

***“OPTIMIZACIÓN DEL ENSAYO DE APTITUD POR COMPARACIONES
INTERLABORATORIO PARA LA DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS DE
DIÓXIDO DE URANIO”***

***CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN REACTORES NUCLEARES
Y SU CICLO DE COMBUSTIBLE***

Alumna:
Director:

Ing. María Emilia Medina
Lic. Diego Martin

Agosto 2023

AGRADECIMIENTOS

- A Juan Pedro Messiga por acompañarme y apoyarme siempre.
- A la CNEA, por darme el espacio para capacitarme en la disciplina de la tecnología nuclear y su relación con los interlaboratorios
- A mi director del Trabajo Final, Diego Martin, por su dirección, disposición y esfuerzo.
- Al Lic. José Luis Ramella por su dedicación, tiempo y colaboración en el diseño de este Ensayo.
- A la Lic. Laura Bianchi por facilitarnos las pastillas combustibles empleadas como ítem de ensayo y su buena predisposición.
- A la Lic. Daniela Cusel del Laboratorio de Compuestos de Uranio, por sus detalladas explicaciones a mis numerosas consultas técnicas y por la preparación del ítem de ensayo N° 1.
- Al personal del Laboratorio de Control Físico y Químico, Sra. Elizabeth Acosta y Sra. Jessica Goldfinger, por la realización de las pruebas de homogeneidad y estabilidad.
- A la Lic. Gabriela Cerutti por su contribución en el análisis estadístico y su revisión.
- A los laboratorios que han participado de este Ensayo de Aptitud.

ABREVIATURAS

^{235}U	Uranio-235
^{133}Xe	Xenón-133
$^{\circ}\text{C}$	grados Celcius
μg	Microgramo
μm	Micrómetro
Al_2O_3	Óxido de Aluminio
CANDU	Canada Deuterium Uranium
CNA-1	Central Nuclear Atucha 1
CNA-2	Central Nuclear Atucha 2
CNE	Central Nuclear Embalse
CNEA	Comisión Nacional de Energía Atómica
CO	Coordinador Operativo
CONUAR	Combustibles Nucleares Argentinos
Cr_2O_3	Óxido crómico
CT	Coordinador Técnico
D_2O	Agua pesada
EE	Evaluador Estadístico
FAE	Fabricación de Aleaciones Especiales
g	Gramo
H_2O	Agua
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HNO_3	Ácido Nítrico
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo
ICP-MS	Espectrometría de masa por acoplamiento de plasma inductivo
INTERLAB	División Gestión de Interlaboratorios
K	Kelvin
KAERI	Korea Atomic Energy Research Institute
KeI-F	Policlorotrifluoroetileno
L	Litro
LADCU	Laboratorio de Compuestos de Uranio
m	metro

MgO	Óxido de Magnesio
ml	mililitro
mm	milímetros
MRC	Material de Referencia Certificado
MWe	Mega Watt eléctrico
N-IU	Área Nuclear-Impurezas de Uranio
NA-SA	Nucleoeléctrica Argentina S.A.
PC	Pastillas Combustibles
PCMI	Interacción Mecánica Pastilla-Vaina
PEA	Programa de Ensayo de Aptitud
PHWR	Pressurized Heavy Water Reactor
ppm	Partes por millón
TBP	Tributil fosfato
TXRF	Fluorescencia por rayos X por reflexión total
U	Uranio
UO₂	Dióxido de Uranio
U₃O₈	Octaóxido de triuranio
ULE	Uranio Levemente Enriquecido

RESUMEN

Los combustibles nucleares, empleados en los reactores de potencia de la Argentina, utilizan como material físil el dióxido de uranio. Las impurezas presentes en él afectan el desempeño de dichos combustibles, lo cual pone de manifiesto la importancia de su medición y correcta determinación.

En nuestro país, la cuantificación de este parámetro es llevada a cabo por distintos laboratorios de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), los cuales emplean diversas técnicas para ello.

Es sabido que para la acreditación de un laboratorio bajo la norma IRAM-ISO/IEC 17025:2017 (Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración), es requisito necesario asegurar la validez de sus resultados mediante el seguimiento de su desempeño realizando una comparación con otros laboratorios, participando de ensayos de aptitud o comparaciones interlaboratorios.

Según la norma IRAM-ISO/IEC 17043:2014 (Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud), se define:

- Comparaciones interlaboratorio: abarca la organización de mediciones o ensayos sobre el mismo ítem o ítems similares y la posterior evaluación de los resultados obtenidos. Los ensayos son llevados a cabo bajo condiciones preestablecidas y son las mismas para todos los laboratorios participantes, los ítems pueden ser muestras de algún material o un equipo a calibrar.
- Ensayos de aptitud: son una herramienta de control de calidad cuyo objetivo es la evaluación del desempeño de los participantes de comparaciones interlaboratorios.

Para llevar a cabo el mencionado seguimiento de su desempeño, CNEA ofrece a sus laboratorios, desde la División Gestión de Interlaboratorios (INTERLAB) perteneciente a la Gerencia Gestión de la Calidad, el servicio de realización de ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorio.

De este modo, el objetivo del trabajo que se propone como tesina para la carrera de Especialización en Reactores Nucleares y su Ciclo de Combustible es plantear un programa donde se establezcan las condiciones en las que se llevarán a cabo las mediciones de impurezas en dióxido de uranio, generar la documentación correspondiente según el sistema de gestión de calidad de INTERLAB, desarrollar el ensayo de aptitud por comparaciones interlaboratorio y evaluar los resultados que obtienen los participantes a fin de determinar su desempeño.

ABSTRACT

The nuclear fuels used in Argentinian nuclear reactors use uranium dioxide as fissile material. Impurities present in them affect their performance. This is why its measurement and correct determination is a very relevant topic nowadays.

In our country, the quantification of this parameter is performed by different laboratories of the Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), which use a wide range of techniques and methods that may lead to different results.

Every laboratory that aims to achieve the IRAM-ISO/IEC 17025:2017 standard accreditation (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) needs to guarantee the validity of its results by monitoring its measurement performance. This process consists in comparing the results of different laboratories. This means they have to participate in aptitude tests or interlaboratory comparisons.

According to the IRAM-ISO/IEC 17043:2014 standard (Conformity assessment. General requirements for proficiency testing), the following is defined:

- Interlaboratory comparisons: covers the organization of measurements or tests on the same item or similar items and the subsequent evaluation of the results obtained. The tests are carried out under pre-established conditions and are the same for all participating laboratories, the items can be samples of some material or equipment to be calibrated.
- Proficiency tests: they are a quality control tool whose objective is the evaluation of the performance of the participants of interlaboratory comparisons.

To carry out the aforementioned, CNEA Interlaboratory Management Division (INTERLAB), which belongs to the Quality Management Department, offers other laboratories a service that consists in executing aptitude tests for interlaboratory comparisons.

In this way, the objective of this work, proposed as a thesis for the Nuclear Reactors and Fuel Cycle Specialization course, is to design a procedure to perform the uranium dioxide impurities measurement interlaboratory. This also involves generating the corresponding documentation according to INTERLAB quality management system, develop the aptitude test for interlaboratory comparisons and evaluate the results obtained by the participants in order to determine their performance.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
ABREVIATURAS	3
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
Capítulo 1:	
1.1 Introducción	10
1.1.1 Ciclo de combustible nuclear argentino	10
1.1.2 Impurezas en el material combustible	11
1.1.3 Rol de INTERLAB como aporte a CNEA	12
1.2 Antecedentes	13
1.3 Objetivos	13
1.4 Estructura del trabajo	14
Capítulo 2:	
2.1 Impurezas en el polvo de UO ₂ y sus efectos en las características de las pastillas combustibles	16
2.2 Correlación entre las características de las pastillas combustibles y el desempeño de los combustibles nucleares	18
2.2.1 Absorción neutrónica	18
2.2.2 Tensión de fractura	19
2.2.3 Densidad y porosidad	19
2.2.4 Tamaño de grano	20
2.2.5 Coeficiente de difusión	21
2.3 Determinación de impurezas en UO ₂	21
2.3.1 Fluorescencia por rayos X por reflexión total (TXRF)	21
2.3.2 Espectrometría de masa por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-MS)	22
2.3.3 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo(ICP-OES)	23
Capítulo 3:	
3.1 Metodología de trabajo de INTERLAB	26
3.2 Antecedentes: N-IU-01	27
3.2.1 Ítem de ensayo	27
3.2.2 Resultados obtenidos y análisis de los mismos	29
3.3 Mejora introducida: N-IU-02	30
3.3.1 Parte 1	32
3.3.2 Parte 2	33
3.4 Anexo del capítulo 3	34
3.4.1 Certificados de análisis de las soluciones de referencia	34
3.4.2 Valores asignados e incertidumbres asociadas	42
3.4.3 Resultados obtenidos por los participantes del N-IU-01	42
Capítulo 4:	
4.1 Objetivo	45
4.2 Ítems de ensayo	45
4.2.1 Descripción	45
4.2.1.1 Ítem de ensayo N° 1	45
4.2.1.2 Ítem de ensayo N° 2	46
4.2.2 Parámetro a medir	48
4.2.2.1 Ítem de ensayo N° 1	48
4.2.2.2 Ítem de ensayo N° 2	50
4.2.3 Embalaje y etiquetado	51
4.2.4 Distribución	52
4.2.5 Pruebas de homogeneidad	53
4.2.5.1 Ítem de ensayo N° 1	53

4.2.5.2 Ítem de ensayo N° 2	57
4.2.6 Pruebas de estabilidad	57
4.3 Operación del ensayo de aptitud	58
4.3.1 Cronograma	63
4.3.2 Tratamiento previo de los ítems de ensayo	64
4.3.2.1 Medición directa	64
4.3.2.2 Elución en columna	64
4.3.2.3 Disolución en tubo	65
4.4 Tratamiento estadístico de los resultados	65
4.4.1 Determinación del valor asignado y su incertidumbre estándar	65
4.4.1.1 Ítem de ensayo N° 1	65
4.4.1.2 Ítem de ensayo N° 2	68
4.4.2 Determinación de la desviación estándar del ensayo de aptitud	68
4.4.3 Evaluación de desempeño	69
4.4.3.1 Determinación del z'-score	69
4.4.3.2 Determinación del <i>En</i>	70
4.5 Anexo del capítulo 4	71
4.5.1 Certificado de análisis del MRC	71
4.5.2 Análisis sobre el Lote de polvo de UO ₂ N° 1094/14	73
4.5.3 Análisis sobre el Lote de pastillas combustibles	74
4.5.4 Selección del parámetro z-score o z'-score	76
4.5.5 Análisis de riesgo correspondiente al N-IU-02	77
Capítulo 5:	
5.1 Ensayos sobre el ítem de ensayo	83
5.1.1 Prueba de homogeneidad	83
5.1.2 Prueba de estabilidad	87
5.2 Resultados del tratamiento estadístico	92
5.2.1 Valor asignado e incertidumbre estándar	92
5.2.2 Desviación estándar del ejercicio	94
5.3 Resultados de la estimación del desempeño de los participantes	95
5.3.1 Determinación del z'-score	95
5.3.2 Determinación del <i>En</i>	96
5.4 Conclusiones	97
5.5 Encuesta de satisfacción	99
5.6 Próximos desarrollos	100
5.7 Anexo del capítulo 5	102
5.7.1 Datos para la evaluación de la homogeneidad	102
5.7.2 Datos para la evaluación de la estabilidad	104
5.7.3 Resultados de los participantes	105
5.7.3.1 Ítem de ensayo N° 1	105
5.7.3.2 Ítem de ensayo N° 2	105
BIBLIOGRAFÍA	106

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta brevemente el ciclo del combustible nuclear en Argentina, se marca la importancia de las impurezas presentes en los combustibles nucleares y la necesidad de cuantificar debidamente las mismas. En este punto, se introduce a INTERLAB como proveedor de Ensayos de Aptitud.

