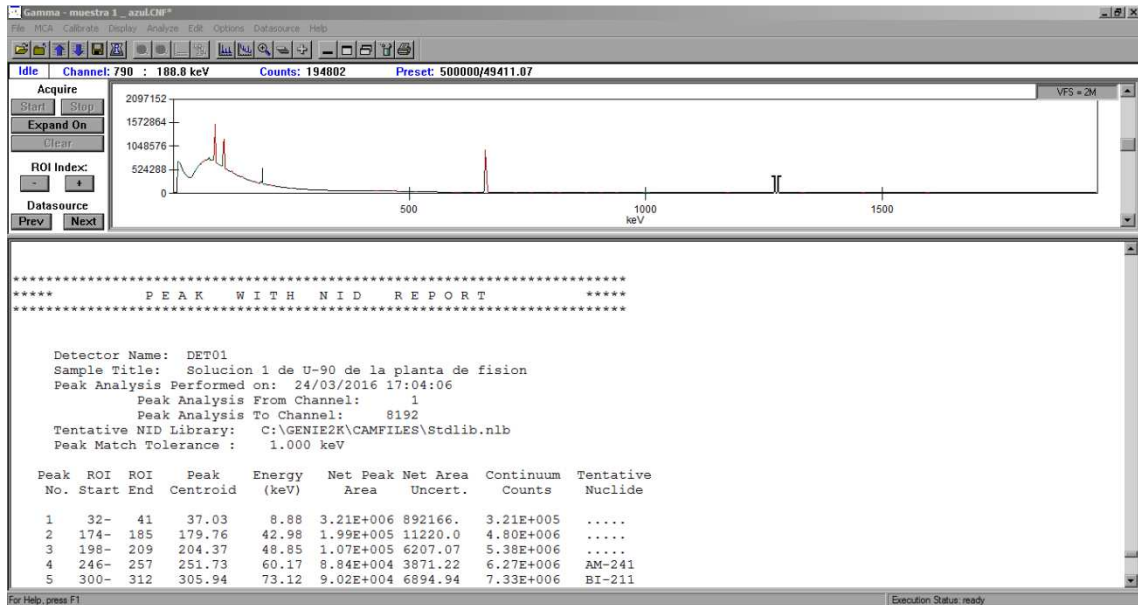


Figura 4.14 – Visión general del reporte final, que brinda información del espectro analizado.

Dado que el reporte identifica los nucleídos, si la biblioteca seleccionada es la correcta no será necesario utilizar tablas de energías gamma de diferentes radionucleídos (o bien conocer esas energías). En este caso, en particular, esto no es estrictamente necesario dado que se conocen en particular los radioisótopos de interés y sus energías. No obstante, puede aprovecharse el resultado arrojado por Genie-2000 para corroborar la existencia de los nucleídos buscados y así evaluar la tasa de conteo en los picos de interés.

#### 4.5 Determinación de isotopías mediante técnicas de espectrometría gamma de espesor infinito y de relación de picos

En este capítulo se desarrollará brevemente un caso especial de análisis en el que se determina, por medición de radiación, la abundancia fraccional de isótopos específicos de un elemento. Estas mediciones son a menudo aplicadas a muestras con uranio a fin de encontrar la fracción del isótopo fisible U-235, lo cual se conoce comunmente como “enriquecimiento” del uranio (dado que naturalmente el uranio 235 se encuentra en menores cantidades que en los materiales “enriquecidos” en él) o “isotopía” del uranio.

En la naturaleza, el uranio se presenta en forma de tres isótopos: el U-235 (0,720%), el U-234 (0,006%) y, principalmente, el U-238 (99,27%).

Cuando un material conteniendo uranio se irradia en un reactor (u otra fuente de partículas, particularmente de neutrones) se pueden generar otros isótopos del mismo, principalmente el U-236 (por captura del U-235) y U-237 (por reacción (n,2n) con el U-238). Es evidente que, en materiales en los que el isótopo 235 es muy abundante la formación de U-236 puede ser apreciable.

Isotopo	Energía de rayos gamma (keV)	Intensidad específica (gamma/s-g de isótopo)
<sup>232</sup> U	129.1	$6.5 \times 10^8$
	270.5	$3.0 \times 10^7$
	327.8	$2.7 \times 10^7$
<sup>233</sup> U	119.0	$3.9 \times 10^4$
	120.8	$3.2 \times 10^4$
	146.4	$6.6 \times 10^4$
	164.6	$6.4 \times 10^4$
	245.3	$3.8 \times 10^4$
	291.3	$5.8 \times 10^4$
	317.2	$8.3 \times 10^4$
<sup>234</sup> U	120.9	$5.4 \times 10^5$
<sup>235</sup> U	143.8	$7.8 \times 10^3$
	163.4	$3.7 \times 10^3$
	185.7	$4.3 \times 10^4$
	202.1	$8.0 \times 10^2$
	205.3	$4.0 \times 10^3$
<sup>238</sup> U	742.8	7.1
En equilibrio con <sup>234m</sup> Pa	766.4	$2.6 \times 10^1$
	786.3	4.3
	1001.0	$7.5 \times 10^1$

Tabla 4.1 – Energías más importantes de fotones gamma para los principales isótopos del uranio.<sup>19</sup>

La radiación utilizada en las técnicas de medición no destructivas por espectrometría es la radiación gamma, la cual es ampliamente dominada por la emisión del isótopo 235 (siendo particularmente importante el pico de energía de 185,7 keV). No obstante, en muestras de uranio de bajo enriquecimiento la radiación X (96 keV) es la componente más intensa del espectro de emisión.

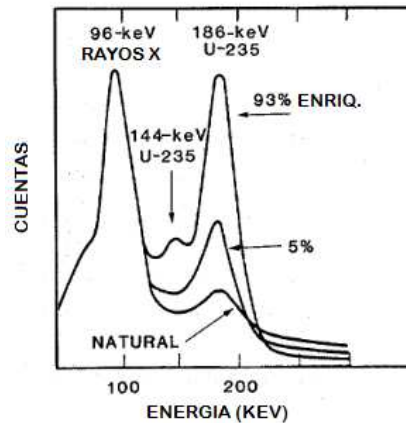


Figura 4.15 – Al crecer el enriquecimiento isotópico del uranio, el pico de 185,7 keV se vuelve más importante. Aquí, en un espectro de NaI(Tl) se comparan tres grados diferentes de enriquecimiento.<sup>20</sup>

Entre las técnicas usualmente utilizadas para medir isotopía de uranio en muestras se destacan dos: las técnicas de espesor infinito y las técnicas de relación de picos.

<sup>19</sup> *The Measurement of Uranium Enrichment (Chapter 7); Smith, Hastings A. Jr.; Los Alamos National Laboratory, EE.UU.*

#### 4.5.1 Técnicas de espesor infinito

El procedimiento básico de medición por esta técnica implica colocar un detector tras un colimador frente a una muestra indicada. El enriquecimiento se deduce de la intensidad del pico de 186 keV de radiación gamma correspondiente al U-235. Si la muestra de uranio es de longitud suficientemente grande sólo una fracción del total de rayos gamma de la muestra alcanzará el detector dada la propia absorción de los materiales de la muestra misma. Esta fracción visible de la muestra es determinada por el colimador, la geometría del detector y el camino libre medio de la radiación de 186 keV en el material de la muestra. El tamaño es independiente del enriquecimiento debido a que los diferentes isótopos del uranio presentan iguales propiedades de atenuación. Si la profundidad de la muestra a lo largo del eje de colimación es mucho mayor que el camino libre medio de los fotones de 186 keV en el material de la muestra, todas las muestras de igual composición física presentarán el mismo volumen visible al detector, lo que se conoce como criterio de espesor infinito. Una limitación evidente de esta técnica es que, dado que el detector no puede “ver” una profundidad de la muestra más que una cierta distancia, las mediciones siempre son superficiales (hasta una cierta profundidad). Esto implica que el material medido debe ser isotópicamente uniforme.

Compuesto de uranio	Densidad ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Camino libre medio (cm)	Espesor "infinito" (cm)
Metal	18.7	0.04	0.26
UF <sub>6</sub> (sólido)	4.7	0.20	1.43
UO <sub>2</sub> (sinterizado)	10.9	0.07	0.49
UO <sub>2</sub> (polvo)	2.0	0.39	2.75
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (polvo)	7.3	0.11	0.74
Nitrato de uranilo	2.8	0.43	3.04

Tabla 4.2 – Camino libre medio y espesores infinitos en diferentes compuestos de uranio para fotones de 185,7 keV (U-235).<sup>20</sup>

En mediciones sobre uranio metálico, considerando el caso de una muestra de un solo componente, todas las muestras de uranio puro metálico tendrán idénticos volúmenes visibles. En el caso de dos componentes, en el que el material está constituido por uranio y el material de la matriz de la muestra, la absorción producida por el material de la matriz es un factor adicional en la medición. Esto implica la necesidad de correcciones matemáticas por factores entre los que están incluidos coeficientes de absorción lineal de la matriz, espesor del contenedor de la muestra, etc.

#### 4.5.2 Técnicas de relación de picos

Para muestras cualesquiera que no cumplen la condición de espesor infinito es difícil corregir la intensidad de los rayos gamma de 186 keV con el fin de hallar el enriquecimiento. La técnica de

relación de picos requiere la medición de tasas de intensidades de rayos gamma de los isótopos principales. Conociendo esta información puede hallarse el enriquecimiento de uranio.

En el caso más simple de enriquecimiento de uranio, los componentes únicos de la muestra son el isótopo U-235 y el isótopo U-238. Si se tiene una medida de la cantidad de ambos (en base a algún pico de espectro gamma que corresponda o se relacione a alguno de ellos) es fácil obtener la isotopía de la muestra.

Sin embargo, si los isótopos U-234 o U-236 están presentes en cantidades significativas (lo cual generalmente sucede en el caso de materiales altamente enriquecidos e irradiados) deberán medirse otros picos gamma que involucren a esos isótopos. Por ende, las expresiones matemáticas se vuelven algo más complejas.

El principal problema en las técnicas de relación de picos para determinar enriquecimiento de uranio es conocer la relación de fracciones de U-235 y U-238. El pico más intenso de la radiación gamma del U-238 se halla en el rango de 700-1000 keV, y se obtiene de la hija Pa-234m. Dado que el pico adecuado para medir U-235 está ubicado en las cercanías de 186 keV, las diferencias de energías hacen inevitable la determinación de las eficiencias de detección en los distintos rangos de energías involucrados. Es decir, se necesita un patrón de calibración para los diferentes rangos de energía y la obtención de una curva de eficiencias, lo cual, a su vez, obliga a establecer aspectos generales de medición como geometría de la muestra, distancia fuente-detector, etc.

El método suele implicar iteraciones y, debido a superposiciones de picos (que en ocasiones pueden contar con una relativamente mala estadística de medición debido a la poca intensidad) suele requerir también modelos de ajuste de los picos del espectro.

Las ventajas generales del método de relación de picos respecto al de espesor infinito son que el enriquecimiento puede ser determinado sin el uso de estándares o la necesidad de conocer constantes de calibración dependientes de la geometría, además de que no necesita satisfacerse el criterio de espesor infinito. Sin embargo, las principales desventajas incluyen una muy baja intensidad en las hijas del U-238, la necesidad de equilibrio secular entre el U-238 y sus hijas y la necesidad de homogeneidad isotópica en la muestra.

Algunos fotopicos de diferentes radionucleídos pueden superponerse dada la proximidad de sus valores de energía por lo que la diferencia entre ellos es menor al poder de resolución. Un ejemplo explícito de ello es la interferencia entre el fotopico de 185,7 keV del U-235 y el de 186,1 keV del Ra-226 con intensidades del 57,2% y 3,5%, respectivamente.

Este problema puede ser fácilmente manejado si el radionucleído de interés presenta otras transiciones gamma con valores de intensidad razonables. Adicionalmente, la existencia de equilibrio secular entre ciertos radionucleídos puede ser de gran ayuda. En estos casos es necesario un tratamiento matemático para extraer las cuentas netas contribuidas por cada radionucleido. Es posible efectuar una relación entre el Ra-226, el U-235 y el U-238 para determinar isotopías de muestras ambientales. Además del pico de 185,7 keV para determinar el U-235, pueden utilizarse el pico de 1001,3 keV ( $i = 0,837\%$ ) del Pa-234m para determinar el U-238. No es necesario conocer el Ra-226 por equilibrio secular, dado que este puede saberse más fácilmente mediante las transiciones de los productos de su cadena de decaimiento Pb-214 y Bi-214, usándose 295,2 keV (18,5%) y 351,9 keV (38,5%) para el Pb-214 y 609,3 keV

(44,8%) y 1120,3 keV (14,8%) para el Bi-214. Se hace esencial el uso de un contenedor hermético en estas muestras durante 30 días para evitar escape de radón que afecte el equilibrio con el Ra-226. El U-238 es frecuentemente estimado usando las transiciones de energías de 63,3 keV (3,6%) y 92,6 keV (4,9%) de su hija directa, el Th-234. Varias restricciones deben ser aplicadas al uso de estas líneas debido a las interferencias y la autoabsorción.

A partir de un tratamiento matemático apropiado puede concluirse que la actividad de U-235, siendo Ra-226 una interferencia, es<sup>20</sup>:

$$A_{U235} = 1,75 \cdot \left( \frac{C_{186keV}}{\epsilon_{186keV}} \right) - 0,063 \cdot A_{Ra226}$$

Donde “c” es la tasa de conteo y “ε” la eficiencia. Luego, la actividad del U-238 puede medirse con el pico de 1001 keV del Pa-234m y la isotopía se puede conocer relacionando las cantidades del U-235 y el total de U en base a la suma de isótopos 235 y 238.

Es evidente que, además de depender de la eficiencia y otros factores, este método no es aplicable a material irradiado, dado que el fondo gamma no permite medir los picos considerados y, además, el U-236 debe ser determinado o estimado para hallar correctamente la isotopía, por lo que no pueden relacionarse en forma directa masas de U-235 y U-238 únicamente.

Veremos más adelante que las desventajas mencionadas, tanto para los métodos de espesor infinito como aquellos que relacionan picos del U-235 y U-238, se resuelven prácticamente en su totalidad relacionando un monitor de quemado con la masa total de uranio en el caso de material irradiado. El método que se propone no requiere, además, de curvas de eficiencia (puede aplicarse a cualquier geometría, forma física, etc.), uso de colimadores ni geometrías determinadas y es aplicable detectores gamma que puedan brindar un espectro de energías aceptable, incluso si la resolución en energías no es tan elevada (es decir, podría aplicarse, por ejemplo, un detector de centelleo).

No obstante, también veremos que el método requiere el conocimiento de ciertos parámetros con mucha certeza para que los resultados sean buenos (en esencia, de la isotopía inicial y el tiempo de decaimiento), implica correcciones que dependerán de las condiciones de irradiación del material (de los tiempos de irradiación, fundamentalmente) y su campo de aplicación está limitado a ciertos materiales (por ejemplo, no es aplicable a muestras de uranio no irradiadas).

#### 4.5.3 Monitores de quemado

Luego de un período significativo de exposición del combustible en un reactor nuclear, las emisiones del uranio y el plutonio son completamente enmascaradas por la radiación de los productos de fisión así como de los componentes estructurales activados y los elementos

<sup>20</sup> Y.Y. Ebaid, *Use of gamma-ray spectrometry for uranium isotopic analysis in environmental samples*, Rom. Journ. Phys. Vol.55, Nos 1-2 P69-74.

transuránicos que se generan como consecuencia del proceso de fisión y captura neutrónica. Por ende, la posibilidad de medirlos se complica y los métodos previamente descritos se vuelven difíciles de aplicar. En este contexto, han de ser aplicadas formas de medición indirectas basadas en propiedades de los productos generados durante la irradiación, siendo el caso más común el uso de los productos de fisión producidos. Estos productos de fisión se denominan “monitores de quemado” dado que pueden indicar el grado de consumo del material físil en función de la producción de los mismos. Si bien el presente texto se centra en la medición de la radiación emitida por ellos (particularmente la radiación gamma), se hará también una mención a metodologías que implican el uso de separación cromatográfica por HPLC.

Se define como “quemado”, medido en porcentaje de átomos, al número de fisiones cada 100 núcleos de material físil (uranio o plutonio) inicialmente presentes en el combustible. La “exposición” es definida como la energía integrada que se libera por fisión en los nucleídos inicialmente presentes en el combustible. Existe una relación de aproximadamente 9,6 GW-d/tU cada 1% de grado de quemado, aunque esto cambia en función de la proporción de plutonio y uranio, dado que la energía media liberada por fisión no es la misma para ambos.

Un aspecto importante en el uso de monitores de quemado es el conocimiento de los rendimientos de fisión. Esto ya fue mencionado en el capítulo 2.2 del presente trabajo, no obstante, se profundizarán algunos aspectos relacionados al concepto en cuestión.

En las reacciones de fisión las fuentes principales de energía son los elementos U-235, Pu-239 y Pu-241 con alguna contribución (en algunos casos) de la fisión por neutrones rápidos del U-238.