Finalmente, se establecen los objetivos a cumplir y se detalla la organización de este trabajo.

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 Ciclo de combustible nuclear argentino

En la Argentina el ciclo de combustible nuclear (**Figura 1.1**) comienza con la importación del concentrado de uranio (U_3O_8). A partir de este material, y mediante un proceso de seis etapas, que incluye la disolución, purificación, evaporación, precipitación, conversión y homogeneización, Dioxitek obtiene el polvo de UO_2 natural. A este producto se le realizan estrictos controles de calidad previamente a su despacho.

A partir de este material, CONUAR fabrica las pastillas combustibles. Para ello, homogeneiza el polvo de UO_2 con formadores de poros y otros aditivos, luego prensa esta mezcla formando pequeñas pastillas cerámicas de forma cilíndrica, cuyo tamaño varía entre 10,5 mm a 12 mm de diámetro, y 12 mm a 14 mm de longitud. Asimismo, las pastillas fabricadas se diferencian en su isotopía, pudiendo ser de UO_2 natural (CNE y CNA-2) o de UO_2 levemente enriquecido en ^{235}U (CNA-1). En este último caso, se debe añadir el polvo de UO_2 enriquecido en ^{235}U como aditivo al polvo de UO_2 .

Las pastillas combustibles así fabricadas, a similitud del polvo de UO_2 , se someten a los controles de calidad físicos y químicos establecidos en la especificación de CNEA para cada producto.



Figura 1.1 Ciclo de combustible nuclear argentino
(<https://dioxitek.com.ar/actividades/>)

Posteriormente, las mismas se cargan apilándose en el interior de unas vainas de Zircaloy-4 fabricadas por la división FAE, perteneciente actualmente a CONUAR. Las vainas que contienen el material combustible, se denominan barras combustibles y son sostenidas por distintos elementos estructurales, conformando el elemento combustible. El largo de éstos es variable, desde los 0,5 m para canales horizontales (CNE) hasta aproximadamente los 6 m para canales verticales (CNA-1 y CNA-2). En ambos casos, únicamente parte de esta longitud es ocupada por el material combustible.

De este modo, se fabrican elementos combustibles que se diferencian entre sí en sus dimensiones y en la isotopía del material combustible que contienen.

La Argentina cuenta actualmente con tres reactores de potencia para la generación de energía eléctrica, la central nuclear Embalse (CNE), ubicada en la provincia de Córdoba, y las centrales nucleares Atucha 1 y 2 (CNA-1 y CNA-2), ubicadas en la provincia de Buenos Aires. Las tres son operadas por NA-SA y sus principales características se resumen en la **Tabla 1.1**:

CARACTERÍSTICA	CENTRAL		
	EMBALSE	ATUCHA 1	ATUCHA 2
Tipo	CANDU	PHWR (vertical)	PHWR (vertical)
Potencia eléctrica (MWe)	648	357	745
Refrigerante y Moderador	D ₂ O		
Material combustible	UO ₂		
Largo aproximado del elemento combustible (m)	0,5	6	
Enriquecimiento	Natural (0,71 %)	ULE (0,85 %)	Natural (0,71 %)

Tabla 1.1 Principales características de las centrales nucleares argentinas

1.1.2 Impurezas en el material combustible

El polvo de UO₂ producido por DIOXITEK y las pastillas combustibles fabricadas por CONUAR, contienen impurezas en su composición. Ambas empresas realizan estrictos controles de calidad previos a la liberación de sus productos, entre los cuales se incluye el análisis de las impurezas presentes y su cuantificación. En la **Tabla 1.2** se detallan los elementos analizados como impurezas en polvo y pastillas combustibles, los límites se establecen en la especificación de CNEA para cada producto.

ELEMENTO		
Aluminio	Cromo	Manganeso
Boro	Disproso	Molibdeno
Cadmio	Flúor	Níquel
Calcio	Gadolinio	Nitrógeno
Carbono	Hafnio	Plata
Cloro	Hierro	Silicio
Cobre	Magnesio	Torio

Tabla 1.2 Impurezas analizadas en polvo de UO_2 y pastillas combustibles

La determinación de estas impurezas es llevada a cabo por el laboratorio de DIOXITEK, en el caso del polvo de UO_2 , y por el laboratorio de CONUAR y laboratorios de CNEA, en el caso de las pastillas combustibles.

En ambos casos, resulta de primordial interés la determinación de las impurezas presentes, debido a que, como se desarrollará más ampliamente en el Capítulo 2, las mismas generan los siguientes efectos en los combustibles durante su uso en el reactor nuclear:

- Modificación del coeficiente de difusión de los gases de fisión
- Alteración de la estabilidad mecánica de las pastillas combustibles
- Cambio en la economía neutrónica por presencia de venenos neutrónicos

1.1.3 Rol de INTERLAB como aporte a CNEA

Dado los efectos mencionados de las impurezas en los combustibles, se considera que su correcta medición es de primordial importancia. Por ello, los laboratorios involucrados en su cuantificación deben asegurar la validez de sus resultados. Para lo cual participan de Ensayos de Aptitud o Comparaciones Interlaboratorios que les permiten realizar el seguimiento de su desempeño, la norma [1] define estas herramientas de control de calidad.

Para llevar a cabo lo mencionado, INTERLAB-CNEA, grupo interdisciplinario compuesto por profesionales de distintas áreas, ofrece a los laboratorios el servicio de realización de ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorio.

1.2 ANTECEDENTES

En relación al desarrollo de un ensayo de aptitud relativo a la cuantificación de impurezas presentes en el polvo de UO_2 , INTERLAB llevó a cabo una primera ronda durante el año 2016. En la misma participaron dos laboratorios de pertenecientes a la CNEA dos externos.

En dicho ejercicio se le entregó a cada uno de los cuatro participantes una muestra a medir, denominada ítem de ensayo, la cual fue preparada a partir de soluciones patrones de un conjunto de las impurezas detalladas en la **Tabla 1.2**, que incluía a aquellas cuya presencia afecta más fuertemente el comportamiento de los combustibles. Esta muestra fue elaborada por un laboratorio experto, seleccionado por INTERLAB con un criterio preestablecido.

La implementación del ensayo puso de manifiesto la dificultad que presentan los distintos laboratorios en la medición de algunas de las impurezas, principalmente en la cuantificación del Boro, y las diferencias en los valores que obtienen partiendo de una misma muestra.

Por lo tanto, considerando estas discrepancias y conociendo el efecto de las impurezas en los combustibles nucleares, resulta necesario proveer a dichos laboratorios de un Ensayo de Aptitud que les ayude a determinar los factores que les impiden obtener un resultado satisfactorio.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es proveer a aquellos laboratorios pertenecientes a la CNEA que realizan determinaciones de impurezas en uranio, de una herramienta para la evaluación de su desempeño: un Ensayo de Aptitud. Lo cual permitirá a estos laboratorios, ofrecer resultados más confiables y, a los fabricantes de combustibles, un análisis del comportamiento de los mismos más acertado.

Asimismo, el presente trabajo cuenta con los siguientes objetivos secundarios:

- Desarrollar de un ítem de ensayo adecuado a las necesidades de los participantes para la realización del Ensayo de Aptitud considerado.
- Evaluar las etapas del proceso de cuantificación de impurezas de uranio.
- Iniciar el proceso de desarrollo de un Material de Referencia.
- Poner a punto la documentación asociada al Ensayo de Aptitud.
- Formar a la alumna como Coordinadora Técnica en el Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio.
- Formar a la alumna como Evaluadora Estadística en INTERLAB.

1.4 ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Este trabajo fue organizado en cinco capítulos, siendo el primero de ellos el presente. Los demás se describen a continuación:

- Capítulo 2: Impurezas en el polvo de UO_2

En este capítulo se detallan las impurezas mayoritarias que se encuentran presentes en el polvo de UO_2 disponible en la Argentina para la fabricación de combustibles nucleares. Luego, se describe cómo afecta su presencia a las características de las pastillas combustibles fabricadas a partir de él. Posteriormente se relacionan estas características con el desempeño de los combustibles en los reactores nucleares.

Finalmente, se mencionan las técnicas que emplearon los laboratorios participantes en la cuantificación de las impurezas en el ítem de ensayo asociado al presente Ensayo de Aptitud.

- Capítulo 3: Mejora propuesta en el Ensayo de Aptitud por comparaciones interlaboratorio para la determinación de impurezas de uranio

Inicialmente, el capítulo define los Ensayos de Aptitud, realiza una introducción en relación con la metodología de trabajo de INTERLAB y describe la documentación que se genera para llevar a cabo un ensayo de este tipo.

Posteriormente, detalla los resultados obtenidos en la primera ronda del Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio y explica el análisis realizado a los mismos.

Finalmente, plantea la mejora a implementar y la reformulación del ítem de ensayo.

- Capítulo 4: Ensayo de Aptitud por comparaciones interlaboratorio para la determinación de impurezas de uranio

Este capítulo resume la aplicación de la mejora propuesta en el capítulo anterior y define el análisis estadístico de los resultados obtenidos durante el desarrollo de la segunda ronda del Ensayo de Aptitud.

- Capítulo 5: Resultados y conclusiones

Este capítulo muestra, en primer lugar, los Informes de homogeneidad y estabilidad. Luego se presentan los valores de los parámetros estadísticos: el valor asignado y su incertidumbre estándar, la desviación estándar del ejercicio, el z'-score y el En.

Finalmente, detalla las conclusiones de este trabajo, presenta los resultados de la Encuesta de satisfacción de los clientes y plantea los próximos desarrollos relacionados a este Ensayo de Aptitud.

CAPÍTULO 2

IMPUREZAS EN EL POLVO DE UO_2

En este capítulo se detallan las distintas impurezas que se pueden encontrar en el polvo de UO_2 y se describe cómo afecta su presencia a las propiedades de las pastillas combustibles fabricadas a partir de él. Posteriormente, se detalla la influencia de dichas propiedades en la performance de los elementos combustibles en los reactores nucleares.

Finalmente, se describen los métodos que los laboratorios participantes de este Ensayo de Aptitud emplean en su rutina de trabajo para identificar impurezas y cuantificarlas.

2.1 IMPUREZAS EN EL POLVO DE UO_2 Y SUS EFECTOS EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTILLAS COMBUSTIBLES

La cuantificación de las impurezas en el dióxido de uranio resulta de interés para la producción de combustibles nucleares. Algunas de las impurezas en el polvo de UO_2 y en las pastillas combustibles son introducidas durante el proceso de producción del ciclo del combustible nuclear [3], otras pueden llegar a ser removidas en él y algunas, como las tierras raras, pueden permanecer luego del procesamiento, aportando indicios del origen del mineral de uranio, lo cual resulta de importancia en el campo forense nuclear [4].

Tanto el dióxido de uranio empleado para la fabricación de las pastillas combustibles como éstas, deben cumplir con su propia especificación. Existen numerosas impurezas en el polvo de UO_2 . En la referencia [5] se informa la **Tabla 2.1**, donde se presentan varias de ellas. Se observa que las concentraciones son muy diversas, pudiendo variar desde menos de 1 $\mu\text{g/g}$ (ppm) hasta 500 $\mu\text{g/g}$ (ppm).

IMPUREZAS EN POLVO DE UO_2		
Aluminio (Al)	Cromo (Cr)	Plata (Ag)
Antimonio (Sb)	Estaño (Sn)	Plomo (Pb)
Arsénico (As)	Flúor (F)	Potasio (K)
Berilio (Be)	Fósforo (P)	Silicio (Si)
Bismuto (Bi)	Hierro (Fe)	Sodio (Na)
Boro (B)	Litio (Li)	Titanio (Ti)
Cadmio (Cd)	Magnesio (Mg)	Vanadio (V)
Calcio (Ca)	Manganeso (Mn)	Zinc (Zn)
Carbono (C)	Molibdeno (Mo)	Zirconio (Zr)
Cobalto (Co)	Níquel (Ni)	
Cobre (Cu)	Nitrógeno (N)	

Tabla 2.1 Impurezas en polvo de UO_2

Asimismo, según [6], en el polvo de UO_2 empleado en los reactores KAERI, se encontraron impurezas como Disproσιο (Dy), Gadolinio (Gd) y Torio (Th), además de varias de las mencionadas en la tabla anterior. Las mismas presentan valores máximos, los cuales van en sintonía con las concentraciones anteriormente citadas. Adicionalmente, en reactores de agua pesada pueden encontrarse impurezas de Azufre (S), como se informa en [7].

La concentración de estas impurezas en las pastillas combustibles, si se superan determinados límites, puede afectar el desempeño de los elementos combustibles utilizados en los reactores

nucleares. Estos efectos varían dependiendo de cada impureza. Por ejemplo, en [8] se informa que la presencia de Boro (B) y Gadolinio (Gd) puede afectar la economía neutrónica, ya que actúan como venenos neutrónicos, dificultando la operación del reactor. Debido a ello, se les fijó una concentración de 0,6 y 0,2 $\mu\text{g/g}$ (ppm) como máximo límite tolerable. Este es el caso también del Cadmio (Cd) y el Samario (Sm) que son fuertes absorbedores de neutrones, y cuya concentración en el combustible nuclear se debe mantener bajo cierto límite [9]. Además, pueden afectar las propiedades mecánicas de las pastillas combustibles, como la tensión a la fractura, de acuerdo a lo señalado en [5].

Este requerimiento de minimización de la absorción neutrónica en el reactor determina la pureza química del polvo de UO_2 . En [7] se establece que, en reactores de agua pesada, ésta es un factor determinante en la performance del mismo, siendo la microestructura y la densidad otros de los parámetros clave

Sin embargo, no todas las impurezas tienen efectos indeseados. Al polvo de uranio se le suelen agregar aditivos para mejorar las propiedades del combustible. En [10] se observó que el coeficiente de difusión del Xenón (Xe), veneno neutrónico generado durante el proceso de fisión, guarda relación con las vacancias en el UO_2 , que a su vez depende significativamente de la concentración y valencia de las impurezas disueltas en él, así como de la relación metal – oxígeno de dicha impureza. Por ejemplo, se midió que una pastilla de UO_2 dopada con Cr_2O_3 aumenta hasta tres veces el coeficiente de difusión del Xenón. Además, en este mismo trabajo se informa que al agregar Al_2O_3 o MgO se aumenta el tamaño de grano a aproximadamente el doble del valor correspondiente al uranio sin dopar.

De todo esto se puede inferir que los tipos de impurezas, su concentración y los límites tolerables son muy diversos. Además, dependen de cada tipo de reactor y tipo de polvo que utilicen. Todo esto lleva a que el proceso de determinación y cuantificación de las impurezas sea largo y dificultoso.

A continuación se detallan los efectos en las pastillas combustibles de algunas de las impurezas que pueden presentarse en el polvo de UO_2 :

- Aluminio: La presencia de óxido de Aluminio (Al_2O_3) no tiene ninguna influencia en el coeficiente de difusión de los gases de fisión [10] pero logra incrementar el tamaño de grano de las pastillas combustibles, como corrobora [11].
- Azufre: Se ha encontrado que niveles de Azufre de 20 $\mu\text{g/g}$ (ppm) en el UO_2 conduce al crecimiento exagerado del grano, al astillado y al agrietamiento de las pastillas combustibles, tal como se describe en [7].

- Bario: El Bario, así como el Estroncio, incrementan la porosidad de la pastilla. Esto puede ser perjudicial para la estabilidad de esta, por lo que en [12] se desaconseja su uso.
- Calcio: Según lo observado en [13], el Calcio (así como el Niobio, Vanadio y el Titanio) puede aumentar la densidad de la pastilla, así como el tamaño de grano, la porosidad y el camino libre medio de difusión de los gases de fisión [12].
- Cromo: La presencia de óxido de Cromo (Cr_2O_3) incrementa el coeficiente de difusión de los gases de fisión [10] y el tamaño de grano en la pastilla [11].
- Magnesio: La presencia de óxido de Magnesio (MgO), según se informa en [10], logra incrementar el tamaño de grano de las pastillas combustibles. Además, no tiene ninguna influencia en el coeficiente de difusión de los gases de fisión, lo cual se atribuyó a un efecto de captura de los gases por los pequeños precipitados de óxido en los granos.
- Silicio: La presencia de óxido de Silicio (SiO_2) disminuye el coeficiente de difusión de los gases de fisión, según lo estudiado en [10].

2.2 CORRELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTILLAS COMBUSTIBLES Y EL DESEMPEÑO DE LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES

Resumiendo lo mencionado en la sección anterior, la presencia de impurezas en el polvo de UO_2 empleado en la fabricación de pastillas combustibles afecta principalmente las siguientes características de las mismas:

- Absorción neutrónica
- Tensión de fractura
- Densidad y porosidad
- Tamaño de grano
- Coeficiente de difusión

En las secciones siguientes se detalla cómo afecta cada una de estas características al desempeño de los combustibles nucleares.

2.2.1 Absorción neutrónica

La presencia de impurezas puede modificar la economía neutrónica del reactor, al verse modificada la capacidad de absorción de neutrones del combustible nuclear. Esta alteración será

función de las impurezas presentes en las pastillas combustibles, ya que depende de la sección eficaz de captura de éstas. Así por ejemplo, el Silicio, el Aluminio y el Magnesio afectan en menor medida el desempeño del reactor en este aspecto, ya que tienen bajas secciones eficaces de captura neutrónica [10].

2.2.2 Tensión de fractura

La resistencia a la fractura de las pastillas combustibles puede afectar el PCMI (Pellet-Cladding Mechanical Interaction), la liberación de gases de fisión y el hinchamiento de las pastillas. En [14] se presentan distintos modelos para determinar esta característica. Por ejemplo, se predice una relación exponencial entre la resistencia a la fractura (σ_f) y la porosidad (P):

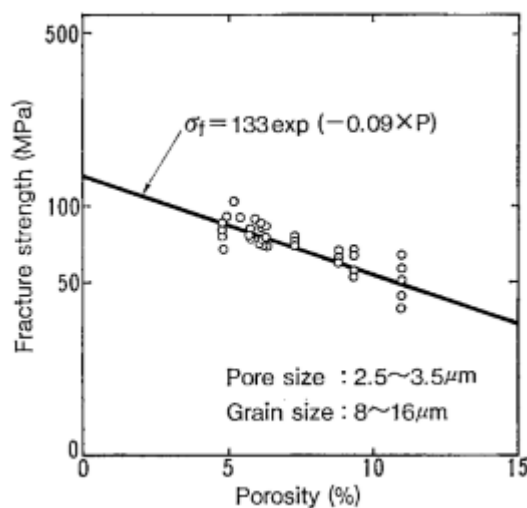


Gráfico 2.1 Relación entre la porosidad y la tensión de fractura [14]

Además, se llega a un modelo matemático que relaciona el tamaño de grano promedio (GS), el tamaño de poro más grande (PS) y la porosidad (P) con la resistencia a la fractura (σ_f).

$$\sigma_f = 626 * (PS + 1/2 GS)^{-1/2} \exp(-0.057 * P)$$

2.2.3 Densidad y porosidad

Como se mencionó previamente, la presencia de ciertas impurezas puede lograr el aumento de la densidad de las pastillas. A su vez, este incremento conduce al aumento de la resistencia de las pastillas de UO_2 , cuyos efectos fueron mencionados en 2.2.2.

Dada la relación inversa entre la densidad y la porosidad, la resistencia a la fractura se ve reducida cuando aumenta la porosidad y el tamaño de poro [14].

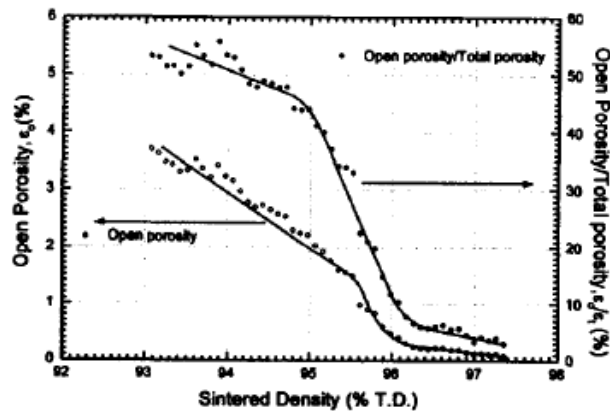


Gráfico 2.2 Relación entre la porosidad y la densidad en las pastillas combustibles [15]

La porosidad total de las pastillas incluye a la porosidad cerrada (poros no conectados con la superficie) y la porosidad abierta (poros conectados con la superficie). La porosidad abierta puede absorber fácilmente la humedad ambiente, lo cual degrada la funcionalidad de los combustibles durante su operación. En [15] se ha observado que la porosidad abierta disminuye linealmente hasta el 95 % de la densidad teórica, por encima de ésta la porosidad abierta disminuye rápidamente y cerca del 96 %, prácticamente todos los poros superficiales fueron eliminados. Por lo tanto, para evitar la absorción de humedad en la superficie de la pastilla, es necesario fabricar pastillas cuya densidad sea al menos el 96 % de la teórica.

2.2.4 Tamaño de grano

La presencia de óxidos de Niobio, Titanio, Cromo y Magnesio, los cuales se usan para dopar el material combustible, aumenta el tamaño de grano de las pastillas, logrando una mayor retención de gases dentro de ellas. Esto es debido a que los gases de fisión degradan la conductividad térmica del gas del gap (espacio entre las pastillas combustibles y la vaina) de un elemento combustible, llevando a mayores temperaturas en el mismo.

En particular, en [11] y [16] se muestra que el aumento del tamaño de grano por encima de los 30 μm incrementa la longitud del camino de difusión de los gases de fisión hasta el borde de grano, donde se liberan de la pastilla. De este modo, el aumento del tamaño de grano lleva a la disminución de la liberación de gases y del hinchamiento de la pastilla durante la irradiación de los combustibles, mejorando el desempeño de los mismos.

2.2.5 Coeficiente de difusión

La presencia de impurezas en las pastillas combustibles afecta el coeficiente de difusión del Xenón. De acuerdo a lo informado en [10], la presencia de Cromo mejora el coeficiente de difusión del ^{133}Xe , mientras que el Silicio lo disminuye. Otras impurezas como el Aluminio y el Magnesio no tienen un efecto considerable en la liberación de este gas.