Exposición (GWd/tU)	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>239</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu
0	100.0	0.0	0.0	0.0
1.2	88.1	6.7	5.1	0.01
4.7	76.3	6.9	16.4	0.35
9.9	60.6	7.4	29.6	2.4
15.1	49.5	7.8	37.5	5.3
20.0	41.1	8.1	42.8	8.0
25.6	32.9	8.5	47.3	11.3
29.6	27.6	8.8	40.9	13.7
34.7	23.8	9.9	58.2	18.1
40.0	16.7	9.3	55.3	18.7
46.8	11.7	9.6	57.5	21.2

Tabla 4.3 – Porcentaje de fisiones totales en función de la exposición para un combustible de PWR de enriquecimiento del 2,56% <sup>21</sup>

Puede verse en la tabla 4.3 que para un combustible tipo de PWR, de enriquecimiento mucho menor a uranio de alto enriquecimiento, para una exposición equivalente a 1% de quemado (según las cifras mencionadas previamente) el principal generador de productos de fisión sigue siendo el U-235. Es de esperarse que, para enriquecimientos muy altos este número sea

<sup>21</sup> Irradiated fuel measurements (Chapter 18); Phillips, J.R.; Los Alamos National Laboratory; EE.UU.; 2007.

prácticamente el 100% por dos razones: la primera, por la cantidad relativa de U-235 respecto al resto de los actínidos pero, además, porque a bajas concentraciones de U-238 la producción de Pu-239 será mínima y, como puede verse claramente en la tabla, sólo el Pu compete en la producción de productos de fisión con el U-235, especialmente el isótopo 239.

La existencia de un flujo neutrónico lento (las temperaturas de reactores de investigación suelen ser bajas, siendo del orden de 40 a 50°C en el caso del reactor RA-3 y el flujo neutrónico, se estima, es prácticamente homogéneo en las posiciones de irradiación de blancos) implica una aún menor capacidad de producción de plutonio o fisión rápida del U-238.

Un espectro de material irradiado tipo de un PWR que sufrió una exposición de 32 GW-h/tU y se le permitió un enfriamiento de 9 meses presentará la forma de la figura 4.16.

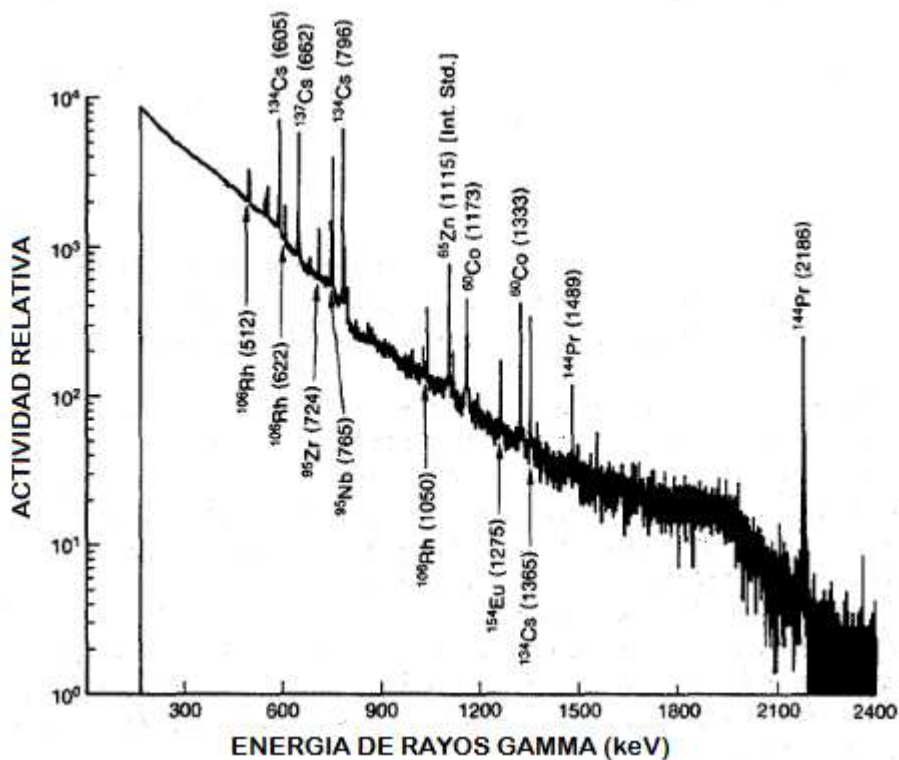


Fig. 4.16 – Espectro gamma de un combustible de PWR con exposición de 32 GWd/tU y 9 meses de enfriamiento.<sup>22</sup>

Es interesante notar que apenas unos diez nucleídos son medibles en dicho espectro. Es decir que para tiempos cortos de enfriamiento existen pocos nucleídos que puedan medirse, siendo esencialmente imposible medir actínidos como el U-235, aun si están presentes en porcentajes elevados. Con respecto a este punto, la gran ventaja del método que se propone en el presente trabajo es que el material irradiado presenta tiempos de decaimiento de más de 20 a 30 veces el indicado anteriormente y, adicionalmente, muchos de los productos de fisión que podrían afectar la detección y cuantificación de los radioisótopos de interés son separados de la matriz sólida por la disolución alcalina del Mo-99.

Para la utilización de productos de fisión como monitores de quemado en base a su generación de radiación gamma es necesario que se cumplan algunas condiciones, con algunas salvedades que se harán luego de enumerar las mismas:

- 1) La sección eficaz de captura neutrónica de los productos de fisión debe ser lo suficientemente baja como para que la concentración de los mismos sea debida exclusivamente a la fisión de elementos pesados y no a reacciones de captura secundarias.
- 2) El período de semidesintegración debería ser largo en comparación al tiempo de irradiación, por lo que la cantidad de productos de fisión presentes habría de ser aproximadamente proporcional al número de fisiones.
- 3) Los productos de fisión medidos deberían presentar rendimientos aproximadamente iguales para el uranio y plutonio mayoritarios del combustible. Si los rendimientos resultan sustancialmente diferentes el rendimiento de fisiones efectivo dependerá de la historia de operación del reactor.
- 4) Los productos de fisión deben presentar rayos gamma de energías relativamente altas (500 keV o más) si los mismos se utilizan para medir combustibles irradiados sin dismantelar.

Estos últimos dos aspectos no resultan de interés en el objetivo del presente trabajo, dado que el material a analizar no presenta cantidades significativas de plutonio ni se hace la medición en forma directa desde un combustible, o bien, desde los propios filtros que fueron procesados.

Si las condiciones son satisfechas, la actividad de los rayos gamma medidos, A, es proporcional al número N de núcleos producto de la fisión:

$$A = \varepsilon \cdot i \cdot S \cdot \lambda \cdot N \cdot e^{-\lambda T}$$

Siendo  $\varepsilon$  la eficiencia absoluta del detector,  $i$  el factor de intensidad de la radiación gamma,  $S$  el factor de atenuación,  $\lambda$  la constante de decaimiento del producto de fisión y  $T$  el tiempo de enfriamiento.

Luego, el quemado puede determinarse como:

$$\% \text{ quemado (atomos)} = 100 \cdot \left( \frac{N}{Y \cdot U} \right)$$

Siendo  $Y$  el rendimiento del producto de fisión en cuestión y  $U$  el número de átomos de uranio inicialmente presentes.

En este contexto, el Cs-137 es el más ampliamente aceptado de los monitores de quemado debido a que su sección eficaz de captura neutrónica es despreciable y el período de

semidesintegración de 30 años, lo que evita el uso de corrección por historia de quemado del reactor, además de que su rendimiento de fisión es casi equivalente para el U-235 y el Pu-239.

No obstante, uno de los problemas presentados por el Cs-137 es su solubilidad en medio alcalino: la mayor parte de los isótopos de Cs generados son arrastrados por la fase acuosa a través de los filtros, por lo que el sólido no conserva la cantidad de Cs proporcional al quemado.

#### **4.5.4 Método del Nd-148 como monitor de quemado utilizando espectrometría de masas**

La medición del contenido de Nd-148 es el método más exacto para determinar el grado de quemado. Los métodos no destructivos, en particular la espectrometría gamma, presentan la importante ventaja de la simplicidad. Sin embargo, la medición de Nd-148 por espectrometría de masas es un método más exacto.

En la espectrometría gamma, algunos emisores suelen ser inaplicables porque migran durante la irradiación (esto es, si se quiere conocer el quemado en diferentes puntos o zonas del reactor o en un combustible).

Por lo antedicho, la espectrometría gamma es, a menudo, aplicada a medir el quemado en muestras similares.

En el contexto de la espectrometría gamma para medir quemado, el uso de las relaciones de actividades de productos de fisión es, por lo general, de mayor interés, en particular Cs-134/Cs-137. En éste caso es fundamental un buen conocimiento de las secciones eficaces del Cs-133 en el flujo térmico, epitérmico y rápido, puesto que a partir de él se genera el Cs-134. Además, medir por esta vía (la relación de isótopos del cesio) requiere de al menos tres años de tiempo de enfriamiento.

La medición de quemado por vía del Nd-148 por doble dilución isotópica es más exacta, pero como contrapartida es un ensayo destructivo, más complejo de llevar a cabo y algo más costoso. Pero, además de la ventaja de la mayor exactitud, el método de Nd-148 evita los problemas de conocer aspectos vinculados al decaimiento. Otra ventaja importante del uso de Nd-148 es que los rendimientos de fisión para el U-235 (1,65%) y el Pu-239 (1,66%) son muy próximos.

El análisis basado en Nd-148 requiere el corte de material irradiado (usualmente en pequeñas porciones o “cupones”) y su disolución en HNO<sub>3</sub>. Luego, se mide la concentración de U y Nd de una muestra diluida mediante espectrometría de masas.

El método de Nd-148 debe considerar que el Nd-147 tiene una sección eficaz de captura de 440 barn, por lo que un 3-4% extra de núcleos de Nd-148 pueden generarse más allá de los generados por fisión.

#### 4.5.5 Uso de relación de actividades para medir quemado

El quemado de combustible irradiado puede ser determinado a partir de relaciones de algunos isótopos producidos (o preexistentes) en el combustible. Por ende, utilizando la ecuación de actividad previamente enunciada puede relacionarse la actividad de dos isótopos diferentes.

Los casos más comunes de uso como monitores de quemado de un par de isótopos son el Cs-134/Cs-137 y Eu-154/Cs-137. De nuevo, es claro que en caso de no poder utilizar isótopos del Cs esta técnica se vuelve inaplicable y se requiere encontrar otros isótopos indicados para tal fin.

El Cs-134 se produce en el reactor tanto por fisión como por captura del Cs-133, por lo que se produce por dos interacciones diferentes. Debido a ello, la concentración de Cs-134 en el combustible es aproximadamente proporcional al cuadrado del flujo neutrónico. Dividiendo la concentración de Cs-134 por la de Cs-137, que es directamente proporcional al flujo neutrónico, se obtiene una relación que presenta proporcionalidad al quemado. En la práctica la relación Cs-134/Cs-137 presenta una dependencia prácticamente lineal con la exposición.

Una ventaja presentada por el uso de la relación Eu-154/Cs-137 es el período de semidesintegración del Eu-154, el cual es de 8,5 años contra los 2,06 años del Cs-134, lo que hace al Eu-154 más independiente de los tiempos de decaimiento (por ejemplo, esto es especialmente útil si un material es irradiado y luego enfriado para volver a irradiarlo posteriormente).

Las relaciones de actividades de isótopos son mucho más sencillas de determinar que las actividades absolutas dado que solo es necesario conocer las eficiencias relativas del detector ante la muestra medida. No obstante, en los casos antes mencionados las energías usualmente utilizadas son lejanas en el espectro gamma, por lo que, de todos modos, no es posible una simplificación que evite una calibración. El uso de energías próximas puede resultar ventajoso dado que en ese contexto la relación de eficiencias puede ser prácticamente igual a la unidad, lo que permite medir sin ningún tipo de calibración previa de eficiencias. Este último es el caso del método que se propone en el presente trabajo.

#### 4.6 Isótopos del europio en espectrometría gamma

En la naturaleza, el europio se encuentra como Eu-151 y Eu-153. Mientras que el segundo es estable, el primero es radiactivo (emisor alfa) con un periodo de semidesintegración grande, de  $4,62 \times 10^{18}$  años, por lo que, inclusive, se lo ha considerado estable durante mucho tiempo.

Al irradiar uranio en los reactores nucleares se produce una gran diversidad de productos de fisión. Los isótopos del europio, especialmente el 153, 154, 155, están entre ellos, resultando la cantidad producida bastante importante. Por el contrario, es marginal la producción de Eu-151 y Eu-152, el primero por su bajo rendimiento de producción por fisión, el segundo por ello y porque no puede formarse por captura dado que el Eu-151 no se genera.

La producción de isótopo Eu-153 es importante y también lo es la de Eu-154, especialmente por captura del primero, siendo menor la formación del último por fisión.

El Eu-155 tiene un rendimiento de producción por fisión relativamente alto, al menos en relación al resto de los isótopos del Eu.

Desde el punto de vista de la espectrometría gamma, uno de los isótopos de importancia es el Eu-152, puesto que el mismo presenta una gran cantidad de picos medibles en prácticamente todo el espectro de energías gamma, lo cual lo hace ideal como fuente de calibración.

En lo que respecta a determinación de quemado, son importantes el Eu-154 y Eu-155 debido a que se producen en cantidad apreciable (especialmente el último) y sus períodos de semidesintegración son del orden de varios años (8,589 y 4,68 años, respectivamente), por lo que estarán presentes en materiales irradiados aún luego de varios años de decaimiento.

En el contexto del presente trabajo son interesantes, además, dado que presentan fotopicos medibles en el orden de 100 a 200 keV (105,3 keV para el Eu-155, 123,1 keV para el Eu-154), donde se encuentra el fotopico más importante del U-235 (185,7 keV). Esto permite, a priori, obviar la, a veces, complicada tarea de obtener una curva de eficiencias (y depender de la geometría y demás propiedades de la muestra a medir).

## 5. Instalación, propósitos y equipamiento

### 5.1 Propósitos y antecedentes de la instalación LFR

La instalación LFR (Laboratorio Facilidad Radioquímica) es un laboratorio radioquímico multipropósito que está constituido por dos sectores principales, denominados Celdas Alfa-Beta-Gamma (CABG) y Laboratorio de Ensayos Radioquímicos (LDER). Mientras que en el primero el objetivo principal es el reprocesamiento de material nuclear irradiado, en el segundo existe equipamiento radioquímico diverso que permite realizar mediciones de emisores alfa (cámaras alfa, con posibilidad de hacer espectrometría), beta (centelleo líquido y contador proporcional) y gamma (centelleo sólido, detectores de semiconductor de germanio hiperpuro, uno con ventana de Be para bajas energías), lo que implica que la instalación cuenta con el equipamiento adecuado para la realización del estudio de interés y, a la vez, se encuentra durante el desarrollo del mismo en condiciones operativas favorables debido a que su principal propósito brinda la posibilidad de contar con material indicado para realizar las mediciones.

Previamente a la actual función del laboratorio CABG, éste fue utilizado para la medición del grado de quemado de los combustibles diseñados por CNEA para el reactor australiano OPAL (INVAP). El método utilizado para dicha medición fue la irradiación de placas y su disolución en celdas para luego determinar el quemado mediante neodimio producido durante la fisión, medido por técnica de HPLC y espectrometría de masas<sup>22</sup>. En el transcurso de algunos años las tareas del LFR se concentraron en el laboratorio LDER. Mediante el reacondicionamiento del laboratorio CABG, en particular de sus celdas (descontaminación, adaptación, recambio de equipamiento, diseño de equipos y montaje de los mismos) se preparó éste sector de la instalación LFR para la tarea de reprocesamiento.

La determinación de quemado por Nd-148 fue efectuada en la instalación LFR a principios de los años 2000. Cupones de combustible de siliciuro de uranio al 20% de enriquecimiento fueron disueltos en celdas radioquímicas para luego determinar la composición isotópica del uranio en los isótopos U-235, Pu-239 y Nd-148 por espectrometría de masa por ionización térmica.

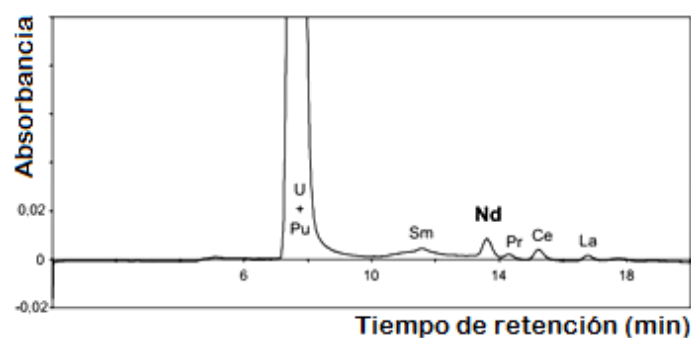


Fig 5.1 – Separación de U+Pu y Nd en función del tiempo de retención mediante HPLC.<sup>23</sup>

<sup>22</sup> THE LFR FACILITY (CNEA) FOR BURNUP DETERMINATION IN URANIUM SILICIDE FUELS 20% 235U; C.Devida, E.Gautier, D.Gil, A.Stankevicius; Comisión Nacional de Energía Atómica; 2002 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Bariloche, Argentina, November 3-8, 2002

Luego de la disolución en celdas, una alícuota se transfería a caja de guantes donde se realizaba una separación por HPLC. Las fracciones recolectadas de Nd por un lado y U+Pu por otro eran cargadas en filamentos de renio para análisis isotópico.

Mediante mezclado previo a la cromatografía con soluciones añadidas certificadas de U-233 y Nd-150 (prácticamente no presentes en combustibles gastados) se puede aplicar el principio de dilución isotópica para determinar el contenido de los isótopos.

Actualmente la instalación LFR sufrió modificaciones en función de su objetivo principal (reprocesamiento) que impiden la aplicación de esta técnica. No obstante, su realización tampoco se vería justificada, dado que las mediciones de isotopía necesarias pueden ser realizadas sin determinación de grado de quemado mediante espectrometría de masas (ICP-MS). Sin embargo, esta operación no puede ser realizada por la propia instalación y se justifica su solicitud para un preciso balance de masas y control de salvaguardias pero, en ocasiones, no resulta de carácter práctico para un control de las masas que ingresan y egresan del proceso en forma rutinaria, especialmente desde el punto de vista del control administrativo y del conocimiento global de la marcha del proceso en sí.

La técnica propuesta en el presente trabajo permite estimar con buena aproximación las isotopías con tiempos de medición del orden de un día o menos.

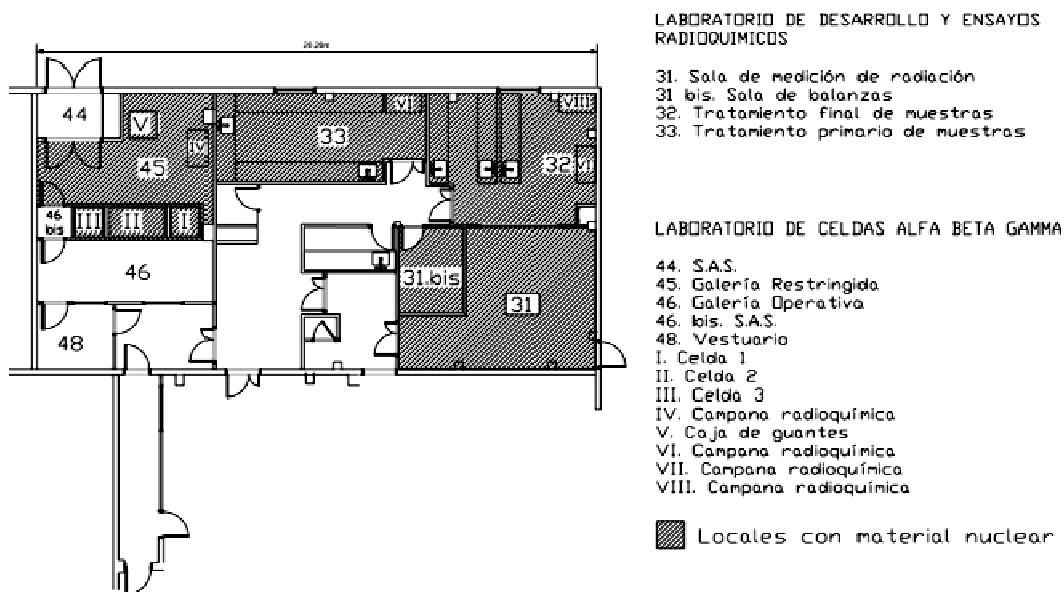


Fig 5.2 – Plano del laboratorio LFR y subdivisiones. Se indican sombreadas las áreas donde puede existir material nuclear.

La instalación LFR es una instalación Clase I dedicada, principalmente, al reprocesamiento de material nuclear irradiado. Dicho material nuclear se encuentra en forma de sólidos, precipitados durante el proceso de separación de molibdeno, retenidos en filtros de acero inoxidable sinterizado. El enriquecimiento de los primeros combustibles irradiados (y placas para producción de molibdeno) en el reactor RA-3 del Centro Atómico Ezeiza era de 90% de isótopo 235 y, durante el desarrollo del presente, dicho uranio fue procesado por la instalación.

Existen ciertos parámetros cuyo conocimiento es de gran utilidad durante la operación normal de la instalación. Entre ellos, se destacan la concentración de uranio en la solución obtenida por disolución de los sólidos contenidos en los filtros de acero inoxidable y la isotopía del uranio, puesto que la misma no es exactamente del 90% y, dado que el material resulta irradiado, la relación entre el isótopo fisionable (U-235) y el resto varía respecto a los valores nominales de los blancos de irradiación. Estos dos parámetros son fundamentales para el control de masas que ingresan así como las que salen del proceso. De éste modo, se cuenta con información valiosa para el control administrativo (del riesgo de criticidad, que depende fundamentalmente de la masa de isótopo 235), el balance de masas de la instalación y la información concerniente a salvaguardias nucleares (por ejemplo, para aproximaciones a la diferencia entre lo declarado por el remitente y lo realmente encontrado por el destinatario).

No obstante, la obtención de dicha información puede presentar tiempos que, en ocasiones (especialmente en lo que respecta al control administrativo) pueden resultar mayores a los deseables dado que, más allá de la toma y preparación de las muestras, las mediciones correspondientes no pueden ser realizadas por el propio laboratorio.

Por ello, una buena aproximación a los mismos en tiempos relativamente cortos la brinda la espectrometría gamma. La medición de las cantidades de isótopo 235 en una muestra por espectrometría gamma en un detector de germanio hiperpuro puede efectuarse, usualmente (dependiendo de la muestra), en un plazo de un día con estadística aceptable para un control rutinario. Conociendo la isotopía, puede saberse también la concentración de uranio total y, así, extrapolar los resultados al total hallado. Sin embargo, la determinación de dicha isotopía con un grado de incertidumbre aceptable para cuantificación de material nuclear debe efectuarse mediante espectrometría de masas, por lo que la propia instalación no está en condiciones de realizarla y dicha tarea se encomienda a un tercero. Si bien ésta última, así como la medición de concentración (efectuado por método de Davies y Gray) para fines formales, como la declaración de masas de salvaguardias, requiere que la medición sea llevada adelante por un laboratorio con métodos certificados, resulta de utilidad la aproximación de ambos parámetros para el conocimiento del funcionamiento de la etapa de disolución, una primera aproximación a las diferencias de masas entre lo declarado y lo hallado y el control administrativo de masas para evitar criticidad en la instalación.

Por lo antes expuesto, es de especial interés el desarrollo de un método que permita, simultáneamente a la medición de la concentración de uranio en las muestras tomadas, la determinación de la isotopía dentro de un margen aceptable de error.

## **5.2 Breve descripción del proceso de recuperación**

La separación en fase sólida se ha vuelto muy conveniente, especialmente a escala de laboratorio: reduce el consumo de solventes, es rápida y no requiere de equipamientos complejos o partes móviles. Esto la hace particularmente útil para operar en el interior de una celda radioquímica, a lo que se adiciona que su uso puede mejorar los rendimientos de recuperación (los datos obtenidos experimentalmente indican categóricamente la veracidad de esta afirmación: los rendimientos alcanzados están por encima del 95% de uranio purificado obtenido al final del proceso respecto al cargado en columnas).

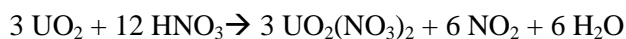
Publicaciones recientes indican que estos procesos estarían comenzando a ser aplicados o, al menos, considerados en plantas de producción de Mo-99 durante la etapa de purificación en el reprocesamiento de uranio, como se puede inferir de publicaciones recientes de la planta de producción de Petten, Holanda (Nuclear Research and Consultancy Group).

Los sustratos poliméricos presentan una gran resistencia a un variado rango de pH y resisten, además, dosis importantes de radiación sin ser alterados, al menos en forma apreciable.

El uso de resinas poliméricas se fundamenta en su adecuada capacidad para retener extractantes orgánicos polares, siendo que su porción de carácter más orgánico se vincula al polímero y su porción más polar queda expuesta a la retención de un soluto polar (en este caso, el uranio). Estas resinas tienen una capacidad de tolerar valores extremos de pH que los sustratos basados en sílica no pueden.

La resina Amberlite XAD-7 fue seleccionada para tal fin (con una adecuación que implicó una carga del solvente o “impregnación” de TBP por la técnica de la “vía seca”, embebiendo la resina en el solvente orgánico y luego evaporando el exceso mediante un equipo rotavapor).

El uranio retenido como óxido de uranio (IV) en los filtros de acero inoxidable sinterizado es disuelto en ácido nítrico concentrado. Por una reacción de óxido-reducción, este produce nitrato de uranio (VI) hidrosoluble.



Si bien se esperaba que la reacción pudiera ser violenta y, por lo tanto, producirse elevaciones importantes de presión por la producción de óxidos de nitrógeno, en la práctica esto no se verificó. De hecho, si bien la instalación fue acondicionada para la disolución en caliente (se instaló un sistema calefactor en el disolvedor, con posibilidad de recambio de resistencias, lazo de control de temperaturas y baño circulador asociado al condensador), los resultados obtenidos durante dicho proceso indicaron que no existen diferencias comprobables entre la disolución a temperatura ambiente y el uso de temperaturas superiores a los 50°C.

El TBP es un solvente indicado para separación de uranio. Si bien es cierto que el plutonio tiene un coeficiente de partición aceptable en TBP (es decir, se retendrá junto con el uranio), la cantidad producida del mismo en la generación del isótopo 99 del molibdeno en el reactor es usualmente poca por el corto tiempo de irradiación, el flujo neutrónico lento y el elevado enriquecimiento en U-235.

Los procesos de reprocesamiento implican operaciones en forma remota y, aún así, muchas veces requieren un tiempo prudencial de decaimiento, estando los filtros procesados en el orden de los 20 a 30 años. La primera purificación (dado que se efectúan dos procesos de purificación por lote) se llevó a cabo en una celda radioquímica, donde se extrajo la gran mayoría de los productos de fisión, destacándose el Cs-137 y el Sr-90 desde el punto de vista de la dosis a los operadores y el riesgo radiológico. La espectrometría gamma indicó una presencia importante de los isótopos 154 y 155 del europio, menos importantes radiológicamente por su baja energía.

Por supuesto que, dado el alto enriquecimiento de los blancos irradiados (cerca del 90%) se prestó especial atención a los riesgos de criticidad. Esto implica un control administrativo de las masas ingresadas respetando límites establecidos por la Autoridad Regulatoria, lo cual es una de las motivaciones de la realización del presente estudio.

El proceso de disolución se llevó a cabo en  $\text{HNO}_3$  valores de molaridad variados (por encima de 3 M). El recipiente utilizado para la disolución es un disolvedor de acero inoxidable provisto de condensador.

Si bien existen evidencias bibliográficas de una concentración óptima de ácido nítrico para maximizar el coeficiente de distribución del uranio en un sistema formado por TBP/solución acuosa rondando el valor de  $6 \text{ M}^{23}$  para extracción por solventes, la acidez fue regulada a un valor próximo a 4 M con el objeto de preservar el TBP ante el ataque del ácido. Dicho TBP se utilizó adsorbido en una fase sólida, lo cual, a su vez, permite que el mismo se pueda cargar al 100% debido a la inexistencia de inconvenientes con las densidades o viscosidades en los procesos en fase sólida, a diferencia de los procesos generalmente utilizados a escalas mayores como mezcladores-decantadores o similares.

La concentración de uranio se intentó llevar siempre a valores relativamente altos, dado que una concentración baja de uranio dificulta el proceso haciendo mucho más lenta la etapa de carga de la columna.

La etapa de lavado requiere una solución fuertemente ácida para evitar la remoción del uranio, mientras que la etapa de elución necesita de una solución pobre en ácido, haciendo caer el coeficiente de distribución y permitiendo retirar el uranio de la columna con la mayor facilidad posible. Las concentraciones de ácido utilizadas en los procedimientos mencionados fueron del orden de 4 M y 0,05 M, respectivamente.

En líneas generales, las columnas utilizadas en reprocesamiento deben ser altas y de diámetro pequeño por razones de criticidad. La recuperación de uranio de filtros de producción de molibdeno efectuada no presentó gran problema al respecto dado que las cantidades procesadas eran de escala experimental o planta piloto y las columnas, por ende, eran de por sí pequeñas.

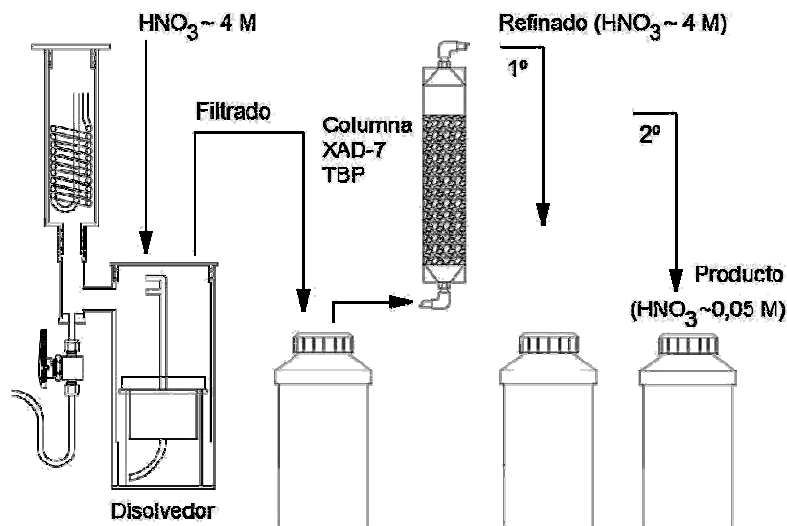


Fig. 5.3 – Esquema simplificado del proceso de purificación en celdas. Un esquema similar se repite en caja de guantes, aunque sin el procedimiento de disolución.

<sup>23</sup> Sato, Taichi: *The Extraction of Uranyl Nitrate from Nitric Acid Solutions By Tributyl Phosphate*; Tokio, Japón; Diciembre de 1957.

## 5.3 Características generales de la instalación y equipamiento

### 5.3.1 Galería operativa, galería restringida y celdas radioquímicas

Las celdas radioquímicas, donde se puede manipular material radiactivo con ayuda de telemanipuladores y telepinzas, es el lugar de la instalación LFR dónde se efectuó la disolución del sólido retenido en los filtros, así como la posterior filtración de la solución obtenida y la primera purificación.

El manipuleo se efectúa en la galería operativa, mientras que los ingresos y egresos de material de celdas, así como otras operaciones particulares del proceso (por ejemplo, el accionamiento de bombas de elución y lavado) se realiza en la galería restringida, siendo este último un local de acceso más restringido.



Foto 5.1 – Galería operativa del laboratorio LFR. Se ven allí las celdas radioquímicas con sus telemanipuladores y telepinzas.

#### 5.3.1.1 Proceso en celdas

Luego de la disolución de filtros con ácido nítrico en disolventor se obtiene una solución de nitrato de uranilo con elevado contenido de actividad de productos de fisión que también se disuelven, especialmente, en base a lo observado en los resultados obtenidos en espectrometría gamma, los isótopos 154 y 155 del europio y el Cs-137. Se sabe, también, que existen

cantidades importantes (mucho mayores que de Cs-137) de Sr-90, pero éste último no puede observarse por espectrometría gamma por ser emisor beta puro.



Foto 5.2 – Interior de celdas. En el centro de la imagen se puede ver el disolventor de acero inoxidable y su condensador en la parte superior.

El líquido obtenido se pasa por una columna de resina XAD-7 cargada de TBP. Durante esta carga, el frente (de coloración amarillo verdosa) se ve avanzar hacia la parte superior de la columna. Posteriormente, luego de cargada la misma, se lava con solución de ácido nítrico 4 M. Una vez retirados los productos de fisión, que no son retenidos por el TBP, el uranio puede ser eluido con solución diluida de ácido nítrico, obteniéndose así una solución de nitrato de uranilo en la que se logra un grado de descontaminación del orden de  $10^3$ .



Foto 5.3 – Interior de celdas. Aquí se pueden apreciar las conexiones, válvulas, racks de conectores rápidos y, en la parte superior derecha, la columna rellena con TBP/XAD-7.

### 5.3.1.2 Proceso en caja de guantes

Para una segunda purificación que permita alcanzar un grado de descontaminación suficiente para cumplir con las especificaciones de pureza, el producto de celdas se somete a un proceso idéntico en caja de guantes (dado que el grado de descontaminación alcanzado permite manipularlo sin blindaje). Todo este procedimiento debe realizarse en galería restringida.

Aquí se alcanzan grados de descontaminación adicionales del orden de  $10^2$ .

### 5.3.2 Reducción de enriquecimiento

Puesto que el objetivo del procedimiento llevado a cabo en la instalación LFR es reducir el enriquecimiento de uranio de 90% al 20%, el producto de descontaminación se carga en una columna de acrílico de 6 litros de capacidad (instalada en una campana dentro de uno de los locales del sector LDER) junto con cantidad adecuada de uranio natural, previamente disuelto en dicho local. Esta columna está provista de burbujeo para el correcto mezclado de las corrientes cargadas.

### 5.3.3 Sala de medición

Los productos obtenidos en las diferentes etapas, especialmente en la disolución (lo que permite obtener información general del material ingresado) pueden someterse a un análisis de espectrometría gamma en la sala de medición del sector LDER. Allí se cuenta con dos detectores de HPGe provistos de blindaje, así como un tercero con ventana de Be para bajas energías.