La liberación de los gases de fisión aumenta la presión interna de los combustibles, lo cual puede afectar la vida útil de éstos. Además degradan la conductividad térmica del gas del gap (espacio entre el material combustible y la vaina), lo cual eleva la temperatura del combustible. Por otra parte, el hinchamiento de la pastilla debido a la liberación de los gases de fisión puede conducir al aumento de la interacción mecánica pastilla-vaina, lo cual puede causar la rotura de la vaina [10].

2.3 DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS EN UO_2

Diversos métodos analíticos fueron desarrollados para la cuantificación de las impurezas presentes en el polvo de UO_2 , a continuación se describen las empleadas por los participantes del Ensayo de Aptitud del presente trabajo.

2.3.1 Fluorescencia por rayos X por reflexión total (TXRF)

La Fluorescencia por rayos X por reflexión total es una técnica micro-analítica, debido a que permite analizar sólo pequeñas cantidades de muestra, depositada adecuadamente sobre un reflector. Es una variante de la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía que permite alcanzar niveles de detección sensiblemente menores que la fluorescencia convencional [17].

En esta técnica el haz de excitación, proveniente de un tubo de rayos X incide sobre la muestra depositada en un reflector, en forma de capa delgada, con un ángulo menor que el ángulo crítico de reflexión total [18]. De este modo, la radiación primaria prácticamente no interactúa con el soporte de la muestra y los efectos de absorción y excitación secundaria son mínimos, pudiéndose desestimar, en la mayoría de los casos, el efecto matriz [17].

Este procedimiento tradicionalmente permite determinar todos los elementos presentes con un número atómico mayor a 13 con una excelente sensibilidad, según se demuestra en [18]. Sin embargo, con el fin de ampliar el rango elemental de la técnica a elementos más ligeros, se han desarrollado modificaciones en los equipos logrando analizar elementos como Boro, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Flúor, Sodio y Magnesio [17].

Otra ventaja que presenta esta técnica es que permite analizar fases líquidas o sólidas directamente, pudiéndose conocer de dónde se parte en la muestra analizada, qué sucede con la muestra en el proceso de preparación y/o manipulación química y a dónde se llega en el análisis final [17].

2.3.2 Espectrometría de masa por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica instrumental basada en el uso de una fuente de ionización de alta temperatura a presión atmosférica (ICP) acoplada a un espectrómetro de masas (MS).

La muestra líquida es transformada en un fino aerosol que es dirigido hacia un plasma de Argón (Ar), cuya temperatura llega a alcanzar los 10000 K. El aerosol es sometido a procesos de desolvatación, vaporización, atomización e ionización. Los iones generados pasan al espectrómetro de masas a través de una interfase de acondicionamiento y, posteriormente, son focalizados y dirigidos hacia la celda de colisión-reacción y al analizador, normalmente tipo cuadrupolo, donde son separados por su relación masa/carga (m/Z). Finalmente, llegan al detector, que cuantifica los iones que han sido previamente separados transformándolos en señales eléctricas, cuya amplitud está relacionada con el número de ellos que alcanzan el detector [19].

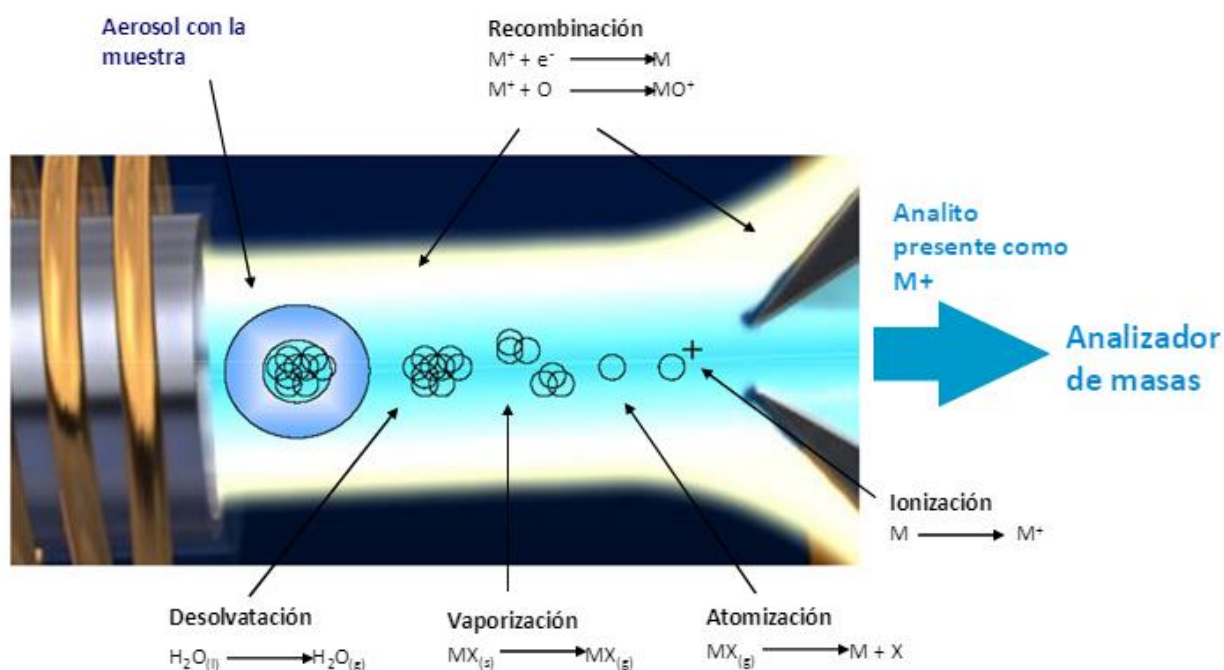


Figura 2.1 Esquema de funcionamiento del ICP-MS [19]

Esta técnica analítica es una alternativa superadora a la espectrometría por emisión atómica por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES), ya que presenta mayor sensibilidad, mayor producción de muestra, mayor rango dinámico, menor límite de detección, un espectro más simple y mayor facilidad de operación [20, 21] además de la posibilidad de analizar múltiples elementos simultáneamente [22]. Sin embargo, también presenta sus limitaciones debido a la existencia de interferencias espectrales derivadas de la matriz, las cuales han intentado ser salvadas mediante distintas alternativas como las mencionadas en [20] y [21].

Estudios realizados empleando un material de referencia certificado han corroborado la simplicidad y rapidez de medición de esta técnica. Asimismo, se ha observado la limitación mencionada en la determinación de algunas impurezas (Sodio, Magnesio, Aluminio, Silicio, Calcio y Hierro), las cuales no pueden ser determinadas con un nivel aceptable de reproducibilidad y exactitud [20].

Por otra parte, las muestras de UO_2 no pueden ser medidas directamente por ICP-MS, ya que sufren una fuerte interferencia en su espectro, debido a que el alto contenido de uranio en la matriz suprime la señal. Por ello, se debe realizar previamente una separación del uranio en las muestras a medir. En los últimos años se ha empleado extensamente el uso de columnas cromatográficas para ello [22].

Distintos métodos de cuantificación se han estudiado asociados a esta técnica analítica, como por ejemplo correspondencia de matriz, adición de un estándar y dilución isotópica [20, 3, 4].

2.3.3 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

La espectrometría de emisión es una técnica utilizada para la identificación y cuantificación de la muestra. La misma se basa en el principio de que los electrones de un átomo se encuentran distribuidos en distintos niveles de energía. Eventualmente, algunos de ellos pasan a un nivel de energía superior, por lo que el átomo pasa del estado fundamental al estado excitado. Cuando vuelven al estado fundamental, la diferencia de energía entre ambos niveles se emite como un fotón. Así, cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas que dependen de la estructura electrónica. De este modo, conociendo las longitudes de onda, se puede determinar qué elemento las emitió. Una descripción más detallada de este fenómeno se encuentra en [23].

Los pasos que utiliza esta técnica para excitar los átomos se describe a continuación, en este ejemplo se supuso que la muestra se encuentra disuelta en una fase acuosa, pero el proceso es

similar para una mezcla líquida o sólida. Una descripción más detallada de los mismos se puede encontrar en [24].

1. Creación de la muestra: La misma se encuentra en una solución acuosa.
2. Si la muestra se encuentra disuelta en un líquido (generalmente acuoso), se debe nebulizar la misma y generar microgotas.
3. Se vaporiza el solvente por medio de una llama (temperaturas superiores a 1700 °C).
4. Los iones de la muestra se vaporizan y atomizan.
5. La energía de la llama genera la excitación de algunos de los átomos de la muestra.
6. Finalmente, se produce la desexcitación de los átomos, lo cual produce la emisión de fotones.

Una vez que se logró esto, la luz es transmitida a través de un filtro óptico y captada por un detector, el cual mide la intensidad de la misma. Así, se obtiene una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra.

Además, esta técnica permite el uso de un ICP (acoplamiento por plasma inductivo) en lugar de una llama. Esto permite un menor límite de detección y una mayor cantidad de átomos excitados (técnica ya descrita en la sección anterior).

CAPÍTULO 3

MEJORA PROPUESTA EN EL ENSAYO DE APTITUD POR COMPARACIONES INTERLABORATORIO PARA LA DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS DE URANIO

Este capítulo inicialmente resume la metodología de trabajo de INTERLAB. Luego describe la primera ronda del Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio llevada a cabo en el año 2016 y, finalmente, plantea las modificaciones realizadas en la presente ronda.

3.1 METODOLOGÍA DE TRABAJO DE INTERLAB

La norma [1] plantea los requisitos generales para los Ensayos de Aptitud, en ella se pueden encontrar también las definiciones de la terminología asociada. Los Ensayos de Aptitud permiten evaluar el desempeño de los laboratorios y la confiabilidad de sus mediciones, lo cual es de interés, no sólo para los laboratorios, sino también para sus clientes y los organismos de acreditación.

El desarrollo del presente Ensayo de Aptitud inició con una primera etapa de investigación, relativa al efecto de las impurezas en UO_2 (Capítulo 2). A continuación se desarrolló el ítem de ensayo y el procedimiento de evaluación del mismo, acordando con los laboratorios sus características a fin de que sus necesidades se vean cubiertas.

Luego, se definió al personal involucrado en el desarrollo del Ensayo de Aptitud que incluye al:

- Coordinador Operativo (CO): quien genera la documentación, coordina la gestión y el desarrollo del PEA
- Coordinador Técnico (CT): quien brinda apoyo técnico al CO. Además, define los requisitos operacionales, evacúa las dudas técnicas de los participantes y establece las condiciones de tratamiento de los ítems de ensayo
- Evaluador Estadístico (EE): quien realiza la evaluación estadística de los resultados del PEA

En el caso del presente trabajo la coordinación operativa y la evaluación estadística, estuvieron a cargo de la alumna. Sin embargo, dado que el personal de INTERLAB no cuenta con el suficiente conocimiento y experiencia técnica en relación a la cuantificación de impurezas, se ha realizado la coordinación técnica en conjunto con el Responsable Técnico del LADCU. Con esto, se ha capacitado a la alumna para esta tarea.

Una vez definido lo anterior se generó la documentación acompañante, apoyándose en los conocimientos del CT del LADCU. Según la norma [1], la misma debe constar principalmente de los siguientes documentos:

- Planificación del Ensayo: formulario en el que se resumen las principales características del Ensayo de Aptitud (ítem de ensayo, cantidad de participantes, personal involucrado, ensayos de caracterización del ítem, etc.)
- Protocolo de participación (Programa): donde se detalla el procedimiento para la participación en el Ensayo de Aptitud, el ítem de ensayo, las condiciones en las que se

llevarán a cabo las mediciones de impurezas en UO_2 , el cronograma de fechas, el procedimiento de análisis de resultados, entre otros.