En dicha sala también se cuenta con cámaras alfa, un contador de centelleo líquido y un contador proporcional de flujo pasante de geometría  $2\pi$ .

Los detectores de HPGe fueron utilizados para las mediciones que se necesitaron para realizar el presente trabajo. Dichos detectores son de la empresa CANBERRA, y el software utilizado para el análisis de datos es GENIE-2000.



Foto 5.4 – Sala de medición. En la imagen, uno de los detectores de HPGe existentes en ella. En el mismo se efectuaron las mediciones correspondientes al presente trabajo.

## **6. Metodología propuesta**

### **6.1 Fundamentos**

El presente trabajo busca determinar, mediante la espectrometría gamma, el grado de enriquecimiento que conserva un blanco de uranio para producción de molibdeno luego del proceso de irradiación. Es para ello que se desarrolló, en el transcurso del trabajo aquí expuesto, una técnica basada en medición de productos de fisión como indicadores de quemado.

Si bien la aplicación de la técnica propuesta no está necesariamente acotada a las características indicadas, sí fueron las mismas condiciones impuestas para el estudio realizado, desconociéndose, por tanto, los resultados que se obtendrían de aplicarse la técnica por fuera de esas restricciones.

En líneas generales, la producción de Mo-99 por irradiación de blancos en reactores de producción de radioisótopos y/o experimentales presenta dos características salientes:

- 1) Los blancos utilizados están constituidos por uranio enriquecido, usualmente al 20% o al 90%; la producción mediante este último tipo de combustibles cayó en desuso por el avance de las medidas internacionales de no proliferación nuclear.
- 2) Los tiempos de irradiación no suelen superar los pocos días, dado que dicho período asegura un rendimiento óptimo, o una buena relación entre el tiempo invertido y la cantidad de producto obtenida.

Los ensayos realizados están enmarcados en dicho contexto, y los resultados obtenidos supeditados, también, a las condiciones enunciadas.

Para la determinación del enriquecimiento final se desarrolló una técnica basada en la medición de isótopos de Eu como monitores de quemado, es decir, isótopos obtenidos durante el proceso de fisión que dan cuenta del avance de la fisión. Esto, combinado con algunos ajustes basados en cálculo y simulación, permite obtener una buena medida de dicha isotopía sólo utilizando una medición sencilla mediante espectrometría gamma, resultando así una alternativa viable a la medición por espectrometría de masas en tanto el objetivo es sólo una aproximación aceptable para control rutinario.

### **6.2 Medición por espectrometría gamma**

Los monitores de quemado resultan indicados en base a que el proceso de fisión genera un rendimiento de cada nucleido bastante reproducible (para el mismo elemento fisionable) puesto que la cantidad tan grande de fisiones que suceden dentro del reactor, aún en períodos relativamente cortos de irradiación, hace esto posible.

Si la cantidad remanente del monitor de quemado es representativa del proceso de fisión, puede considerarse que la relación entre dicho isótopo y algún otro de ellos es una medida de ese proceso. En particular, aquí se busca relacionar la masa consumida del isótopo 235 del uranio con el europio (sus isótopos 154 y 155) como monitores de quemado. Si se parte de la base de que:

$$N_{u5f} = N_{u5i} - \Delta N_{u5}$$

Dónde  $N_{u5f}$  es el número de átomos de uranio 235 luego del proceso de fisión,  $N_{u5i}$  es el número de átomos previo al proceso y  $\Delta N_{u5}$  el número de átomos consumidos en el proceso, entonces:

$$N_{u5f} = N_{u5i} - \frac{N_{Eu}}{Y_{Eu} \%}$$

Siendo  $N_{Eu}$  el número de átomos producidos de un isótopo de europio e  $Y_{Eu} \%$  el rendimiento porcentual (expresado como fracción en la fórmula) de producción de dicho isótopo. Este rendimiento es estadístico y se encuentra tabulado en las publicaciones y páginas web de IAEA<sup>24</sup>.

La cantidad de átomos presentes de europio al final del proceso de irradiación puede medirse mediante espectrometría gamma de una muestra que contenga una cantidad cuantitativamente representativa del propio elemento formado, independientemente de la forma de la muestra, así como su decaimiento dentro de un período razonable: de la forma, dado que la técnica propuesta es independiente de la forma física, geometría y demás factores que pudieran afectar la eficiencia, puesto que las mediciones se realizan en una región de energías muy próxima para todos los isótopos estudiados; del decaimiento, dado que el mismo puede calcularse conociéndose la fecha de irradiación del material, y los períodos de semidesintegración de los isótopos Eu-154 y Eu-155 resultan de 8,589 años y 4,68 años respectivamente, pudiéndose medir varios años después de dicha irradiación. Para el caso del isótopo 235 del uranio, el período de semidesintegración es demasiado grande para considerar el decaimiento del isótopo.

Si se considera, además, el decaimiento del europio entre el proceso de irradiación y la medición por espectrometría gamma, entonces:

$$N_{u5f} = N_{u5i} - \frac{N_{Eu}}{e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%}$$

Dónde  $\lambda_{Eu}$  es la constante de decaimiento del europio y  $t_d$  el tiempo de decaimiento, es decir, el tiempo transcurrido entre irradiación y medición.

Tanto el número de átomos de europio como el número de átomos del isótopo 235 del uranio pueden medirse en base a las actividades obtenidas por espectrometría gamma. Se pueden hallar diversos picos en diferentes regiones para ambos, concentrándose los picos del uranio en las bajas energías y los del europio a lo largo de todo el espectro (especialmente el isótopo 154), pero encontrándose picos de buena estadística de medición para energías próximas a las del uranio 235, tanto para el isótopo 154 como para el 155 del europio. Partiendo de que:

$$N_{u5i} = N_{u5f} + \frac{N_{Eu}}{e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%}$$

<sup>24</sup> Cumulative Fission Yields – IAEA.org  
<https://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm>

Y que, además:

$$N_{u5f} = \frac{A_{u5}}{\lambda_{u5}}$$

$$N_{Eu} = \frac{A_{Eu}}{\lambda_{Eu}}$$

Asumiendo que el europio se produce sólo por fisión, luego:

$$\frac{N_{Eu}}{N_{u5f}} = \frac{A_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{A_{u5}}$$

O, lo que es igual:

$$\frac{N_{Eu}}{N_{u5f}} = \frac{C_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{C_{u5}} \cdot \frac{\varepsilon_{u5}}{\varepsilon_{Eu}} \cdot \frac{i_{u5}}{i_{Eu}}$$

O bien:

$$N_{Eu} = \frac{C_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{C_{u5}} \cdot \frac{\varepsilon_{u5}}{\varepsilon_{Eu}} \cdot \frac{i_{u5}}{i_{Eu}} \cdot N_{u5f}$$

Al reemplazar en la ecuación anterior, se obtiene:

$$N_{u5i} = N_{u5f} + \frac{\frac{C_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{C_{u5}} \cdot \frac{\varepsilon_{u5}}{\varepsilon_{Eu}} \cdot \frac{i_{u5}}{i_{Eu}} \cdot N_{u5f}}{e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%}$$

Resultando una nueva expresión en la que se relacionan, exclusivamente, los átomos de uranio 235 antes del proceso de irradiación y luego del mismo. Puesto que el número de átomos corresponde al mismo número másico, puede escribirse en función de las masas:

$$m_{u5i} = m_{u5f} + \frac{\frac{C_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{C_{u5}} \cdot \frac{\varepsilon_{u5}}{\varepsilon_{Eu}} \cdot \frac{i_{u5}}{i_{Eu}} \cdot m_{u5f}}{e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%}$$

O, lo que es lo mismo:

$$m_{u5f} = \frac{m_{u5i}}{1 + \left( \frac{\frac{C_{Eu}}{\lambda_{Eu}} \cdot \frac{\lambda_{u5}}{C_{u5}} \cdot \frac{\varepsilon_{u5}}{\varepsilon_{Eu}} \cdot \frac{i_{u5}}{i_{Eu}}}{e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%} \right)} = \frac{m_{u5i}}{k}$$

Dónde se resumen los valores del denominador como un factor “k”, que dependerá de las mediciones y el cálculo. Al conocer la relación entre las masa de uranio 235 inicial y final se puede estimar una isotopía final en base a una isotopía inicial que se supone conocida.

Luego, puede saberse la isotopía partiendo de que la masa de uranio 238 y 234 es:

$$m_{u8+u4} = \frac{m_{u5i} \cdot (1 - ENR_i)}{ENR_i}$$

Siendo  $ENR_i$ , el enriquecimiento inicial, y:

$$\frac{m_{u5f}}{m_{u5f} + m_{u8+u4}} = ENR_f = \frac{\left[ \frac{m_{u5i}}{1 + \left( \frac{C_{Eu} \cdot \lambda_{u5} \cdot \varepsilon_{u5} \cdot i_{u5}}{\lambda_{Eu} \cdot C_{u5} \cdot \varepsilon_{Eu} \cdot i_{Eu}} \right) e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%} \right]}{\frac{m_{u5i}}{1 + \left( \frac{C_{Eu} \cdot \lambda_{u5} \cdot \varepsilon_{u5} \cdot i_{u5}}{\lambda_{Eu} \cdot C_{u5} \cdot \varepsilon_{Eu} \cdot i_{Eu}} \right) e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%}} + \frac{m_{u5i} \cdot (1 - ENR_i)}{ENR_i}}$$

O bien:

$$ENR_f = \frac{\left[ \frac{1}{k} \right]}{\frac{1}{k} + \frac{(1 - ENR_i)}{ENR_i}}$$

Con:

$$k = 1 + \left( \frac{C_{Eu} \cdot \lambda_{u5} \cdot \varepsilon_{u5} \cdot i_{u5}}{C_{u5} \cdot \lambda_{Eu} \cdot \varepsilon_{Eu} \cdot i_{Eu}} \right) e^{-\lambda_{Eu} \cdot t_d} Y_{Eu} \%$$

Lo que, finalmente, nos permite expresar el enriquecimiento final en función del inicial con el factor k, el cual se obtiene de las mediciones de espectrometría gamma del europio y los cálculos correspondientes.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la fórmula obtenida considera, no sólo que los isótopos U-234 y U-238 no se producen ni se consumen durante el proceso (lo cual es aproximadamente cierto), sino que también ignora la producción de otros isótopos del uranio.

### 6.3 Influencia de la captura neutrónica en la formación de europio

El principal problema presentado en los cálculos mediante la fórmula obtenida reside en saber qué tan representativo es considerar que el europio se forma exclusivamente por el proceso de fisión, obviando los procesos de captura neutrónica que lo producen y lo consumen, dado que los isótopos del europio, en general, presentan secciones eficaces de captura elevadas. Los valores de sección eficaz de captura de los isótopos de europio pueden hallarse en tablas para neutrones térmicos (0,025 eV), aunque para utilizar datos más adecuados se buscaron vía web en las bibliotecas publicadas por IAEA en “Nuclear Data Services”<sup>25</sup>. (ENDF/B-VII.1, USA, 2011; Target: EU-154 y EU-155; Reaction: N, G, radiative capture).

Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla (la misma se acota debido a su extensión):

CAPTURAS EUROPIO 155		CAPTURAS EUROPIO 154		CAPTURAS EUROPIO 153	
#LIBRARY	ENDF/B-VII,1	#LIBRARY	ENDF/B-VII,1	#LIBRARY	ENDF/B-VII,1
#REACTION	EU-155(N,G)EU-156,SIG	#REACTION	EU-154(N,G)EU-155,SIG	#REACTION	EU-153(N,G)EU-154,SIG
#NUCLEUS	Eu-155	#NUCLEUS	Eu-154	#NUCLEUS	Eu-153
#MF	3	#MF	3	#MF	3
#MT	102	#MT	102	#MT	102
#EN-MIN	1,00E-05	#EN-MIN	1,00E-05	#EN-MIN	1,00E-05
#EN-MAX	2,00E+07	#EN-MAX	2,00E+07	#EN-MAX	2,00E+07
#E,eV	Sig,b	#E,eV	Sig,b	#E,eV	Sig,b
0,0105656	5764,05	0,0104186	1843,06	0,0105656	564,76
0,0116543	5491,15	0,0115732	1766,45	0,0116543	536,95
0,0128551	5231,68	0,0128551	1695,12	0,0128551	510,43
0,0141796	4985,15	0,0142796	1628,85	0,0141796	485,17
0,0156406	4750,96	0,0158613	1567,51	0,0156406	461,10
0,0172522	4528,36	0,0177424	1507,32	0,0172522	438,13
0,0190298	4316,67	0,0198467	1452,53	0,0190298	416,20
0,0209906	4115,46	0,0222005	1403,21	0,0209906	395,27
0,0231534	3924,5	0,0248334	1359,5	0,0231534	375,30
0,0252419	3764,65	0,0252419	1353,61	0,0252419	358,48
0,0253	3760,5	0,0253	1352,79	0,0253	358,05
0,0279068	3588,4	0,0283005	1315,75	0,0279068	339,78
0,0307823	3425,42	0,031657	1284,47	0,0307823	322,32
0,033954	3270,89	0,0354114	1259,33	0,033954	305,64
0,0374525	3124,78	0,0396112	1240,91	0,0374525	274,48
0,0413115	2987,38	0,044309	1229,93	0,0413115	259,95
0,0458895	2849,29	0,0482677	1227,15	0,0455681	246,10
0,0506179	2728,28	0,0539922	1231,87	0,0502633	232,85
0,0558334	2615,03	0,0599726	1246,33	0,0554423	220,15
0,0615863	2509,65	0,066152	1270,33	0,0611549	208,84
0,0679319	2412,17	0,0729681	1306,64	0,0669869	187,60

Tabla 6.1 – Secciones eficaces de captura para los isótopos 153, 154 y 155 del europio, en función de la energía de los neutrones (ENDF).

<sup>25</sup> Evaluated Nuclear Data File (ENDF)

<https://www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm>

Los valores considerados corresponden a una temperatura media de entre 40 °C y 45 °C, a los que corresponde una energía en eV de entre 0,0269 eV y 0,0274 eV, según la fórmula de Boltzmann:

$$E = k \cdot T$$

Con k, constante de Boltzmann, de 0,00008625 eV/K y T, temperatura en kelvin.

Para verificar la influencia de la captura neutrónica se tuvo en cuenta la formación de los isótopos Eu-154 y Eu-155 por fisión y también por captura, además de su desaparición debida a la captura neutrónica. Dado el corto período de irradiación (120 horas, es decir 5 días) en relación a sus períodos de semidesintegración (del orden de años en ambos casos), no se considera desaparición de núcleos por decaimiento durante la permanencia en el reactor. La formación de Eu-155 está dada por:

$$\frac{dN(Eu5)}{dt} = N(U235) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{fU5} \cdot Y_{Eu5} + N(Eu4) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{CEu4} - N(Eu5) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{CEu5}$$

Dónde N es el número de átomos,  $\varphi$  el flujo neutrónico (se considera de  $3 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s),  $\sigma_f$  la sección eficaz de fisión,  $\sigma_c$  la sección eficaz de captura e Y el rendimiento por fisión.

Esta ecuación depende de la formación de Eu-154, siendo la expresión para la producción del mismo de:

$$\frac{dN(Eu4)}{dt} = N(U235) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{fU5} \cdot Y_{Eu4} + N(Eu153) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{CEu3} - N(Eu154) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{CEu4}$$

No obstante, ésta también depende de la formación de Eu-153 de elevada sección eficaz de captura. De hecho, prácticamente todo el Eu-154 se forma por captura, siendo dependiente de la formación de Eu-153 por:

$$\frac{dN(Eu3)}{dt} = N(U235) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{fU5} \cdot Y_{Eu3} - N(Eu153) \cdot \varphi_n \cdot \sigma_{CEu3}$$

La formación de Eu-153 por captura de Eu-152 es despreciable debido a que el rendimiento por fisión de éste último es del orden de  $10^{-12}$ , y a su vez el isótopo 152 no puede formarse por captura dado que el rendimiento por fisión del Eu-151 es considerado nulo.

Al aplicar las ecuaciones anteriores, se obtienen una serie de resultados que indican que tanto se desplaza la relación entre átomos formados exclusivamente por fisión y átomos formados tanto por fisión como captura durante el período de irradiación:

Eu-154					
Días	t irr (seg)	N(t)Eu4	N(t)Eu4 s/cap	Relación	N(t)Eu3
0,00	1	3,3121E-17	3,3121E-17	1	2,74E-11
0,00	10	3,33726E-16	3,3121E-16	0,99245977	2,74E-10
0,00	100	3,56625E-15	3,3121E-15	0,92873371	2,74E-09
0,01	1000	5,85388E-14	3,3121E-14	0,56579498	2,74E-08
0,12	10000	2,87299E-12	3,3121E-13	0,1152841	2,74E-07
1,16	100000	2,57479E-10	3,3121E-12	0,01286353	2,74E-06
5,00	432000	9,54689E-09	1,43083E-11	0,00149873	1,18E-05
11,57	1000000	7,79031E-08	3,3121E-11	0,00042516	2,73E-05

Tabla 6.2 – Variación entre la formación de Eu-154 por fisión exclusivamente respecto a la formación por fisión y captura de Eu-153 y desaparición por captura en relación al tiempo de irradiación.

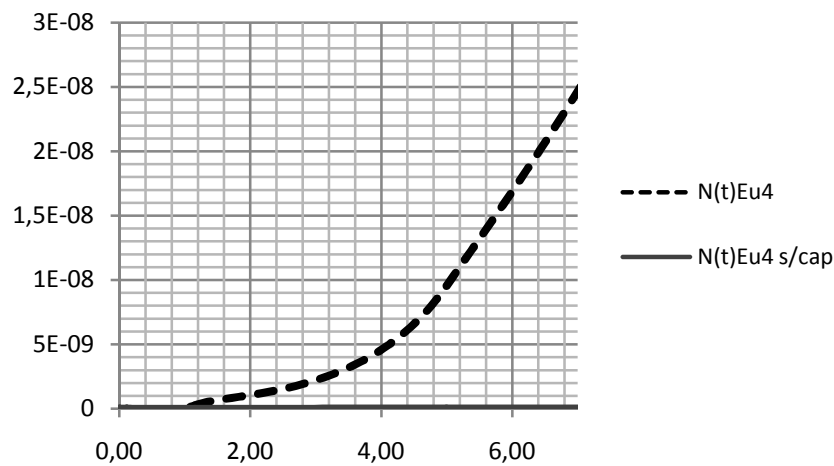


Gráfico 6.1 – Relación entre la cantidad de Eu-154 formado sólo por fisión y la total generada incluyendo captura neutrónica. En abscisas, el tiempo en días y en ordenadas el número de átomos formados.

Eu-155				
Días	t irr (seg)	N(t)Eu5	N(t)Eu5 s/cap	Relación
0,00	1	5,35261E-12	5,35261E-12	1
0,00	10	5,35261E-11	5,35261E-11	1,0000001
0,00	100	5,3526E-10	5,35261E-10	1,00000098
0,01	1000	5,35255E-09	5,35261E-09	1,00000979
0,12	10000	5,35208E-08	5,35261E-08	1,00009787
1,16	100000	5,34737E-07	5,35261E-07	1,0009795
5,00	432000	2,29269E-06	2,31233E-06	1,00856292
11,57	1000000	5,193E-06	5,35261E-06	1,03073522

Tabla 6.3 – Variación entre la formación de Eu-155 por fisión exclusivamente respecto a la formación por fisión y captura de Eu-154 y desaparición por captura en relación al tiempo de irradiación.

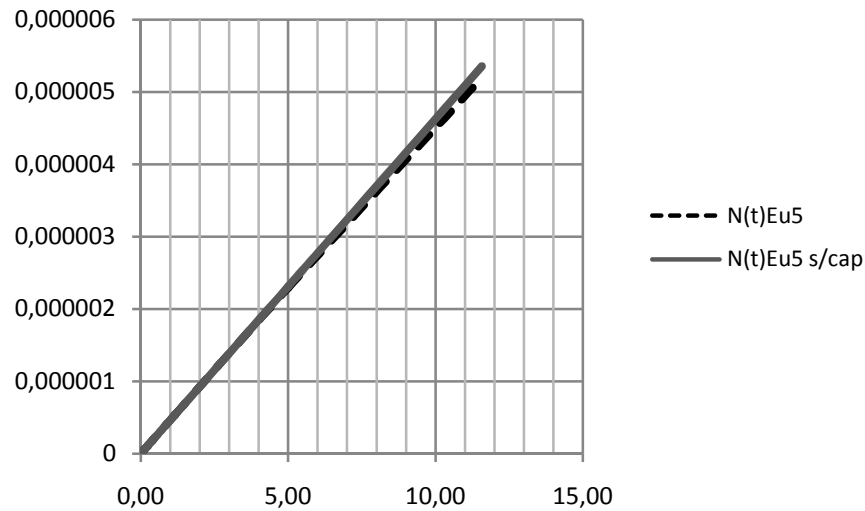


Gráfico 6.2 – Relación entre la cantidad de Eu-155 formado sólo por fisión y la total generada incluyendo captura neutrónica. En abcisas, el tiempo en días y en ordenadas el número de átomos formados.

Puede verse con claridad que mientras que para el Eu-155 la captura apenas disminuye la cantidad total del mismo formada en el reactor (es decir, se captura más Eu-155 que Eu-154) en el período considerado, para el Eu-154 la captura del Eu-153 es su principal fuente de producción.

Esto se verá reflejado en los resultados al aplicar las mediciones de espectrometría en uno y otro caso. Mientras que para el Eu-155 los resultados se aproximan, inicialmente, bastante bien a las mediciones por espectrometría de masas y los valores calculados, para el Eu-154 el error cometido es muy grande. Por ese motivo, sólo se puede optar por utilizar la medición por el isótopo Eu-154 siempre que se corrija con el factor calculado.

#### 6.4 Ajustes por formación de otros isótopos de uranio

Si se efectúa el cálculo con las consideraciones hechas hasta aquí y manteniendo la simplificación de que sólo los isótopos 235, 234 y 238 del uranio dan cuenta de la isotopía, los resultados que se obtendrán serán bastante diferentes de los obtenidos tanto por simulación como por medición en espectrometría de masas.

Debe hacerse, necesariamente, una corrección por demás isótopos del uranio, dado que de otro modo sólo puede conocerse el grado de quemado o la relación entre U-235 y la suma de U-235, U-234 y U-238, aceptando que los últimos permanecen invariables en masa durante el período de irradiación (lo cual es aceptable). Esta relación, medida por espectrometría gamma, es coherente con los valores que resultan del cálculo y los medidos por espectrometría de masas. No obstante, no puede conocerse por espectrometría gamma la masa de los demás isótopos del uranio y debe corregirse de algún modo para estimar la isotopía final.

Se propone hacer una corrección utilizando las relaciones que arrojan las simulaciones con código ORIGEN-S, contenido en la suite de simulación SCALE 4.4A.

#### 6.4.1 Cálculos con código ORIGEN-S

Se utiliza de base, para realizar los cálculos con código ORIGEN-S, la simulación ofrecida como ejemplo en el manual del código (“ORIGEN-S: SCALE system module to calculate fuel depletion, actinide transmutation, fission product buildup and decay, and associated radiation source terms”), en su página F7.7.1, de un reactor PWR (LWR) por su similitud al caso en estudio.

Se modifica la misma, haciendo una serie de consideraciones que se detallan en el punto 6.4.1.1 respecto a los combustibles del reactor RA-3 (de uranio altamente enriquecido) y características de operación del propio reactor.

##### 6.4.1.1 Características del reactor RA-3 y sus elementos combustibles

En base a esquemas hallados en bibliografía<sup>26</sup>, se estima que las dimensiones de la piscina del reactor son de 4 metros de diámetro por 12 metros de profundidad.

Según bibliografía, los combustibles están constituidos por 19 placas de 1,5 mm de espesor, 70,5 mm de ancho. Las placas internas son de 655 mm de alto y las dos externas son de 755 mm<sup>27</sup>. Cada placa tiene una aleación de U/Al de 15% a 18,5%. La placa está colaminada entre dos de Al de alta pureza (se considera 100% por simplicidad, a pesar de que los datos de composición de aleaciones comunes de aluminio fueron brindados en el capítulo 2 del presente texto, pudiendo hacerse una mejor estimación de los productos de activación generados ingresando los mismos en la entrada del código ORIGEN-S).

Los blancos irradiados para producción de molibdeno se consideran equivalentes al combustible, (es decir, se toman la relación U/Al y la masa de U) sólo para el cálculo en ORIGEN-S.

Datos obtenidos de bibliografía y de especificaciones del propio material irradiado indican que el contenido inicial de uranio por combustible es de 150-200 g de U-235 al 90,90% del mismo<sup>28</sup>.

---

<sup>26</sup> *Reactor Tank Water Split – Waldman R.M. – Segunda reunión de coordinadores para el sistema de notificación de incidentes para reactores de investigación – Lisboa, Portugal – 19-23 de noviembre de 2001.*

<sup>27</sup> *Proyecto de compactado y reubicación de los elementos combustibles quemados del reactor RA-3 en el depósito de combustibles MTR del Centro Atómico Ezeiza – A. Di Marco, E. J. Guillaume, G. Ruggirello, A. Zaverucha – Comisión Nacional de Energía Atómica – Unidad de Actividad Tecnológica del Combustible Nuclear – AR9700035.*

<sup>28</sup> *Inspection Experience with RA-3 spent nuclear fuel assemblies at CNEA’s central storage facility – Oscar Novara, José La Fuente, Steve Large, Trent Andes – Comisión Nacional de Energía Atómica / Westinghouse Savannah River Company – Buenos Aires, Argentina / Aiken, South Carolina, USA – Charles Messick – United States Department of Energy.*

No obstante, los valores provistos por la instalación de origen para los blancos irradiados en el período considerado se hallan en el rango de 88,70% a 89,16% de uranio 235.

En base a los datos hallados, se considerará para el cálculo una masa inicial de isótopo 235 de 148,217 gramos por placa, 16,834 gramos de isótopo 238 y 1,616 gramos de isótopo 234.

La masa del isótopo 234 se estimó utilizando una fórmula para cantidades esperables del mismo en uranio de alto enriquecimiento.

Datos experimentales<sup>29</sup> indican que si el U-235 está presente pero no se detecta el U-238 en espectro gamma entonces puede deducirse que el U es HEU. En este caso, el U-234 presente podrá estimarse según:

$$M_{U234} = \frac{1,02 \cdot 10^{-2}}{9,317 \cdot 10^{-1}} \cdot M_{U235}$$

Partiendo de una masa total de uranio de 3,500 kg en el reactor y de una isotopía dada de 88,93% (valor promedio del rango provisto considerado para todo el material nuclear presente en el reactor) se calcularon las masas de U-235, U-234 y U-238.

La masa calculada de aluminio por placa resulta de 1.111,174 gramos. El número de elementos combustibles es de 21<sup>30</sup>.

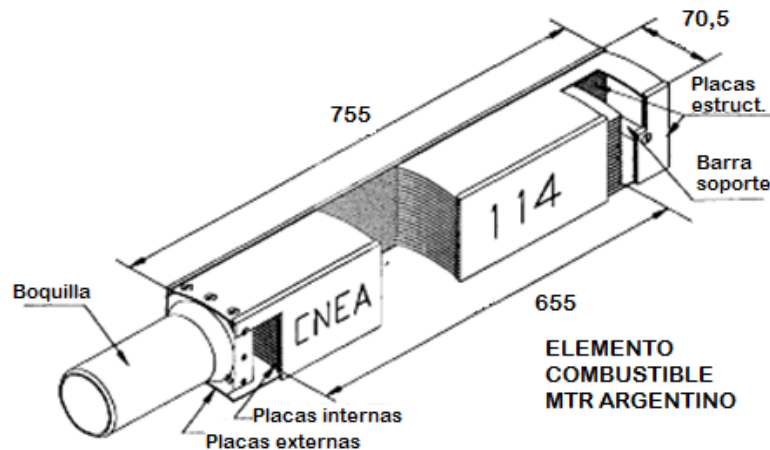


Figura 6.1 – Combustible MTR del reactor RA-3<sup>28</sup>

Masa de aluminio estimada: 1,111 kg

Masa de uranio 235 estimada (en base a bibliografía): 3,113 kg

Masa de uranio 234 estimada (por fórmula): 0,0343 kg

<sup>29</sup> NDA analysis of legacy INL wastes for disposal at WIPP; Warner D. C., Ceo R. N., Gulbransen D. E.; Canberra Industries Inc.

<sup>30</sup> Reactores – Página web del C.A.E. – C.N.E.A.  
<http://caebis.cnea.gov.ar/reactor/reac.htm>

Masa de uranio 238 estimada (por diferencia, para ajustar a isotopía inicial conocida): 0,354 kg

En base a los valores previamente calculados y estimados, se realiza una corrida en ORIGEN-S mediante la entrada de datos detallada a continuación (*ISOEUORS.txt*, incluido en el soporte digital del presente trabajo así como la salida obtenida en la corrida en ORIGEN-S, denominada *ISOEUORS.txt.out*):

```
=origens
0$$ a5 28 e 1$$ 1 1t
material de U90 en placas de uranio y aluminio
4** 1 1 1 e 5$$ 2 2t
35$$ 0 4t
56$$ 10 a3 1 a13 50 4 3 0 2 1 e 57** a3 1-14 e 5t
Reactor RA-3 de U90 con flujo neutronico 3x10ala13
carga de cantidades en moles y resultados expresados en g
58** 10r40 60** 8i1 10 e 59** f3+13
66$$ 2 a5 2 a9 2 e
73$$ 10010 80160 130270 140290 220460 220470 220480 220490
220500 240500 240520 240530 240540 250550 260540 260560 260570
260580
270590 280580 280600 280610 280620 280640 400900 400910 400920
400940
400960 410930 420920 420940 420950 420960 420970 420980 421000
501120
501140 501150 501160 501170 501180 501190 501200 501220 501240
922350 922380 922340
74** 0 0 864.246 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 13.245 1.485 0.145
75$$ 47r1 3r2 t
end
```

Donde se explicita el flujo neutrónico (entrada 59\*\*, f3+13), los isótopos involucrados (en entrada 73\$\$, A127: 130270, U235: 922350, U238: 922380 y U234: 922340), las bibliotecas para reactor tipo LWR o de agua liviana (en entrada 5\$\$ 2) y las masas mencionadas previamente expresadas en moles (en entrada 74\*\*). Los resultados serán devueltos en gramos por el código ORIGEN-S (entrada 66\$\$, valor 2 para elementos livianos=1, actínidos=5 y productos de fisión=9).

Los resultados obtenidos para los isótopos de uranio se listan en la siguiente tabla (se corta en el día 5 de irradiación para su adecuación al presente texto, no obstante, los resultados obtenidos y analizados se extienden hasta el día 10 de irradiación):

	carga	1d	2d	3d	4d	5d
u230	0,00E+00	1,46E-19	5,77E-19	1,28E-18	2,25E-18	3,48E-18
u231	0,00E+00	1,99E-17	7,53E-17	1,61E-16	2,71E-16	4,03E-16
u232	0,00E+00	3,83E-09	7,65E-09	1,15E-08	1,53E-08	1,90E-08
u233	0,00E+00	1,00E-06	2,00E-06	2,99E-06	3,98E-06	4,96E-06
u234	3,39E+01	3,39E+01	3,38E+01	3,37E+01	3,37E+01	3,36E+01
u235	3,11E+03	3,10E+03	3,10E+03	3,09E+03	3,08E+03	3,07E+03
u236	0,00E+00	1,84E+00	3,68E+00	5,52E+00	7,34E+00	9,17E+00
u237	0,00E+00	5,14E-04	1,96E-03	4,25E-03	7,29E-03	1,10E-02
u238	3,53E+02	3,53E+02	3,53E+02	3,53E+02	3,53E+02	3,53E+02
u239	0,00E+00	4,89E-04	4,89E-04	4,89E-04	4,89E-04	4,89E-04
u240	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
u241	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	88,94%	88,86%	88,81%	88,74%	88,66%	88,58%

Tabla 6.4 – Resultados teóricos de masas de uranio (gramos) e isotopía en función de una dada isotopía inicial, obtenidos mediante una simulación por ORIGEN-S.

En la fila inferior se calcula la variación del enriquecimiento de uranio a lo largo del período de irradiación, llegándose a un 88,58% de isotopía de U-235 para el día 5 en el reactor.

Se puede ver que las cantidades correspondientes a los isótopos diferentes del uranio 235, 234 y 238 son usualmente despreciables, excepto el caso del isótopo 236, que al quinto día de irradiación resulta de aproximadamente el 10% de la masa del isótopo 238 y del 1% del isótopo 235. Si bien es una proporción menor de la masa total, descartar la masa de éste isótopo implica un error apreciable en el cálculo del enriquecimiento final.

Por ello se propone, como forma de minimizar dicho error, utilizar un factor de corrección, que se denominará aquí “FC”, basado en los cálculos realizados. Dicho factor de corrección se fundamenta en relacionar las masas de todos los isótopos del uranio existentes al final del proceso de irradiación considerado, con las masas de los isótopos existentes de uranio 235, 234

y 238. Se obtiene así un gráfico válido para un período que va del día cero hasta el décimo día de irradiación:

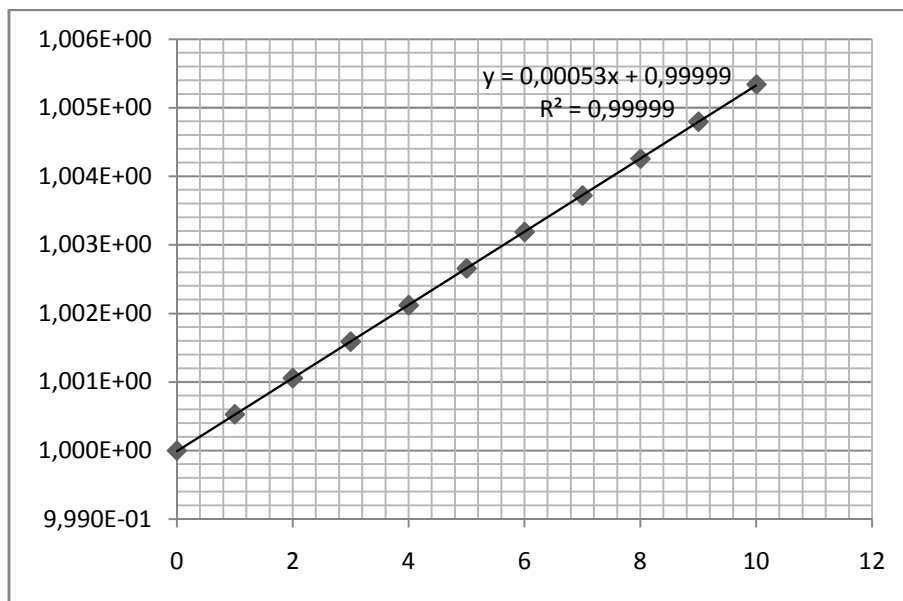


Gráfico 6.3 – Factor de corrección por isótopos formados diferentes al U-234, U-235 y U-238 en función del tiempo (días)

Se puede apreciar que el gráfico sigue una clara tendencia lineal en relación al tiempo de irradiación. El valor de isotopía obtenido, entonces, debe afectarse por dicho factor (dividiendo el valor obtenido por medición por espectrometría gamma de relación U-235 a U-235 más los isótopos 234 y 238 por éste factor).