- Planilla para informe de resultados: formulario que permite la carga de los resultados que deben informar los participantes.

Al mismo tiempo, la alumna, en su rol de CT; se encargó de la subcontratación de los servicios de preparación de los ítems de ensayo y de los análisis asociados a los mismos.

Posteriormente, se contactó a los potenciales participantes y se coordinó la Reunión de Apertura, en la cual se les comunicó a éstos las pautas de participación y se les informaron los detalles del PEA. De este modo inició la ronda de ensayos.

Finalmente, se llevó a cabo la evaluación de los resultados obtenidos por los participantes, a fin de determinar su desempeño. El cual fue informado a los mismos mediante un Informe Final y discutido en una Reunión de cierre del ejercicio, en la que además se atendieron las consultas y dudas de cada participante.

En el caso del Ensayo de Aptitud por comparaciones interlaboratorio en determinación de impurezas de uranio (N-IU), se ha realizado hasta el momento una primera ronda en el año 2016. En este trabajo se plantea el desarrollo de la segunda ronda, con mejoras respecto de la anterior. Las características de ambas se detallan en los apartados siguientes.

3.2 ANTECEDENTES: N-IU-01

La primera ronda del Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio (N-IU-01) fue realizada durante el año 2016 e involucró a cuatro laboratorios, dos pertenecientes a CNEA y dos externos. El interlaboratorio se llevó a cabo en forma simultánea, es decir, se entregó el ítem de ensayo y las mediciones fueron realizadas paralelamente por los participantes.

A continuación, se desarrolla un análisis de las principales características del ítem de ensayo y de los resultados obtenidos.

3.2.1 Ítem de ensayo

El ítem de ensayo fue obtenido mediante la mezcla de soluciones de referencia de impurezas presentes en óxido de uranio. Las mismas se detallan en la **Tabla 3.1**, junto al número de artículo

y lote correspondiente. Los certificados de análisis se adjuntan como anexo al presente capítulo (punto 3.4.1 del Anexo).

ELEMENTO	Nº ARTÍCULO	Nº LOTE
Aluminio	CL01.0106	22.0721206.50
Boro	CL01.0237	21.1341505.10
Cadmio	CL01.0306	22.4112907.50
Disproσιο	CL01.0431	20.0920705.5
Gadolinio	CL01.0701	20.1851709.5
Hierro	CL01.0906	22.1971010.50
Molibdeno	CL01.1336	22.2901807.20
Silicio	CL01.1936	22.3462403.30

Tabla 3.1 Materiales de referencia empleados para la preparación del ítem de ensayo N-IU-01 (marca CHEM-LAB)

Para esta ronda se entregaron a los participantes tres ítems de ensayo (MUESTRA A, MUESTRA B Y MUESTRA C) y un blanco de reactivos. Los ítems de ensayo se prepararon a partir de la mezcla de distintos volúmenes de los materiales de referencia. De este modo, INTERLAB no sólo definió las impurezas que contendrían los ítems de ensayo, sino también la concentración de cada una de ellas.

A fin de determinar el desempeño de los participantes, a los ítems de ensayo se les asignó un valor de referencia, obtenido mediante formulación, según los procedimientos internos de INTERLAB. En el punto 3.4.2 del Anexo se detallan los valores asignados y sus incertidumbres para cada una de las impurezas. La elaboración de estas soluciones fue realizada por INTERLAB en un laboratorio de la CNEA, al cual se le subcontrató sus instalaciones.

Una vez preparadas las mismas, se evaluó su homogeneidad, midiendo la concentración de las impurezas en cada una de ellas, posteriormente a su fraccionamiento, tal como se requiere en [1]. Asimismo, se evaluó la estabilidad de los ítems de ensayo midiendo la concentración de una muestra testigo al inicio y al final de la ronda. Tanto la prueba para la determinación de la homogeneidad como la estabilidad, se subcontrataron a un laboratorio de la CNEA. En ambas pruebas se midió únicamente el contenido de Hierro como indicador, ya que el instrumental empleado por el laboratorio no detectaba los demás elementos en las concentraciones establecidas.

Por otra parte, como se mencionó inicialmente, se entregó a los laboratorios participantes un blanco de reactivos, con el objetivo de que pudiesen definir la matriz de impurezas para la medición de los ítems de ensayo.

En el apartado siguiente se muestran los resultados obtenidos por los participantes y se realiza el análisis correspondiente.

3.2.2 Resultados obtenidos y análisis de los mismos

En el protocolo de ensayos correspondiente a este ejercicio se les informó a los participantes el rango de concentración de cada una de las impurezas contenidas en los tres ítems de ensayo entregados (**Tabla 3.2**). Cada participante debió emplear las técnicas analíticas y el equipamiento que utiliza en su rutina de trabajo para realizar las determinaciones.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN MÍNIMA (µg/L)	CONCENTRACIÓN MÁXIMA (µg/L)
Aluminio	100	2000
Boro	2	50
Cadmio	2	50
Disproso	2	50
Gadolinio	2	50
Hierro	100	2000
Molibdeno	50	1000
Silicio	100	20002

Tabla 3.2 Concentraciones mínimas y máximas para cada una de las impurezas presentes en los ítems de ensayo

Una vez finalizada la etapa de medición, INTERLAB recibió las Planillas de resultados con los valores que registraron los participantes. De acuerdo con sus capacidades, no todos los participantes midieron la totalidad de las impurezas presentes en las muestras entregadas. Las tablas con los resultados se detallan en el punto 3.4.3 del Anexo de este capítulo.

A fin de evaluar los resultados obtenidos por los participantes, INTERLAB realizó en primer lugar un análisis de consistencia en el cual comparó los resultados entre participantes para cada una de las impurezas.

Este tipo de análisis permite establecer la proximidad de los resultados obtenidos entre los participantes, discriminando aquellos que resultan alejados del conjunto, a fin de estudiarlos separadamente.

En el análisis se observó que uno de los laboratorios obtenía numerosos valores inconsistentes con el resto de los participantes. Asimismo, al momento de evaluar el error normalizado de cada participante, dicho laboratorio entregó valores por fuera de los críticos en la determinación de todos los elementos. Estos resultados se pudieron asociar a dificultades del laboratorio al momento de realizar los cálculos correspondientes a la determinación de la incertidumbre.

Por otra parte, se observó que todos los laboratorios detectaron valores alejados del valor asignado para el elemento Boro. Se supuso que ello se debió a que las soluciones de referencia fueron preparadas empleando material de vidrio de borosilicato, y parte del Boro presente en el vidrio pasó a la solución, ya que todos los participantes midieron por exceso. Se descartó la contaminación durante la preparación de las muestras dado que INTERLAB la realizó en material de plástico.

3.3 MEJORA INTRODUCIDA: N-IU-02

De acuerdo a la metodología de INTERLAB, la primera ronda de este Ensayo de Aptitud fue una prueba piloto que sirvió como base para el desarrollo del ejercicio. Y en función de las dificultades presentadas al utilizar el ítem de ensayo descrito en 3.2.1, se planteó para esta nueva ronda del Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio (N-IU-02), el empleo de dos ítems de ensayo: un conjunto de soluciones obtenido por un único laboratorio a partir de la elución de un material de referencia con impurezas y una pastilla combustible de UO_2 .

De este modo, se lograba evaluar las dos etapas del proceso de medición de impurezas que llevan a cabo los laboratorios, pudiéndose realizar el análisis de la **Figura 3.1**, a partir del ítem de ensayo N° 1, y el análisis de la **Figura 3.2**, a partir del ítem de ensayo N° 2. Éstos permitían determinar si alguna de las dos etapas que emplean los laboratorios para la medición de impurezas en UO_2 , o el proceso en su conjunto, era llevado a cabo satisfactoriamente o no.