Para un tiempo de irradiación de 5 días el factor FC toma un valor de 1,0027.

## 6.5 Independencia de la geometría

Con el objetivo de realizar una verificación práctica de la independencia de los resultados de las mediciones respecto a los factores geométricos, se utilizó una fuente de las que se aplicaron a las mediciones de rutina en la instalación así como para el presente trabajo, conformada por un recipiente de 100 ml con una cantidad medida de solución de nitrato de uranilo irradiado diluido a 100 ml totales con agua destilada.

Esta fuente se midió para tres geometrías adicionales a la de 10 cm de distancia al detector que se utilizó en las mediciones de rutina: 5 cm, 15 cm y 20 cm de distancia. Es decir, se compararon las tasas de conteo de dos picos de interés (105 keV para el Eu-155 y 186 keV del U-235) a cuatro distancias diferentes a modo de confirmación o no de la independencia de los factores geométricos. Excepto para la medición a 10 cm, el resto de las mismas se efectuaron en un tiempo total de aproximadamente 24 horas, resultando notoriamente diferentes los tiempos vivos (debido al incremento de los tiempos muertos en la proximidad del detector) al variar la distancia.



Foto 6.1 – Fuente (recipiente de 100 ml con muestra diluida en agua destilada) y distintos adaptadores para modificar la distancia al detector.

Los resultados se resumen en la tabla 6.5 y el gráfico 6.4 a continuación de la misma, que permiten abordar a la conclusión de que, como era esperable desde un primer momento, dado que las energías son muy próximas y están ubicadas en una región en que la eficiencia en energías es prácticamente invariable, no existe dependencia apreciable respecto a los factores geométricos.

Esta característica permite a este método de determinación de la isotopía para uranio irradiado ser muy ágil, dado que cualquier muestra conteniendo dicho material, independientemente de su forma, distancias, materiales que la componen, etc., puede ser colocada en el detector sin preparación previa para obtener los resultados útiles para hallar la relación de actividades (expresada como una simple relación de cuentas bajo el pico de cada nucleído).

Variación con la geometría				Tiempo vivo (s)
Distancia (cm)	Área Eu-155 (C)	Área U-235 (C)	Relación Eu/U	
5	8,32E+06	7,44E+05	11,18	65224,37
10	1,79E+07	1,60E+06	11,19	317130,94
15	2,42E+06	2,10E+05	11,52	78533,52
20	1,59E+06	1,50E+05	10,60	82304,29

Tabla 6.5 – Variación de la relación de áreas (en cuentas) entre el Eu-155 y el U-235 para sus fotopicos de 105 keV y 186 keV respectivamente.

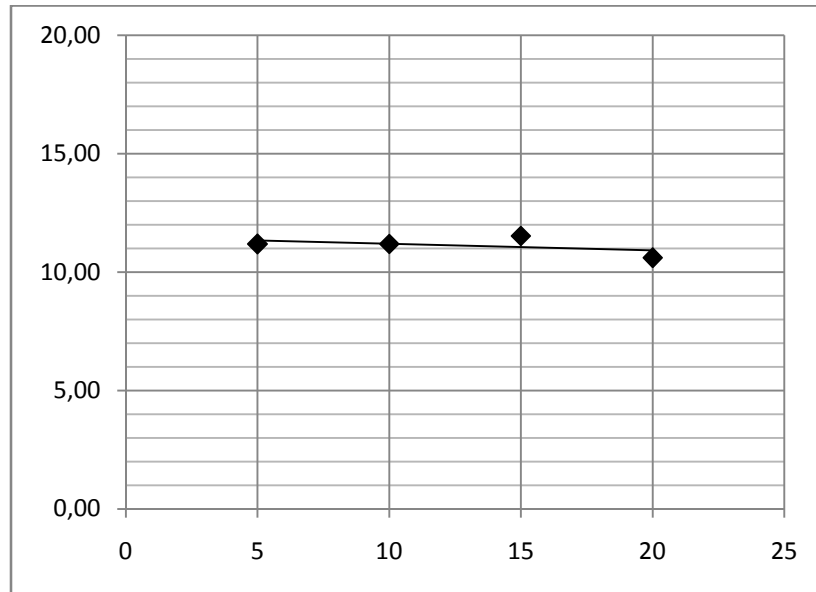


Gráfico 6.4 – Línea de tendencia que indica la variación de la relación entre las áreas de los fotopicos para los isótopos Eu-155 (105 keV) y U-235 (186 keV) en función de la distancia al detector en cm.

## 6.6 Propagación de errores

Para poder determinar la precisión en la determinación de la isotopía brindada por el método propuesto en el presente trabajo, se efectúa un análisis de propagación de errores en las diferentes operaciones matemáticas que conducen a los resultados obtenidos. Este análisis se efectúa exclusivamente para el isótopo Eu-155 debido a que el mismo no presenta diferencias significativas entre la formación por fisión y la producción o desaparición por captura, como se pudo ver en 6.3.

A continuación se presenta una tabla indicando valores, a modo de ejemplo, de los principales parámetros utilizados y sus incertidumbres. Algunos de estos valores serán invariables para cualquier caso de determinación, no obstante, otros verán modificado su valor en base a datos obtenidos de la práctica (particularmente, el número de cuentas y su incertidumbre para cada isótopo).

DATO	VALOR	INCERTIDUMBRE
Enriquecimiento inicial	0,9	± 0,01
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 1,00E+06
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,01
Cuentas U5 (185,7 keV)	263674 cuentas	± 3059
Cuentas Eu5 (86,5 keV)	3923807 cuentas	± 5101
Y Eu5%	0,000322	± 0,000001
Tiempo de enfriamiento	30 años	± 5
iU5	0,5400	± 0,0001
iEu5	0,3280	± 0,0001

MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S		
ISOTOPO	VALOR	INCERTIDUMBRE
u230	5,29E-19 g	± 1,00E-21
u231	3,75E-16 g	± 1,00E-18
u232	1,25E-09 g	± 1,00E-11
u233	4,60E-06 g	± 1,00E-08
u234	9,33E-01 g	± 1,00E-03
u235	3,13E+03 g	± 1,00E+01
u236	5,01E+00 g	± 1,00E-02
u237	2,51E-03 g	± 1,00E-05
u238	3,49E+02 g	± 1,00E+00
u239	2,08E-04 g	± 1,00E-06

Los dos pasos en los que se hará la propagación de errores serán en el cálculo de la relación isotópica U-235 a U-235, U-234 y U-238 descrita en 6.2 y el cálculo del factor de corrección para determinación del enriquecimiento remanente mediante datos del código ORIGEN-S, explicada en 6.4.1. No se consideran aquí los cálculos de verificación de formación de los isótopos por captura dado que para el caso del Eu-155, que es el isótopo para el que se efectuará esta propagación de errores, el factor que relaciona producción por fisión con producción total (por fisión y captura del Eu-154 además de desaparición por captura del Eu-155) prácticamente no afecta los resultados y es próximo a la unidad en el período de irradiación estudiado.

### 6.5.1 Procedimiento

Se aplican los ya conocidos métodos para propagación de errores en operaciones matemáticas básicas en las fórmulas correspondientes (considerando la propagación del error relativo o absoluto, según corresponda, en cada uno de los pasos del cálculo). En primer término, en el cálculo de la constante k:

$$k = 1 + \left( \frac{C_{Eu} \cdot \lambda_{u5} \cdot i_{u5}}{C_{u5} \cdot \lambda_{Eu} \cdot i_{Eu}} \right) \frac{1}{e^{-\lambda_{Eu} t_d} Y_{Eu} \%}$$

Que luego se aplicará a la fórmula:

$$ENR_f = \frac{\frac{1}{k}}{\frac{1}{k} + \frac{(1 - ENR_i)}{ENR_i}}$$

Posteriormente, en la determinación del factor de corrección, cuya fórmula puede expresarse como relaciones de sumas de masas, según:

$$FC = \frac{m_{U0} + m_{U1} + m_{U2} + m_{U3} + m_{U4} + m_{U5} + m_{U6} + m_{U7} + m_{U8} + m_{U9}}{m_{U5} + m_{U8} + m_{U4}}$$

Finalmente, se aplicará la propagación a la determinación de la isotopía corregida, que puede expresarse como:

$$ENR_f(C) = \frac{ENR_f}{FC}$$

## 7. Resultados

### 7.1 Generalidades y primeras aproximaciones

Los primeros análisis de composición isotópica mediante la técnica propuesta en el presente trabajo se realizaron a la par de los primeros procesos de purificación de uranio de alto enriquecimiento irradiado, en el período comprendido entre abril de 2015 y marzo de 2016. La recuperación y purificación se inició con un lote de soluciones de uranio de alto enriquecimiento irradiado, las cuales fueron transportadas al laboratorio LFR en contenedores adaptados para líquidos, con conexiones adecuadas para su transferencia a celdas radioquímicas.

Dicho lote estaba conformado por dos ítems, que se denominaron, para su distinción, “azul” y “amarillo” en base al color de los blindajes que los contenían.

En el contexto de estos procesos de purificación resultó de interés conocer la composición isotópica aproximada durante los procedimientos de rutina, puesto que con esa composición isotópica podía conocerse la concentración de uranio haciendo un análisis de concentración por espectrometría gamma de U-235, lo cual se puede alcanzar con facilidad en base al pico de 186 keV de dicho isótopo. Por ello, resultaba indicado obtener un valor preliminar a los análisis por espectrometría de masas algo más preciso que el valor nominal (es decir, 90%), surgiendo como una alternativa sencilla el procedimiento descrito en el capítulo 6.

Los primeros resultados obtenidos permitieron llegar a la conclusión de que la técnica propuesta era potencialmente viable. Inicialmente, se estudió la factibilidad de utilizar tanto el Eu-154 como el Eu-155 para dichas mediciones. Se registraron diversos picos de interés y, dado que la técnica para medición de concentraciones requiere de realización de curvas de eficiencias, las mediciones se hicieron en contenedor indicado para tal fin. Por ello, también se registraron valores de eficiencia, sólo con la intención de verificar la relativa independencia del parámetro de eficiencia al hacer una medición basada en comparación de fotopicos cercanos, lo que nuevamente se verificó.

Se presentan a continuación dichos datos, remarcándose los picos que se consideraron de interés.

Los tiempos de medición fueron de 49411,070 segundos de tiempo vivo (55973,590 segundos de tiempo real, 11,72% de tiempo muerto) para el ítem “azul” y de 20351,150 de tiempo vivo (22935,060 segundos de tiempo real, 11,27% de tiempo muerto) para el lote “amarillo”.

#### ITEM "AZUL"

	Eu-155	T1/2 =	4,68	y
Energía (keV)	Cuentas	+/-	i	Eficiencia
60,000	85460	4,13%	1,21%	0,002315
86,500	3923807	0,13%	32,80%	0,004258
105,300	2976979	0,15%	21,80%	0,004819

	<b>Eu-154</b>	<b>T1/2 = 8,589 y</b>		
<b>Energía (keV)</b>	<b>Cuentas</b>	<b>+/-</b>	<b>i</b>	<b>Eficiencia</b>
123,100	148767	2,12%	40,60%	0,004925
247,900	17059	9,48%	6,91%	0,003263
591,800	6254	9,17%	4,96%	0,001376
692,400	1095	29,00%	1,79%	0,001191
723,300	19451	2,44%	20,11%	0,001145
756,800	3756	8,81%	4,54%	0,001100
873,200	10215	2,81%	12,20%	0,000972
996,300	21392	2,43%	10,53%	0,000870
1004,700	21392	2,43%	17,91%	0,000864
1596,500	891	6,47%	1,79%	0,000581

	<b>U-235</b>	<b>T1/2 = 7,04E+08 y</b>		
<b>Energía (keV)</b>	<b>Cuentas</b>	<b>+/-</b>	<b>i</b>	<b>Eficiencia</b>
143,800	45690	6,03%	10,50%	0,004771
163,400	11030	28,07%	4,70%	0,004503
185,700	263674	1,16%	54,00%	0,004153
205,300	18867	10,09%	4,70%	0,003848

#### ITEM "AMARILLO"

	<b>Eu-155</b>	<b>T1/2 = 4,68 y</b>		
<b>Energía (keV)</b>	<b>Cuentas</b>	<b>+/-</b>	<b>i</b>	<b>Eficiencia</b>
60,000	210197	2,31%	1,21%	0,002315
86,500	8860360	0,09%	32,80%	0,004258
105,300	6285227	0,09%	21,80%	0,004819

	<b>Eu-154</b>	<b>T1/2 = 8,589 y</b>		
<b>Energía (keV)</b>	<b>Cuentas</b>	<b>+/-</b>	<b>i</b>	<b>Eficiencia</b>
123,100	403061	1,33%	40,60%	0,004925
247,900	40218	6,41%	6,91%	0,003263
591,800	13310	6,12%	4,96%	0,001376
692,400	1381	28,52%	1,79%	0,001191
723,300	46873	1,13%	20,11%	0,001145
756,800	11313	3,95%	4,54%	0,001100
873,200	24152	1,67%	12,20%	0,000972
996,300			10,53%	0,000870
1004,700			17,91%	0,000864
1596,500	2292,34	3,42%	1,79%	0,000581

	<b>U-235</b>	<b>T1/2 = 7,04E+08 y</b>		
<b>Energía (keV)</b>	<b>Cuentas</b>	<b>+/-</b>	<b>i</b>	<b>Eficiencia</b>
143,800	25749	18,71%	10,50%	0,004771
163,400	22252	17,88%	4,70%	0,004503
185,700	281292	1,15%	54,00%	0,004153
205,300	40331	10,26%	4,70%	0,003848

Tabla 7.1 – Primeros datos registrados por espectrometría gamma. Se indican sombreados los datos que resultaron de mayor interés para el desarrollo del presente trabajo.

Seguidamente, se presentan tablas conteniendo todos los valores registrados y calculados para cada uno de los ítems mencionados y los isótopos involucrados. Puede apreciarse que, a diferencia del caso del isótopo 155 del Eu, para el 154 se indica una corrección necesaria mediante un factor que pondera la formación por captura, dado que la misma es muy apreciable. Considerando este factor de corrección, se verá, los resultados obtenidos son muy similares a los conseguidos utilizando el isótopo de masa 155 del Eu.

<b>Europio 155 AZUL</b>	
Enriquecimiento inicial	90,00%
T1/2 U5	7,038E+08 años
Actividad específica U5	2,1622E-06
T1/2 Eu5	4,68 años
Actividad específica Eu5	492,988
Cuentas U5 (185,7 keV)	263674
Cuentas Eu5 (86,5 keV)	3923807
Eficiencia U5 ( "" )	0,00415
Eficiencia Eu5 ( "" )	0,00426
Y%	0,0322%
Lambda de Eu5	0,148 1/año
Tiempo de decaimiento	30 años
Exponencial (-lambda*t)	0,0118
iU5	54,00%
iEu5	32,80%
Ceu/CU	15,313
EU/Eeu	0,975
iU/ieu	164,63%
$\lambda U/\lambda eu$	6,650E-09

<b>Europio 154 AZUL</b>	
Enriquecimiento inicial	90,00%
T1/2 U5	7,038E+08 años
Actividad específica U5	2,1622E-06
T1/2 Eu4	8,589 años
Actividad específica Eu4	268,621
Cuentas U5 (185,7 keV)	263674
Cuentas Eu4 (123,1 keV)	148767
Eficiencia U5 ( "" )	0,00415
Eficiencia Eu4 ( "" )	0,00492
Y%	0,0000001913%
Lambda de Eu4	0,081 1/año
Tiempo de decaimiento	30 años
Exponencial (-lambda*t)	0,0888
iU5	54,00%
iEu4	40,60%
Ceu/CU	0,564
Factor corrección captura	0,0004505
Ceu/CU (corregido)	0,0002542
EU/Eeu	0,843
iU/ieu	1,330
$\lambda U/\lambda eu$	1,220E-08

<b>Europio 155 AMARILLO</b>	
Enriquecimiento inicial	90,00%
Cuentas U5 (185,7 keV)	281292
Cuentas Eu5 (86,5 keV)	8860360
Eficiencia U5 ( "" )	0,00415
Eficiencia Eu5 ( "" )	0,00426
Tiempo de decaimiento	30 años
Exponencial (-lambda*t)	0,0118
Ceu/CU	31,499
EU/Eeu	0,975
iU/ieu	164,63%
$\lambda U/\lambda eu$	6,650E-09

<b>Europio 154 AMARILLO</b>	
Enriquecimiento inicial	90,00%
Cuentas U5 (185,7 keV)	281292
Cuentas Eu4 (123,1 keV)	403061
Eficiencia U5 ( "" )	0,00415
Eficiencia Eu4 ( "" )	0,00492
Tiempo de decaimiento	30 años
Exponencial (-lambda*t)	0,0888
Ceu/CU	1,433
Factor corrección captura	0,0004505
Ceu/CU (corregido)	0,0006455
EU/Eeu	0,843
iU/ieu	1,330
$\lambda U/\lambda eu$	1,22038E-08

Tabla 7.2 – Primeros parámetros calculados, obtenidos de bibliografía, experimentales y estimados. Con estos valores se evaluó la viabilidad de la técnica propuesta.