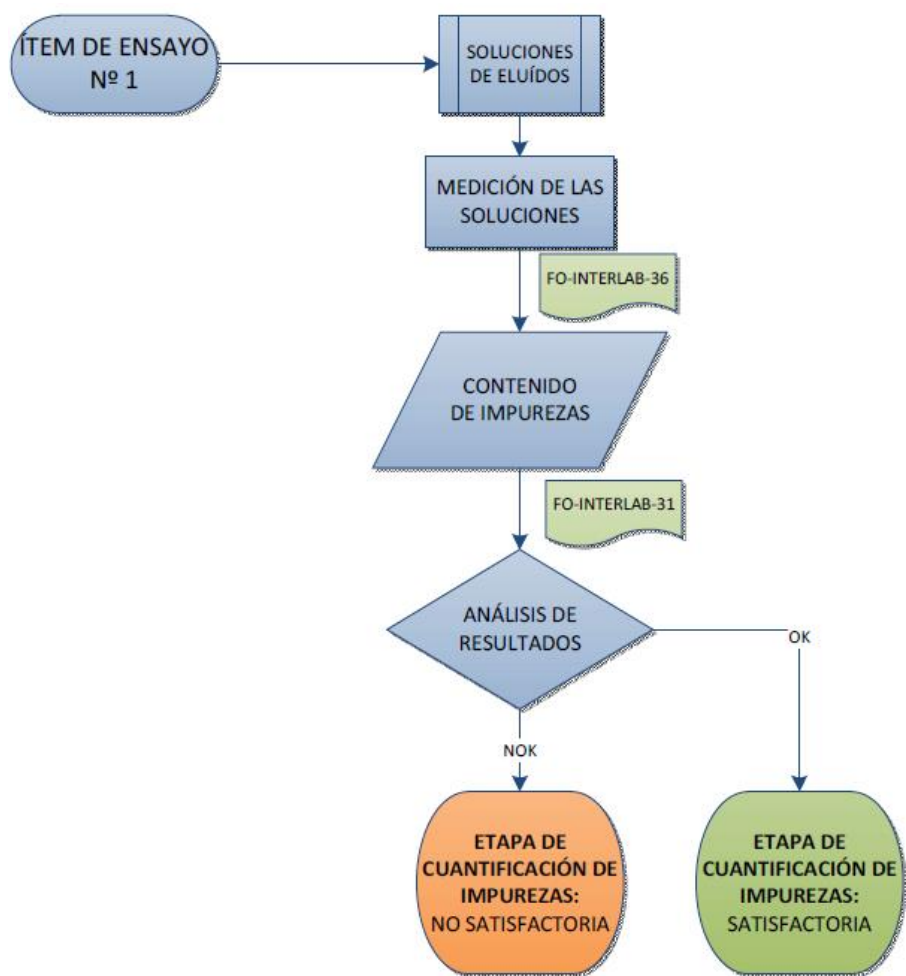


Figura 3.1 Análisis planteado a partir del empleo del ítem de ensayo Nº 1

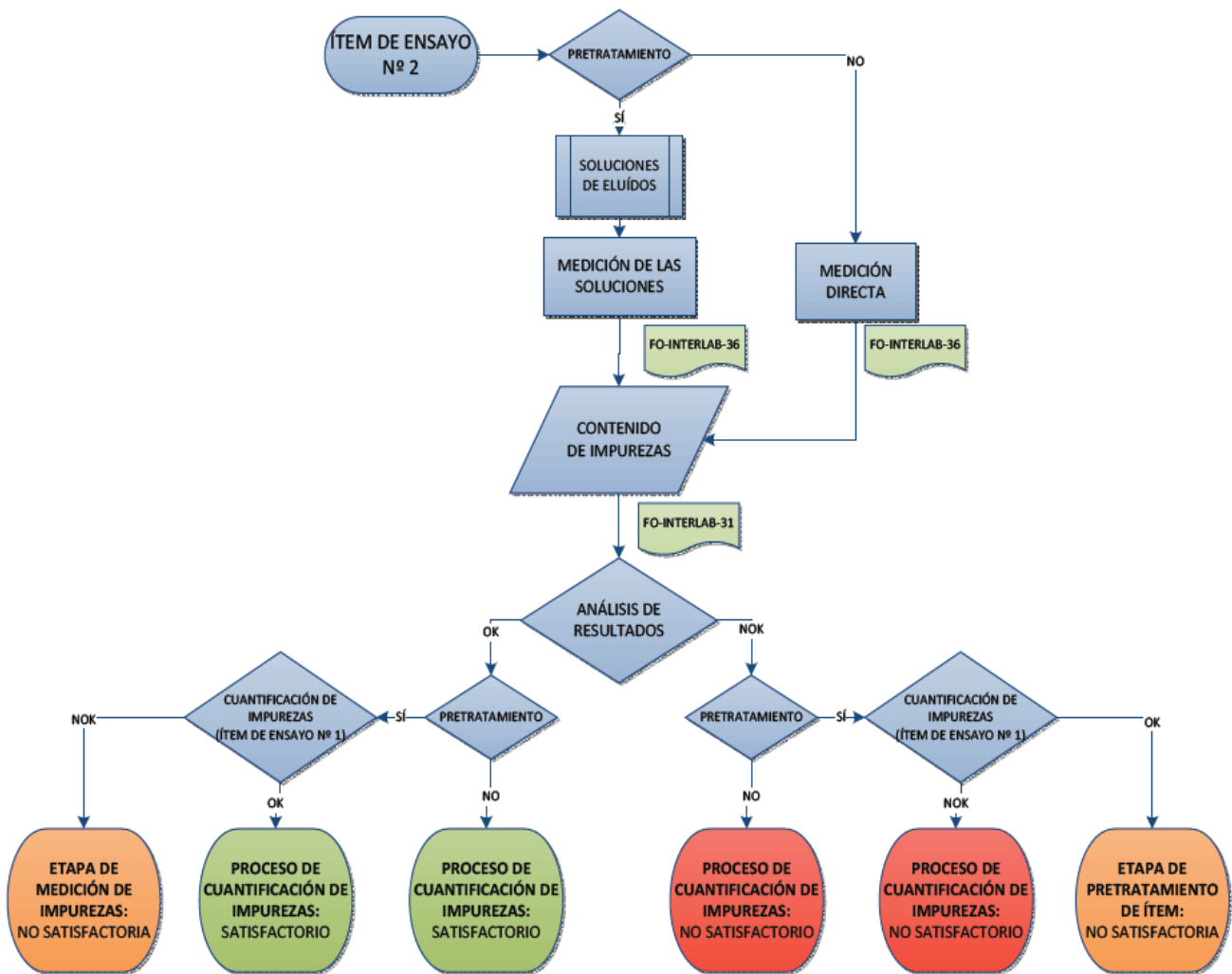


Figura 3.2 Análisis planteado a partir del empleo del ítem de ensayo Nº 2

En función de esto, el interlaboratorio se subdividió en dos partes, cada una con su objetivo particular y su ítem de ensayo.

3.3.1 Parte 1

La etapa inicial de este Ensayo de Aptitud tenía como objetivo la comparación del resultado de cada participante con el valor asignado al ítem de ensayo, utilizando la propia incertidumbre de medición del participante. Para ello se empleó como ítem de ensayo Nº 1 eluidos obtenidos a partir de un material de referencia certificado y un blanco, que definió la matriz de impurezas para la medición de los primeros.

Este ítem de ensayo lograba:

- El uso de un único material de referencia certificado para la medición de impurezas: En la presente ronda se planteó que el valor de este ítem de ensayo fuera asignado por el certificado del material de referencia, a fin de evitar errores en el establecimiento del mismo.
- Mayor control sobre el ítem de ensayo: Se le indicó al laboratorio subcontratado para la preparación de las muestras, el empleo de envase plástico. Además, se emplearon botellas de Nalgene HDPE para el traslado de las muestras: De este modo, se buscaba reducir el riesgo de contaminación con Boro, ocurrido en la ronda anterior.

3.3.2 Parte 2

En la segunda parte del Ensayo de Aptitud se planteó comparar el resultado de un participante con los resultados combinados de un grupo en la misma ronda y los límites determinados por la variabilidad de los resultados de los participantes. Para lo cual se entregó a cada participante el ítem de ensayo N° 2, una pastilla combustible de UO_2 sin Gadolinio, todas provenientes de un mismo lote de polvo.

Este ítem de ensayo permitía:

- El uso de una matriz similar a la empleada por los laboratorios: dado que en su rutina de trabajo los participantes realizan mediciones de impurezas en pastillas combustibles, el empleo de una como ítem de ensayo resultaba más representativo de su actividad diaria.
- La evaluación del proceso completo de medición de impurezas: ya que los laboratorios debían hacer un pretratamiento de la pastilla combustible y, posteriormente, realizar las dos etapas del proceso de cuantificación de impurezas, la obtención de la solución y la medición de la misma.

3.4 ANEXO DEL CAPÍTULO

3.4.1 Certificados de análisis de las soluciones de referencia



(28)

Certificate of Analysis IONEX Reference Standard

Art. Nr. : CL01.0106

Lot Nr. : 22.0721206.50

Aluminium standard solution 1000 µg/ml (Spectro ECON)
13.903 g Al(NO₃)₃·9H₂O / 12 to 5% HNO₃

Measured value: (984 ± 3) µg/g

Density (*): 1,023 g/ml - 20°C

Certification and Traceability: The certified concentration shown above was achieved by method BM006 that use the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and is directly traceable to the NIST SRMs 3101a

Uncertainty: The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor k=2, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with GUM and EA-4/02.

Impurity Information (*)

* Impurity levels and density are supplied for information only and are not under certification.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the principles of the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Reference Materials - Contents of certificates and labels
General requirements for the competence of calibration laboratories

GUM: 1995
ISO Guide 31: 2000
ISO / IEC 17025:

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 12 June 2014

Expires: Jun-2019

CHEM LAB NV
Industriezone "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM
Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be



Certificate of Analysis

IONEX Reference Standard

Catalogue No.: CL01.0237

Lot Nr.: 21.1341505.10

Boron standard solution 1000 µg/ml (Spectro ECON)

5.72 g H₃BO₃ / l 2 to 5% HNO₃

Measured value: 1005 mg/l

Density: 1,023 g/ml - 20°C

Uncertainty: The uncertainty in the certified value is $\pm 0,2\%$ and is calculated in accordance to GUM and EA-4/02 as $U = k \cdot uc$ where $k=2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and uc is obtained from the standard uncertainty. U is the expanded uncertainty which includes the contribution of the primary reference material, temperature, and other contributions of the measuring system.

Traceability: Reference standards acc. NIST SRM 3107

Preparation: This single element standard was prepared to a nominal concentration of 1,000.00 µg/ml by gravimetric methods from high purity metal or salt, 0,22 µm filtered ultra pure acids and 18 M high purity water. All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Impurity Information (*)

* All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement

GUM: 1995

Reference Materials - Contents of certificates and labels

ISO Guide 31: 2000

General requirements for the competence of calibration laboratories

ISO / IEC 17025: 2000

Guideline for the requirements for the competence of reference materials manufacturers

LAC G12: 2000

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 15-05-2013

Minimum Shelf Life: mei-2018

CHEM LAB NV

Industrieterrein "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM

Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be

F06B



Certificate of Analysis

IONEX Reference Standard

(6)
Luis
19/02/16

Art. Nr. : CL01.0306

Lot Nr. : 22.4112907.50

Cadmium standard solution 1000 µg/ml (Spectro ECON)
2.745 g Cd(NO₃)₂·4H₂O / l 2 to 5% HNO₃

Measured value: 993 mg/l

Density (*): 1,020 g/ml - 20°C

Certification and Traceability: The certified concentration shown above was achieved by method BM006 that use the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and is directly traceable to the NIST SRMs 3108

Uncertainty: The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor k=2, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with GUM and EA-4/02.

Impurity Information (*)

* Impurity levels and density are supplied for information only and are not under certification.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the principles of the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Reference Materials - Contents of certificates and labels
General requirements for the competence of calibration laboratories

GUM: 1995
ISO Guide 31: 2000
ISO / IEC 17025:

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 29 July 2014

Expires: Jul-2019

CHEM LAB NV
Industriezone "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM
Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be

F006-MAC



Certificate of Analysis

IONEX Reference Standard

25

Catalogue No.: CL01.0431

Lot Nr.: 20.0920705.5

Dysprosium standard solution 1000 µg/ml (Plasma HIQU)

1.15 g Dy₂O₃ / l 2 to 5% HNO₃

Measured value: 1001 mg/l

Density: 1,022 g/ml - 20°C

Uncertainty: The uncertainty in the certified value is ± 0,2 % and is calculated in accordance to GUM and EA-4/02 as $U = k \cdot uc$ where $k=2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and uc is obtained from the standard uncertainty. U is the expanded uncertainty which includes the contribution of the primary reference material, temperature, and other contributions of the measuring system.

Traceability: Reference standards acc. NIST SRM 3115a

Preparation: This single element standard was prepared to a nominal concentration of 1,000.00 µg/ml by gravimetric methods from high purity metal or salt, 0,22 µm filtered ultra pure acids and 18 M high purity water. All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Impurity Information (*)

Ag < 0,002 mg/l	Gd < 0,024 mg/l	Pb < 0,003 mg/l	Ti < 0,002 mg/l
Al < 0,003 mg/l	Ge < 0,002 mg/l	Pd < 0,009 mg/l	Tl < 0,002 mg/l
As < 0,003 mg/l	Hf < 0,002 mg/l	Pt < 0,024 mg/l	Tm < 0,058 mg/l
Au < 0,002 mg/l	Hg < 0,002 mg/l	Pt < 0,002 mg/l	U < 0,002 mg/l
B < 0,006 mg/l	Ho < 0,024 mg/l	Rb < 0,002 mg/l	V < 0,002 mg/l
Ba < 0,002 mg/l	In < 0,002 mg/l	Re < 0,002 mg/l	W < 0,002 mg/l
Be < 0,003 mg/l	Ir < 0,002 mg/l	Rh < 0,002 mg/l	Y < 0,03 mg/l
Bi < 0,002 mg/l	K < 0,007 mg/l	Ru < 0,002 mg/l	Yb < 0,058 mg/l
Ca < 0,064 mg/l	La < 0,058 mg/l	S < 0,03 mg/l	Zn < 0,005 mg/l
Cd < 0,002 mg/l	Li < 0,003 mg/l	Sb < 0,002 mg/l	Zr < 0,002 mg/l
Ce < 0,024 mg/l	Lu < 0,058 mg/l	Sc < 0,002 mg/l	
Co < 0,007 mg/l	Mg < 0,007 mg/l	Se < 0,002 mg/l	
Cr < 0,007 mg/l	Mn < 0,007 mg/l	Si < 0,058 mg/l	
Cs < 0,002 mg/l	Mo < 0,008 mg/l	Sm < 0,024 mg/l	
Cu < 0,007 mg/l	Na < 0,011 mg/l	Sn < 0,002 mg/l	
Dy *	Nb < 0,002 mg/l	Sr < 0,002 mg/l	
Er < 0,012 mg/l	Nd < 0,024 mg/l	Ta < 0,002 mg/l	
Eu < 0,024 mg/l	Ni < 0,007 mg/l	Tb < 0,024 mg/l	
Fe < 0,059 mg/l	Os < 0,002 mg/l	Te < 0,002 mg/l	
Ga < 0,002 mg/l	P < 0,004 mg/l	Th < 0,002 mg/l	

* All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Reference Materials - Contents of certificates and labels
General requirements for the competence of calibration laboratories
Guideline for the requirements for the competence of reference materials manufacturers

GUM: 1995
ISO Guide 31: 2000
ISO / IEC 17025: 2000
LAC G12: 2000

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 07-05-2012
Minimum Shelf Life: mei-2017

CHEM LAB NV

Industrieterrein "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM

Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem lab.be Web : www.chcm-lab.be



Certificate of Analysis

IONEX Reference Standard

Catalogue No.: CL01.0701

Lot Nr.: 20.1851709.5

Gadolinium standard solution 1000 µg/ml (Plasma HIQU)

1.16 g Gd₂O₃ / l 2 to 5% HNO₃

Measured value: 1001 mg/l

Density: 1,017 g/ml - 20°C

Uncertainty: The uncertainty in the certified value is $\pm 0,2\%$ and is calculated in accordance to GUM and EA-4/02 as $U = k \cdot uc$ where $k=2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and uc is obtained from the standard uncertainty. U is the expanded uncertainty which includes the contribution of the primary reference material, temperature, and other contributions of the measuring system.

Traceability: Reference standards acc. NIST SRM 3118a

Preparation: This single element standard was prepared to a nominal concentration of 1,000.00 µg/ml by gravimetric methods from high purity metal or salt, 0,22 µm filtered ultra pure acids and 18 M high purity water. All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Impurity Information (*)

Ag < 0,003 mg/l	Gd *	Pb < 0,002 mg/l	Ti < 0,002 mg/l
Al < 0,014 mg/l	Ge < 0,002 mg/l	Pd < 0,009 mg/l	Tl < 0,002 mg/l
As < 0,005 mg/l	Hf < 0,002 mg/l	Pr < 0,013 mg/l	Tm < 0,004 mg/l
Au < 0,002 mg/l	Hg < 0,002 mg/l	Pt < 0,002 mg/l	U < 0,002 mg/l
B < 0,006 mg/l	Ho < 0,004 mg/l	Rb < 0,002 mg/l	V < 0,002 mg/l
Ba < 0,002 mg/l	In < 0,003 mg/l	Re < 0,002 mg/l	W < 0,002 mg/l
Be < 0,004 mg/l	Ir < 0,002 mg/l	Rh < 0,002 mg/l	Y < 0,013 mg/l
Bi < 0,002 mg/l	K < 0,011 mg/l	Ru < 0,002 mg/l	Yb < 0,006 mg/l
Ca < 0,018 mg/l	La < 0,006 mg/l	S < 0,031 mg/l	Zn < 0,033 mg/l
Cd < 0,002 mg/l	Li < 0,003 mg/l	Sb < 0,002 mg/l	Zr < 0,002 mg/l
Ce < 0,013 mg/l	Lu < 0,003 mg/l	Sc < 0,003 mg/l	
Co < 0,002 mg/l	Mg < 0,007 mg/l	Se < 0,002 mg/l	
Cr < 0,002 mg/l	Mn < 0,003 mg/l	Si < 0,03 mg/l	
Cs < 0,002 mg/l	Mo < 0,003 mg/l	Sm < 0,007 mg/l	
Cu < 0,002 mg/l	Na < 0,013 mg/l	Sn < 0,002 mg/l	
Dy < 0,003 mg/l	Nb < 0,002 mg/l	Sr < 0,002 mg/l	
Er < 0,003 mg/l	Nd < 0,013 mg/l	Ta < 0,002 mg/l	
Eu < 0,003 mg/l	Ni < 0,004 mg/l	Tb < 0,013 mg/l	
Fe < 0,006 mg/l	Os < 0,002 mg/l	Te < 0,002 mg/l	
Ga < 0,004 mg/l	P < 0,004 mg/l	Th < 0,002 mg/l	

* All balances are regularly calibrated according to NIST standards.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement	GUM: 1995
Reference Materials - Contents of certificates and labels	ISO Guide 31: 2000
General requirements for the competence of calibration laboratories	ISO / IEC 17025: 2000
Guideline for the requirements for the competence of reference materials manufacturers	LAC G12: 2000

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 17-09-2012

Minimum Shelf Life: september-2017

CHEM LAB NV

Industrieterrein "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM

Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be



Certificate of Analysis

IONEX Reference Standard

WV
 19/02/16

Art. Nr. : CL01.0906

Lot Nr. : 22.1971010.50

Iron standard solution 1000 µg/ml (Spectro ECON)

7.234 g Fe(NO₃)₃·9H₂O / l 2 to 5% HNO₃

Measured value: (980 ± 2) µg/g

Density (*): 1,021 g/ml - 20°C

Certification and Traceability: The certified concentration shown above was achieved by method BM006 that use the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and is directly traceable to the NIST SRMs 3126a

Uncertainty: The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor k=2, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with GUM and EA-4/02.

Impurity Information (*)

* Impurity limits and density are supplied for information only and are not under certification.

Quality Management System:

Our Ionex® Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the principles of the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement	GUM: 1995
Reference Materials - Contents of certificates and labels	ISO Guide 31: 2000
General requirements for the competence of calibration laboratories	ISO / IEC 17025:

Chemist: [Signature]

Date of release: 10 October 2014

Expires: Oct-2019

CHEM LAB NV
 Industriezone "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM
 Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be

F006-MAC



Certificate of Analysis IONEX Reference Standard

Art. Nr. : CL01.1336

Lot Nr. : 22.2901807.20

Molybdenum standard solution 1000 $\mu\text{g/ml}$ (Spectro ECON)

1 g Mo / l 2 to 5% HNO₃ + traces HF

Measured value: (986 \pm 3) $\mu\text{g/g}$

Density (*): 1,022 g/ml - 20°C

Certification and Traceability: The certified concentration shown above was achieved by method BM006 that use the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and is directly traceable to the NIST SRMs 3134

Uncertainty: The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor $k=2$, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with GUM and EA-4/02.

Impurity Information (*)

* Impurity levels and density are supplied for information only and are not under certification.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the principles of the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Reference Materials - Contents of certificates and labels
General requirements for the competence of calibration laboratories

GUM: 1995
ISO Guide 31: 2000
ISO / IEC 17025:

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 18 July 2014

Expires: Jul-2019

CHEM LAB NV
Industriezone "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM
Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be

F006-MAC



Certificate of Analysis IONEX Reference Standard

Art. Nr. : CL01.1936

Lot Nr. : 22.3462403.30

Silicium standard solution 1000 $\mu\text{g/ml}$ (Spectro ECON)

2.14 g SiO_2 / 12% KOH

Measured value: $(986 \pm 4) \mu\text{g/g}$

Density (*): 1,013 g/ml - 20°C

Certification and Traceability: The certified concentration shown above was achieved by method BM006 that use the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and is directly traceable to the NIST SRMs 3150

Uncertainty: The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor $k=2$, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with GUM and EA-4/02.

Impurity Information (*)

* Impurity levels and density are supplied for information only and are not under certification.

Quality Management System:

Our Ionex(R) Reference Standards have been prepared and certified under our ISO9001 Quality System in accordance to the principles of the following guides:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Reference Materials - Contents of certificates and labels
General requirements for the competence of calibration laboratories

GUM: 1995
ISO Guide 31: 2000
ISO / IEC 17025:

Chemist: Luis Bianchi

Date of release: 24 March 2014

Expires: Mar-2019

CHEM LAB NV
Industriezone "De Arend" 2 B-8210 ZEDELGEM - BELGIUM
Tel.: +32 50 28 83 20 Fax.: +32 50 78 26 54 e-mail : info@chem-lab.be Web : www.chem-lab.be

F006-MAC

3.4.2 Valores asignados e incertidumbres asociadas

ELEMENTO	MUESTRA A		MUESTRA B		MUESTRA C	
	V.A. (µg/L)	U (k=2) (µg/L)	V.A. (µg/L)	U (k=2) (µg/L)	V.A. (µg/L)	U (k=2) (µg/L)
Aluminio	916	38	1561	21	1561	21
Boro	20,1	1,3	40,1	2,2	40,1	2,2
Cadmio	20,1	1,3	39,5	2,1	39,5	2,1
Disprosio	10,0	0,8	19,9	1,1	19,9	1,1
Gadolinio	10,0	0,8	19,9	1,1	19,9	1,1
Hierro	911	38	1532	20	1532	20
Molibdeno	407	17	827	20	827	20
Silicio	1007	42	2038	22	2038	22

Tabla 3.3 Valores de referencia asignados (V.A.) e incertidumbres expandidas (U) de cada impureza

3.4.3 Resultados obtenidos por los participantes del N-IU-01

MUESTRA A								
PARTICIPANTE	1		2		3		4	
ELEMENTO	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)
Aluminio	923	186	1000	100	999	8	917	90
Boro	-	-	25	3	24,5	0,2	23	2
Cadmio	21,4	1,1	23	2	24,7	0,1	22	2
Disprosio	-	-	10	1	8,9	0,1	11	1
Gadolinio	-	-	10	1	8,97	0,04	10	1
Hierro	1145	343	1000	100	983	7	865	87
Molibdeno	-	-	360	40	360	3	399	40
Silicio	-	-	1100	100	1045	45	-	-

Tabla 3.4 Resultados obtenidos por los participantes en la medición de la MUESTRA A.
VM: Valor Medido, U: incertidumbre expandida

MUESTRA B								
PARTICIPANTE	1		2		3		4	
ELEMENTO	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)
Aluminio	1468	294	1700	200	1609	18	1482	150
Boro	-	-	45	5	45,2	0,6	43	4
Cadmio	41,8	2,1	45	5	46,9	0,5	44	4
Disproσιο	-	-	19	2	17,4	0,2	21	2
Gadolinio	-	-	20	2	17,6	0,2	20	2
Hierro	1752	526	1600	200	1612	8	1450	145
Molibdeno	-	-	700	70	700	5	770	80
Silicio	-	-	2100	200	2010	40	-	-

Tabla 3.5 Resultados obtenidos por los participantes en la medición de la MUESTRA B.
VM: Valor Medido, U: incertidumbre expandida

MUESTRA C								
PARTICIPANTE	1		2		3		4	
ELEMENTO	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)	VM (µg/L)	U (µg/L)
Aluminio	1478	296	1600	200	1603	19	1482	150
Boro	-	-	45	5	45,7	0,3	44	4
Cadmio	42,0	2,1	45	5	47	0,3	42	4
Disproσιο	-	-	19	2	17,3	0,2	21	2
Gadolinio	-	-	20	2	17,4	0,2	20	2
Hierro	1700	510	1600	200	1600	10	1448	145
Molibdeno	-	-	670	70	705	2	771	80
Silicio	-	-	2000	200	1999	48	-	-

Tabla 3.6 Resultados obtenidos por los participantes en la medición de la MUESTRA C.
VM: Valor Medido, U: incertidumbre expandida

CAPÍTULO 4

ENSAYO DE APTITUD POR COMPARACIONES INTERLABORATORIO PARA LA DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS DE URANIO

En el presente capítulo se detalla la segunda ronda del Ensayo de Aptitud por Comparaciones Interlaboratorio en Determinación de Impurezas de Uranio, N-IU-02. Se describen los objetivos planteados inicialmente, los ítems de ensayo y la gestión del Ensayo de Aptitud.