Se consideró un enriquecimiento inicial de 90,00% dado que no se contaba con un valor preciso de la isotopía inicial del material analizado (líquidos). Respecto al tiempo de decaimiento, se desconocía la fecha precisa de irradiación, por lo que se aproximó a 30 años.

En base a estos datos y la metodología descrita en la sección 6 del presente trabajo, se arriba a los siguientes resultados de isotopías, que incluyen los valores posteriormente brindados por análisis realizados por otra instalación mediante la técnica de ICP-MS. También se incluyen valores calculados por resolución numérica por incrementos de la ecuación diferencial de consumo del isótopo 235 del uranio (posteriormente este cálculo se reemplazó por resultados arrojados por el código ORIGEN-S).

DATOS		HPGe	ICP-MS	CALCULADO	DIFERENCIA HPGe / ICP-MS
AZUL	EU155	88,78%	88,70%	88,92%	0,08%
AZUL	EU154	88,98%	88,70%	88,92%	0,28%
AMARILLO	EU155	88,37%	88,40%	88,92%	-0,03%
AMARILLO	EU154	88,70%	88,40%	88,92%	0,30%

Tabla 7.3 – Los primeros resultados obtenidos se compararon con la técnica de espectrometría de masas y los obtenidos por cálculo.

De los resultados preliminares puede concluirse que la técnica, dentro de los límites para la cual fue concebida, es razonablemente viable. A partir de esta primera conclusión se realizó una sucesión de mediciones sobre las diferentes muestras que fueron obteniéndose a partir de la disolución del material retenido en los filtros de acero inoxidable sinterizado.

## 7.2 Resultados finales

Es conveniente, antes de presentar los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden extraerse de los mismos, mencionar brevemente la forma en que se realizó la disolución y purificación de los sólidos retenidos en los filtros para la producción de molibdeno.

Por razones operativas relacionadas al funcionamiento de los procesos de purificación en columnas cromatográficas, es deseable que la concentración de uranio sea relativamente alta, por encima de los 50 g/l. Si bien las condiciones iniciales de disolución se establecen de modo tal que la concentración se mantenga en torno a esos valores (y la acidez en torno a 4 M, dado que valores bajos de acidez pueden desplazar negativamente la formación de complejo de uranio con TBP y valores altos de la misma pueden afectar al propio TBP), las cantidades de uranio encontradas en los diferentes filtros de acero inoxidable sinterizado son variables y, en ocasiones, demasiado pequeñas para ser procesadas individualmente. De éste modo, la solución alternativa al problema presentado implicó la disolución de varios lotes en una misma solución.

Dado que los diferentes lotes fueron disueltos en forma acumulada, se realizaron, para poder seguir la contabilidad de material (tanto por razones de salvaguardias como de control administrativo y seguimiento del proceso) tomas de muestras en puntos intermedios, entre lote y lote, excepto entre los lotes U#F-2 y U#F-4. De este modo, se pudieron determinar las

concentraciones punto a punto y, por diferencias, obtener las masas disueltas en cada proceso de disolución entre dos lotes.

Puesto que los distintos filtros presentan fechas de irradiación diferentes, si bien las fluctuaciones son relativamente menores respecto a ligeras diferencias en el período transcurrido de enfriamiento, se opta por hacer una ponderación de dicho período utilizando como base las masas disueltas de cada lote. Las masas declaradas de los lotes y las diferencias halladas no se publican en el presente trabajo por ser de carácter confidencial desde el punto de vista de salvaguardias nucleares, pero sí se expresan más adelante los tiempos de enfriamiento determinados en base a dichas masas encontradas.

Tanto el conocimiento de los tiempos de decaimiento, como de las isotopías iniciales, son los puntos débiles de la técnica propuesta en el contexto de las mediciones realizadas, puesto que los primeros son difíciles de determinar por la composición heterogénea de los lotes disueltos y las segundas porque únicamente se tienen datos generales de las isotopías con que el material ingresaba al proceso de irradiación.

Los valores de isotopías fueron brindados por la instalación de origen del material, que cuenta con datos de los proveedores del U-90%, como un rango que va desde 88,70% a 89,16%. Con estos datos se optó por tomar el promedio como base (88,93%), considerándose la incertidumbre correspondiente para el cálculo de propagación de errores.

Asimismo, y como se indicara anteriormente, se compara el método propuesto con los resultados obtenidos mediante el código ORIGEN-S, cargando al inicio las condiciones generales del reactor RA-3 y la isotopía tomada como base, de modo de tener otra base de comparación de los resultados. En este caso, la proximidad entre los mismos se independiza de la isotopía inicial (previa a la irradiación), dado que en ambos casos está fijada en un mismo valor.

Seguidamente se presentan los datos de entrada para el cálculo de cada uno de los lotes que se consideran en este trabajo (los lotes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 y 10), junto con sus incertidumbres. Además, el resultado obtenido en cada caso y un gráfico que compara precisión y exactitud con el método de espectrometría de masas. Por último, se incluye una tabla general con el detalle de los datos mencionados, comparación con los resultados del código ORIGEN-S y diferencias registradas entre los resultados de los métodos de espectrometría gamma y espectrometría de masas.

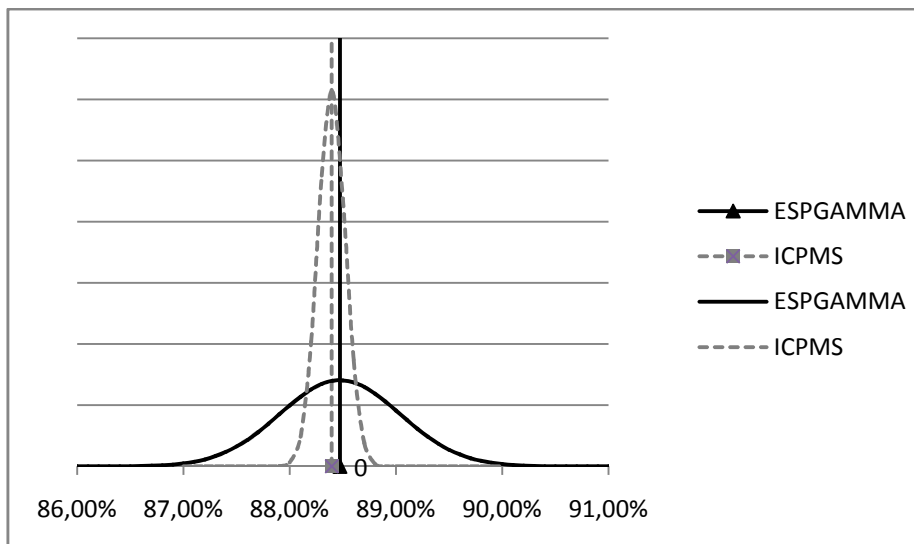
**Medición 1: Lotes 1+5**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	148453 cuentas	± 2316	0,01560
Cuentas Eu5	2712205 cuentas	± 4340	0,00160
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	21,6 años	± 0,5	0,02317
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 86664,700	Vivo: 81959,250	Muerto: 5,43%

Isotopía:

0,8847 ± 0,0057

Comparación con ICP-MS:



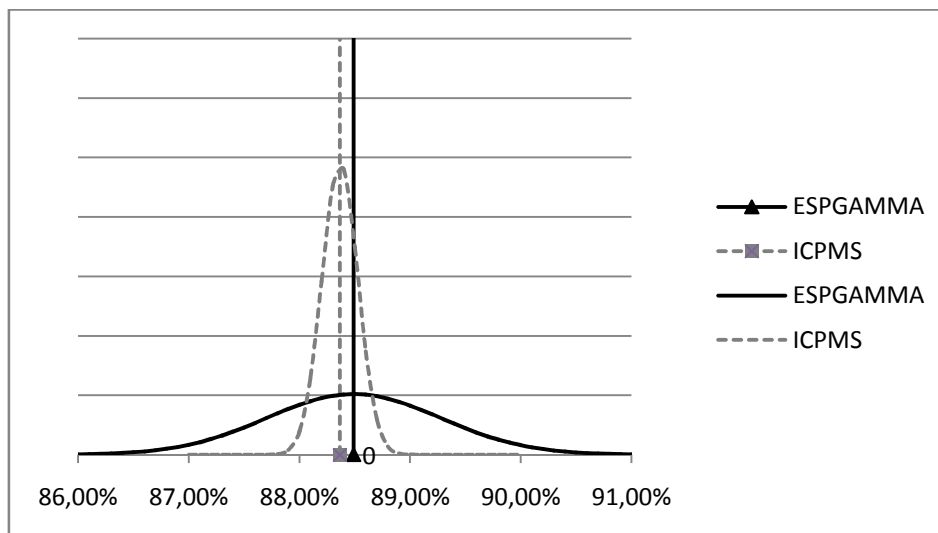
**Medición 2: Lotes 2+4**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	158768 cuentas	± 1746	0,01100
Cuentas Eu5	1935978 cuentas	± 6002	0,00310
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,7 años	± 1,19	0,05021
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 65470,300	Vivo: 60961,390	Muerto: 6,89%

Isotopía:

0,8849 ± 0,0078

Comparación con ICP-MS:



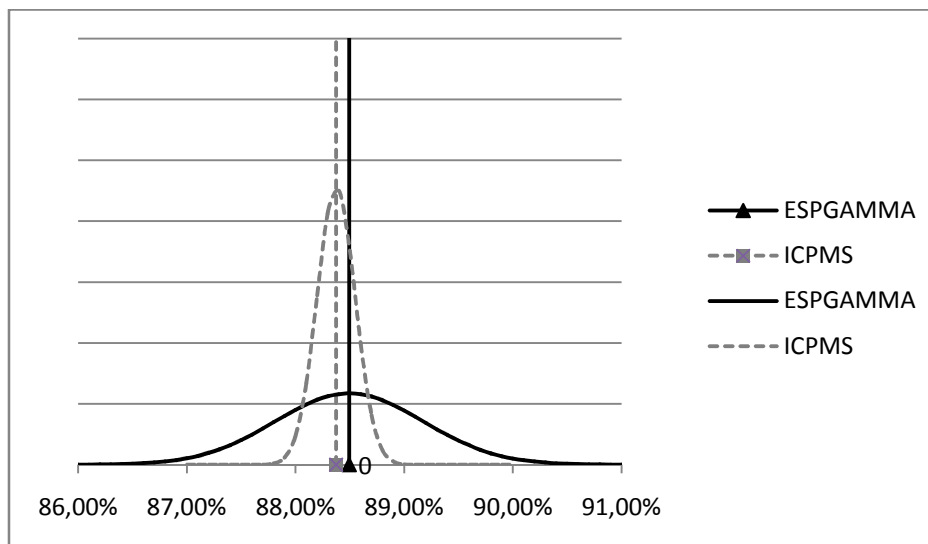
**Medición 3: Lotes 2+4+6**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	929590 cuentas	± 3997	0,00430
Cuentas Eu5	11466979 cuentas	± 6880	0,00060
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,5 años	± 1,03	0,04372
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 254512,490	Vivo: 228607,320	Muerto: 10,18%

Isotopía:

0,8849 ± 0,0068

Comparación con ICP-MS:



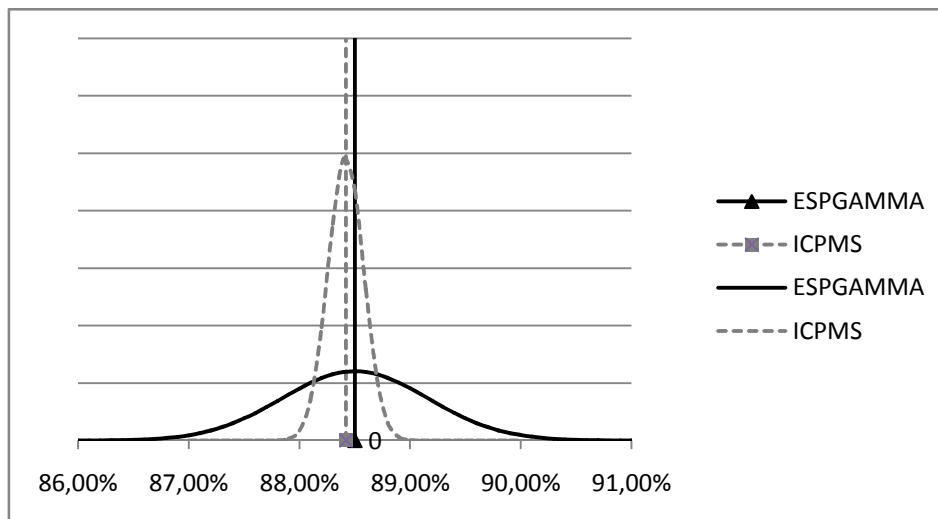
**Medición 4: Lotes 2+4+6+3**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	1785336 cuentas	± 5535	0,00310
Cuentas Eu5	21598981 cuentas	± 8640	0,00040
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,36 años	± 1,03	0,04399
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 549597,040	Vivo: 500000,000	Muerto: 9,02%

Isotopía:

0,8850 ± 0,0066

Comparación con ICP-MS:



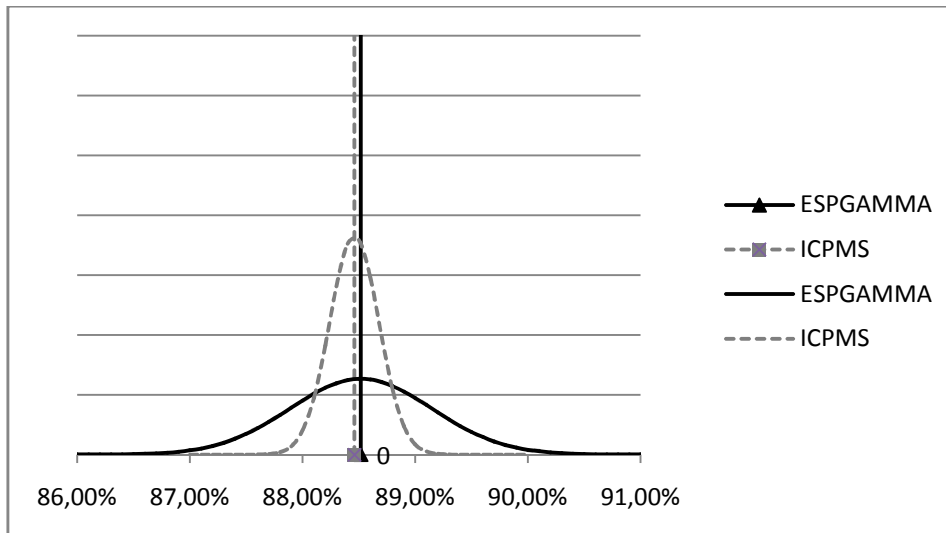
**Medición 5: Lotes 2+4+6+3+10**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	1597986 cuentas	± 5433	0,00340
Cuentas Eu5	18171596 cuentas	± 9086	0,00050
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,2 años	± 1,03	0,04427
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 362387,200	Vivo: 317130,940	Muerto: 12,49%

Isotopía:

0,8852 ± 0,0063

Comparación con ICP-MS:



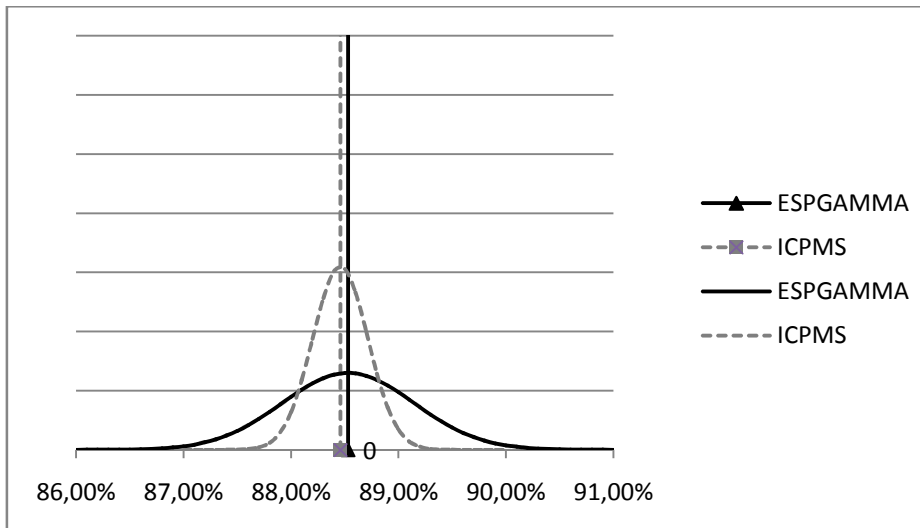
**Medición 6: Lotes 2+4+6+3+10+8**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	444306 cuentas	± 3021	0,00680
Cuentas Eu5	4782706 cuentas	± 5261	0,00110
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,1 años	± 1,03	0,04455
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 87115,190	Vivo: 74932,260	Muerto: 13,98%

Isotopía:

0,8853 ± 0,0061

Comparación con ICP-MS:



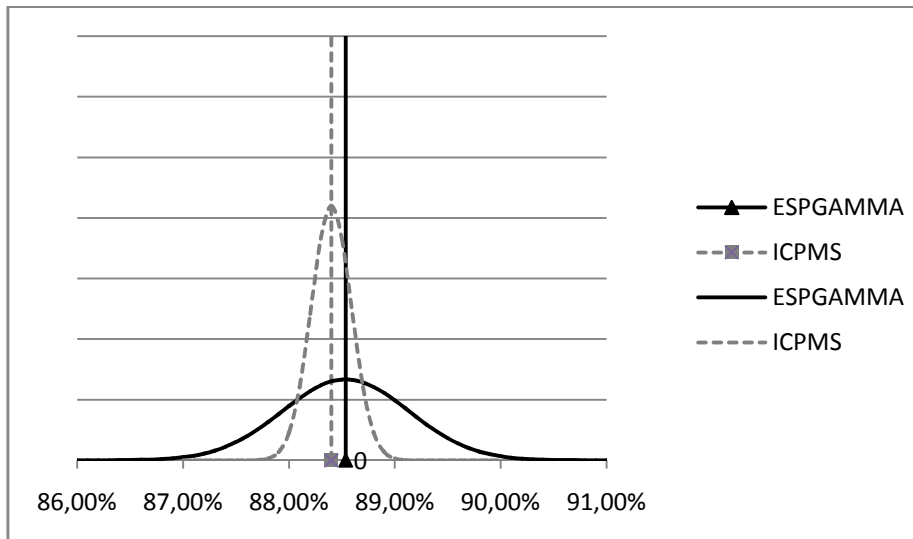
**Medición 7: Lotes 2+4+6+3+10+8+9**

DATO	VALOR	INCERTID ABS.	INC. REL.
Enriquecimiento inicial	0,8893	± 0,0023	0,00259
T1/2 U5	7,038E+08 años	± 5,00E+05	0,00071
T1/2 Eu5	4,68 años	± 0,005	0,00107
Cuentas U5	1300834 cuentas	± 5203	0,00400
Cuentas Eu5	13648231 cuentas	± 16378	0,00120
Y Eu5%	0,000322	± 0,0000005	0,00155
Tiempo de enfriamiento	23,1 años	± 1,03	0,04455
iU5	0,5400	± 0,00005	0,00009
iEu5	0,2180	± 0,00005	0,00023
<b>MASAS PROGRAMA DE CALCULO ORIGEN-S</b>			
u230	3,48E-18	± 5,00E-24	0,00000
u231	4,03E-16	± 5,00E-21	0,00001
u232	1,90E-08	± 5,00E-14	0,00000
u233	4,96E-06	± 5,00E-11	0,00001
u234	3,36E+01	± 5,00E-06	0,00000
u235	3,07E+03	± 5,00E-02	0,00002
u236	9,17E+00	± 5,00E-04	0,00005
u237	1,10E-02	± 5,00E-06	0,00045
u238	3,53E+02	± 5,00E-03	0,00001
u239	4,89E-04	± 5,00E-08	0,00010
Tiempos de medic. (s)	Real: 173302,93	Vivo: 135669,5	Muerto: 21,72%

Isotopía:

0,8853 ± 0,0060

Comparación con ICP-MS:



#	MEDIDO (CUENTAS)		ISOTOPIA ESPECT. GAMMA	INCERT.	ISOTOPIA ICP-MS	INCERT.	ISOTOPIA ORIGEN-S	DIFERENCIA EG-ICPMS
	Eu-155	U-235						
1+5	2712205	148453	88,471%	0,567%	88,393%	0,130%	88,619%	0,078%
2+4	1935978	158768	88,490%	0,782%	88,366%	0,163%	88,619%	0,125%
"+6	11466979	929590	88,493%	0,682%	88,378%	0,175%	88,619%	0,115%
"+3	21598981	1785336	88,501%	0,662%	88,374%	0,162%	88,619%	0,127%
"+10	18171596	1597986	88,517%	0,631%	88,419%	0,218%	88,619%	0,098%
"+8	4782706	444306	88,530%	0,615%	88,458%	0,258%	88,619%	0,072%
"+9	13648231	1300834	88,534%	0,598%	88,400%	0,190%	88,619%	0,134%

Tabla 7.4 – Síntesis de los resultados obtenidos y la comparación de los mismos con las técnicas de espectrometría de masas y los cálculos por código ORIGEN-S,

## 8. Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos durante las primeras etapas de desarrollo del presente trabajo permitió concluir, al menos en forma preliminar, que resulta factible la aplicación de los isótopos 154 y 155 del Eu para determinar la isotopía de uranio de alto enriquecimiento irradiado obtenido como residuo de la producción de Mo-99, dentro de los límites que impone la propia metodología que aquí se expuso.

Rápidamente se decidió centrar el estudio en el isótopo de Eu-155, dado que el mismo no se ve afectado significativamente por formación ni desaparición debido a la captura neutrónica durante el período de irradiación típico en un reactor de producción de radioisótopos. El uso del Eu-154 está atado a un factor de corrección teórico y variable con el tiempo de quemado, lo que lo hace decididamente menos conveniente.

Los resultados a los que se aborda en un análisis más preciso nos permiten apreciar que el Eu es un buen monitor de quemado para material irradiado que fue sometido a disolución alcalina, puesto que los mismos resultados evidencian que permanece en la matriz sólida por sus propiedades químicas como lantánido, básicamente su alta insolubilidad como hidróxido en estado de oxidación 3+, a diferencia de isótopos de uso común para medir quemado como es el caso del Cs-137.

Sin embargo, existen dos grandes cuestionamientos que pueden hacerse a la metodología aquí presentada: por un lado, la necesidad de conocer diversos datos previos a la irradiación con un grado suficiente de certidumbre, tanto más cuanto más precisión se espere en el resultado final. Por otro, que el método se ha aplicado exclusivamente a un tipo muy definido de material de uranio. Surgen, de este modo, varios interrogantes respecto a la posibilidad de aplicar dicho método a otros tipos de material, sea por su composición, isotopía, grado de irradiación, etc.

A modo de síntesis, puede confeccionarse una lista de ventajas y desventajas en el uso de la técnica que aquí se propone, a saber:

### Ventajas

- Permite medir isotopías relacionando sólo dos picos bien definidos en el espectro gamma con tiempos de medición relativamente cortos.
- Esencialmente, no depende de geometría ni forma física de la muestra. Pueden medirse todo tipo de muestras o materiales con uranio irradiado sin cuidar aspectos geométricos u otros que afecten la eficiencia.
- Es mucho más accesible y sencillo que espectrometría de masas, al menos para primeras aproximaciones.

- Si se conocen bien los datos iniciales (como isotopía previa al quemado, tiempo de enfriamiento, etc.), la incertidumbre será relativamente baja.
- Es indicado para los residuos sólidos de U de separación de Mo-99, puesto que no sería posible aplicar isótopos alcalinos como el Cs-137 o Cs-134, que se pierden en gran medida durante la filtración dado que se solubilizan o que, en el caso del último, presentan períodos de semidesintegración relativamente cortos en relación a los tiempos de enfriamiento largos que usualmente se requieren para reprocesar el material en forma radiológicamente segura.
- Se ha demostrado que los resultados obtenidos son coherentes con los que se consiguen por cálculos con el código ORIGEN-S.
- A diferencia de métodos que miden  $R_x$  o muy bajas energías (como los que se basan en la relación de picos de U-235/U-238), no requiere de detectores de HPGe con ventana delgada ni algoritmos de resolución de picos. Posiblemente sea viable, inclusive, utilizar un detector de menos resolución en energías, como es el caso de un centelleador sólido de NaI(Tl).
- A diferencia de los métodos de relación de picos que utilizan U-235/U-238, este método no requiere alcanzar el equilibrio secular entre el U-238 y sus hijas, resultando además más indicado para enriquecimientos altos en los que el U-238 está en cantidades sensiblemente menores que el U-235, especialmente en dicho material luego de irradiado. Esto es porque el material irradiado contiene otros isótopos, como el U-236, que están presentes en cantidades no despreciables. Cualquier método basado en relacionar el U-235 con, solamente, la suma del mismo y el isótopo 238 acarreará un error apreciable en este tipo de materiales.

## Desventajas

- El método depende fuertemente del conocimiento de ciertos datos, particularmente del tiempo de decaimiento y la isotopía inicial. En mezclas de diferentes blancos irradiados en épocas apreciablemente lejanas en el tiempo esta dificultad incrementa la incertidumbre considerablemente.
- El método sólo fue probado para isotopías altas (cerca del 90%) y grados de quemado bajos. Si bien es esperable que la isotopía no afecte los resultados, sí es sabido que la formación del Eu-155 pierde linealidad respecto a la fisión del U, especialmente porque se empieza a formar fuertemente por captura del Eu-154. Este último puede utilizarse pero solamente calculando un factor que considere la formación por captura, lo que depende del tiempo de irradiación y hace el método más impreciso (puesto que depende de un factor teórico) y engorroso.

- Además, para tiempos de enfriamiento bajos es posible que resulte difícil ver el Eu por las interferencias de radionucleídos de períodos cortos. No obstante, esto debe ser verificado y se cuenta con la ventaja de la separación química que se da en el caso particular de filtros de producción de Mo-99.
- El método da buenos resultados para filtros de Mo-99, pero es necesario dar pruebas suficientes de que resulte útil en sistemas irradiados que no sufrieron disolución alcalina y filtración.
- No es aplicable a materiales no irradiados y difícilmente lo sea para material de condiciones de irradiación e isotopías desconocidas.
- Es, a priori, indicado para medir quemado en posiciones determinadas de elementos combustibles en un reactor, debido a que el Eu no migra como otros elementos típicos usados para medir quemado, como es el caso del Cs. Sin embargo, las energías gamma del Eu-155 resultan algo bajas para hacer medición directa en combustibles, aunque la viabilidad o no de esta aplicación debe ser verificada.
- Se observa una tendencia a sobreestimar ligeramente el valor de isotopía respecto a la espectrometría de masas y, en el caso particular del presente trabajo, dada la imprecisión en el conocimiento de ciertos parámetros, el resultado final también arroja incertidumbres considerablemente mayores que la espectrometría de masas, lo que se puede apreciar fácilmente comparando los gráficos de campana.

## 9. Recursos bibliográficos

Analytical Chemistry of the Manhattan Project; Clement J. Rodden; Mc Graw-Hill Book Company Inc.; Michigan, EE.UU.; 1950.

Burn-up determination for experimental fuel elements irradiated in TRIGA SSR from NRI Pitesti; Radulescu R., Dobrin R., Matei A; Nuclear Research Institute; Pitesti, Rumania. Twelfth European Triga users conference. Pitesti, Romania, 1992.

Burn-up determination of irradiated uranium oxide by means of direct gamma spectrometry and by radiochemical method; Lamas Cunha I. I., Nastasi M. J. C., Lima F. W.; Publicación IPEN 35; Brasil; Septiembre de 1981.

Characterisation of high-burnup LWR fuel rods through gamma tomography; Tesis doctoral nº 3762; Caruso, Stéfano; Escuela Politécnica Federal de Lausanne; 2007.

Development and processing of LEU targets for Mo-99 production – Overview at the ANL program; Snelgrome J. L., Hofman G. L., Wiencek T. C., Wu C. T., Vandergrift G. F., Aase S., Buchholz B. A., Dong D. J., Leonard R. A., Srinivasan B.; Argonne National Laboratory; Argonne, Illinois; EE.UU. // Suropto A., Aliluddin Z.; Indonesian National Atomic Energy Agency; Serpong; Indonesia. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors September - RERTR (1994) Paris, France.

Estudio experimental del quemado de combustible nuclear por el método de espectrometría gamma; Valenzuela, Paulina Amador; Tesis de maestría; Universidad Autónoma del Estado de México; Toluca, México; Diciembre de 2009.

Fundamentals of Nuclear Pharmacy; Saha, Gopal B.; Sixth Edition; Springer; Cleveland, Ohio, EEUU (2010).

Genie 2000 Spectroscopy Software – Operations Manual; Canberra Industries; 2006.

Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, Chapter 26; Lide, David R.; CRC Press; EE.UU.; 2003.

Lanthanide and Actinide Chemistry; Simon Cotton; Uppingham School, Uppingham, Rutland, UK; Limusa-Wiley S.A; 2006.

Molybdenum-99/Technetium-99m Production and Use; National Research Council (US) Committee on Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium; Washington DC, EE.UU., National Academies Press, 2009.

NDA analysis of legacy INL wastes for disposal at WIPP; Warner D. C., Ceo R. N., Gulbransen D. E.; Technical papers, Canberra Industries Inc.

Operación de la instalación para producción de Mo-99 partiendo de productos de fisión; Marqués R. O., Cristini P. R., Marziale D. P., Furnari E. S., Fernández, H.; Dirección de Radioisótopos y Radiaciones; Comisión Nacional de Energía Atómica; Ezeiza, Argentina.; Actas de la XV Reunión Científica, IV Encuentro Latinoamericano, I° Jornadas sobre Centrales Nucleares; San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina; 2 al 6 de Noviembre de 1987.

Organic chemistry with lanthanides; Henri B. Kagan, Mitsuru Sasaki, Jacqueline Collin; Laboratoire de Synthèse Asymétrique; Université Paris-Sud, France; 1988.

ORIGEN-S: scale system module to calculate fuel depletion, actinide transmutation, fission product buildup and decay, and associated radiation source terms; Hermann O. W., Westfall R. M.; Oak Ridge National Laboratory; Oak Ridge, Tennessee; EE.UU.; Septiembre de 1998.

Passive Nondestructive Assay Manual – PANDA; The Measurement of Uranium Enrichment (Chapter 7); Smith, Hastings A. Jr.; Los Alamos National Laboratory, EE.UU.; 2007.; Irradiated fuel measurements (Chapter 18); Phillips, J.R.; Los Alamos National Laboratory; EE.UU.; 2007.

Production Cycle for Large Scale Fission Mo-99 Separation by the Processing of Irradiated LEU Uranium Silicide Fuel Element Targets; Abdel-Hadi Ali Sameh; Ettlingen, Alemania; Science and Technology of Nuclear Installations. Volume 2013, Article ID 704846; Julio de 2013.

Production of Mo-99 Using Low-Enriched Uranium Silicide; Hutter J. C., Srinivasan B., Vicek M., Vandergrift G. F.; Proc. of the 1994 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Williamsburg, Virginia, September 18-23, 1994, Argonne National Laboratory Report, ANL/CMT/CP-84245 (1994).

Química Inorgánica Avanzada; Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson; Limusa-Wiley S.A.; 1969.

Radiation Detection and Measurement (4th ed.); Knoll, Glenn F.; John Wiley & Sons Inc; EE.UU.; 2010.

Radioactive Waste Treatment From Mo-99 Production Facility in the Netherlands; Rozé, M., Klaas, A., Hans, D.K.; WM '01 Waste Management Conference; Tucson, Arizona, EE.UU.; Febrero/Marzo de 2001.

Reactor tank water spilt; Waldman, R.M.; 2da Reunión de Coordinadores del Sistema de Notificación de Incidentes para Reactores de Investigación; Lisboa, Portugal; noviembre de 2001.

Table of Radionuclides (Vol. 1 - A = 1 to 150) – BIPM (Monographie BIPM-5); M.M. Bé, V. Chisté, C. Dulieu, E. Browne, V. Chechev, N. Kuzmenko, R. Helmer, A. Nichols, E. Schönfeld, R. Dersch; Bureau International des poids et mesures; 2004.

The Extraction of Uranyl Nitrate from Nitric Acid Solutions By Tributyl Phosphate; Sato, Taichi; Tokio, Japón; Diciembre de 1957.

The formal reduction potential of the europium (III) – europium (II) system, Larry Anderson & Daniel Macero, Journal of Physical Chemistry, septiembre de 1963.

The importance of fission product nuclear data in burnup determination; Robin M., Hageman R., Bouchard J., Frejaville O., Vidal R.; Commissariat à l'Énergie Atomique; Francia; International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria); 3 v.; v. 3 p. 59-69; 1974; Panel on fission product nuclear data; Bologna, Italy; 26 Nov 1973.

The LFR facility (CNEA) for burnup determination in uranium silicide fuels 20%  $^{235}\text{U}$ ; C.Devida, E.Gautier, D.Gil, A.Stankevicius; Comisión Nacional de Energía Atómica; Ezeiza, Argentina; 2002 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Bariloche, Argentina, November 3-8, 2002.

Use of gamma-ray spectrometry for uranium isotopic analysis in environmental samples; Y.Y. Ebaid; Rom. Journ. Phys. Vol.55,Nos 1-2 P69-74.