Finalmente, se establece el tratamiento estadístico de los resultados que informan los participantes y el cálculo de los parámetros involucrados en él.

4.1 OBJETIVO

Como se mencionó en el capítulo anterior, el presente interlaboratorio constó de dos partes. Cada una de ellas con su objetivo particular:

- **Parte 1:** Comparar el resultado de un participante con el valor asignado al ítem de ensayo, utilizando la propia incertidumbre de medición del participante.
- **Parte 2:** Comparar el resultado de un participante con los resultados combinados de un grupo en la misma ronda y los límites determinados por la variabilidad de los resultados de los participantes.

Además, el Ensayo de aptitud tenía el objetivo general de dar a los laboratorios la posibilidad de demostrar su competencia y ayudar a identificar problemas, si los hubiera, relacionados con el desempeño del personal, la calibración de los equipos y la adecuación de métodos.

4.2 ÍTEMS DE ENSAYO

En el capítulo anterior se mencionaron brevemente cada uno de los ítems de ensayo empleados en el interlaboratorio. En esta instancia se describen más ampliamente, se indica el parámetro medido, los cuidados en su manipulación, etc.

Tal como se indicó, cada una de las partes que compusieron este Ensayo de Aptitud, contó con un ítem de ensayo propio.

4.2.1 Descripción

4.2.1.1 Ítem de ensayo Nº 1

Este ítem de ensayo consistía en 4 (cuatro) soluciones obtenidas a partir de un material de referencia certificado y un blanco de reactivos.

El MRC fue provisto por el Laboratorio de Compuestos de Uranio (LADCU-CNEA), quien cuenta con el set de MRC del Laboratorio New Brunswick, CRM 123 (1-7) Uranium (Normal) Oxide- U_3O_8 In Powder Form (ver Anexo 4.5.1). El mismo es un estándar de impurezas empleado para la determinación del contenido de impurezas no volátiles en óxido de uranio, e incluye un set de siete MRC de concentración de impurezas variadas.

Para el desarrollo de esta segunda ronda del N-IU se seleccionó el MRC N° 123-2, considerando que la concentración de Boro debía ser lo suficientemente alta como para que los laboratorios pudiesen detectarlo.

Según el procedimiento del laboratorio LADCU, se tomaron 2 g del MRC y se disolvieron en agua regia, calentándose en plancha calefactora. Posteriormente, se continuó el calentamiento hasta evaporación total, para obtener el nitrato de uranilo sólido. Éste se disolvió en ácido HNO₃ para ser pasado por una columna cromatográfica.

Se empleó una columna de Kel-F con tributilfosfato (TBP), ya que interactúa con los compuestos de uranio, reteniéndolos. Para eluir las impurezas retenidas, se pasó por la columna cuatro soluciones de ácido HNO₃. La acidez de las soluciones se indican en la siguiente tabla:

MUESTRA	pH
BLANCO	5,5
A	5,5
B	4,5
C	3,5
D	3,5

Tabla 4.1 pH de las muestras entregadas

Estas muestras correspondían a los 4 (cuatro) eluidos obtenidos a partir del material de referencia y el blanco. Los eluidos fueron rotulados como MUESTRA A, MUESTRA B, MUESTRA C y MUESTRA D. Siendo el primer eluido la MUESTRA A, y así sucesivamente.

De cada una de ellas se obtuvieron 50 ml, por lo que, dada la cantidad de participantes, fue necesario repetir este procedimiento. De este modo, las dos eluciones del material de referencia se mezclaron y, posteriormente, se determinó su homogeneidad, según lo que se indica en la Sección 4.2.5 de este capítulo.

De acuerdo a la capacidad de la técnica empleada para la preparación de las muestras, el laboratorio encargado de ello indicó que dos de los elementos presentes en el MRC se perderían en el proceso de elución, el Silicio y el Estaño.

4.2.1.2 Ítem de ensayo N° 2

Este ítem de ensayo consistía en una pastilla combustible de UO₂ sin Gadolinio entregada a cada participante, éstas pertenecían a un mismo lote de pastillas y fueron fabricadas a partir del lote de

polvo N° 1094/14. Por lo tanto, se estimó que podían ser consideradas homogéneas, aunque no se descartó la posibilidad de cierta variación en la concentración de impurezas entre una y otra.

Estas pastillas combustibles fueron fabricadas por el Departamento de Combustibles Avanzados de CNEA, según su procedimiento. Las mismas eran pequeñas pastillas cilíndricas de 8 mm de alto y 8 mm de diámetro, con una masa promedio de 4,07 g.

Las pastillas utilizadas contaban con los ensayos sobre la carga de polvo de UO_2 , realizado por DIOXITEK, y sobre las pastillas combustibles, realizado por distintos laboratorios de CNEA. Los ensayos sobre el lote de polvo incluían:

- % U
- % H_2O
- Densidad aparente
- Fluidez
- Superficie específica
- Tamaño de partícula
- Relación Oxígeno / Uranio
- Contenido de Calcio
- Contenido de Hierro
- Contenido de Silicio

Mientras que sobre el lote de PC se evaluaron:

- % U
- Contenido de Hidrógeno
- Composición isotópica del Uranio
- Contenido de impurezas (según la **Tabla 4.3**)

Los resultados de dichos análisis fueron satisfactorios de acuerdo a las especificaciones correspondientes al polvo de UO_2 y a las pastillas combustibles. Los mismos se adjuntan en los puntos 4.5.2 y 4.5.3 del Anexo de este capítulo.

4.2.2 Parámetro a medir

4.2.2.1 Ítem de ensayo N° 1

En el ítem de ensayo N° 1 cada participante midió la concentración en microgramos del elemento por mililitro de solución ($\mu\text{g/ml}$) en cada una de las muestras y el blanco. Las mediciones debieron realizarlas empleando el equipamiento y la técnica que utilizan en su rutina normal de trabajo.

Previamente al inicio de la ronda, a los participantes se les informaron los rangos de concentración de las soluciones a medir (**Tabla 4.2**), a fin de que determinasen si podían llevar a cabo la medición: es decir, evaluaran si el volumen que se les entregaría les resultaría suficiente para la técnica que empleaban, y si las impurezas se encontraban en el rango de detección de su técnica para cada elemento.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN MÍNIMA ($\mu\text{g/ml}$ solución)	CONCENTRACIÓN MÁXIMA ($\mu\text{g/ml}$ solución)
Aluminio	1,8	8,4
Boro	0,04	0,3
Cadmio	0,04	0,2
Calcio	1,9	9,2
Cobre	0,3	2,3
Cromo	0,9	4,5
Hierro	2,3	8,6
Magnesio	0,8	4,2
Manganeso	0,4	2,2
Molibdeno	0,8	4,2
Níquel	2,1	8,3
Plomo	0,3	2,1
Sodio	3,1	16,0
Vanadio	0,3	2,1
Zinc	1,9	9,1
Zirconio	1,8	11,8

Tabla 4.2 Concentración de las impurezas presentes en el ítem de ensayo N° 1

Los participantes debían medir la concentración de las impurezas detalladas en la tabla anterior en cada una de las muestras y el blanco en microgramos por mililitro de solución ($\mu\text{g/ml}$ de

solución). Además, debían informar la concentración total de cada impureza, determinada como la sumatoria de la concentración en cada uno de los eluidos, en microgramos del elemento por gramo de uranio ($\mu\text{g/gU}$).

Para llevar a cabo la conversión de $\mu\text{g/ml}$ de solución a $\mu\text{g/gU}$, se les proporcionó a los participantes el factor de dilución. El mismo fue calculado considerando:

- el volumen de cada eluido (*Volumen eluido*),
- la masa de material de referencia empleada (*Masa_{U₃O₈}*) y
- que por cada gramo de U_3O_8 tenían 0,848 g de U, según el Certificado de análisis adjunto en el punto 4.5.1 del Anexo de este capítulo.

Los datos de partida fueron:

$$\text{Volumen eluido} = 100 \text{ ml}$$

$$\text{Masa}_{\text{U}_3\text{O}_8} = 4,22834 \text{ g}$$

En primer lugar se determinó la masa de Uranio (*Masa_U*):

$$\text{Masa}_U = \text{Masa}_{\text{U}_3\text{O}_8} * 0,848 \text{ gU} / \text{gU}_3\text{O}_8 \quad (1)$$

$$\text{Masa}_U = 3,58563 \text{ gU}$$

Y finalmente, se calculó el factor de dilución como:

$$\text{Factor de dilución} = \frac{\text{Volumen eluido}}{\text{Masa}_U} \quad (2)$$

$$\boxed{\text{Factor de dilución} = 27,8891 \text{ ml/gU}}$$

De este modo, cada participante debía afectar la sumatoria de la concentración medida en cada muestra por 27,8891 ml/gU, a fin de informar el resultado en $\mu\text{g/gU}$, de acuerdo a lo solicitado.

4.2.2.2 Ítem de ensayo N° 2

En el caso del ítem de ensayo N° 2, el participante midió la concentración en microgramos del elemento por gramo de uranio ($\mu\text{g/gU}$).

Los rangos de concentración para el ítem de ensayo N° 2 variaban para cada elemento de acuerdo a la siguiente tabla:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN MÍNIMA ($\mu\text{g/gU}$)	CONCENTRACIÓN MÁXIMA ($\mu\text{g/gU}$)
Aluminio	10	30
Boro	0,15	0,45
Cadmio	0	0,15
Calcio	27	81
Carbono	14	42
Cobalto	0,25	0,75
Cromo	0,5	1,5
Disproσιο	0	0,15
Europio	0	0,15
Gadolinio	0	0,15
Hierro	5	15
Magnesio	4,5	13,5
Nitrógeno	22	66
Níquel	0,5	1,5
Samarío	0	0,15
Silicio	0	75
Torio	0	0,15

Tabla 4.3 Concentración de las impurezas presentes en el ítem de ensayo N° 2

Estos valores fueron tomados de los resultados de los ensayos realizados inicialmente en el lote de pastillas, ampliando el rango en un 50 % a fin de abarcar posibles errores de medición.

4.2.3 Embalaje y etiquetado

De acuerdo a lo mencionado en la sección 3.3.1, a fin de evitar la posible contaminación con Boro, todos los ítems de ensayo se entregaron contenidos en botellas Nalgene de HDPE.

Antes de dar inicio a la ronda, se les consultó a los laboratorios el volumen de muestra que necesitaban para la Parte 1 del ejercicio; de este modo, con ello en consideración, y teniendo presente que el volumen libre en las botellas debía ser mínimo, se seleccionaron botellas de boca estrecha de 15 ml de capacidad.

Una vez introducidas las muestras en las botellas, las mismas se cerraron firmemente y se selló su tapa empleando cinta aisladora, luego se embalaron por separado en envase plástico termosellado. Finalmente, los ítems de ensayo así embalados se colocaron dentro de una caja de cartón con la identificación del participante (nombre del laboratorio, contacto, etc.) (**Figura 4.1**).



Figura 4.1 Embalado de los ítems de ensayo

Cada muestra llevaba una etiqueta (**Figura 4.2**), donde se indicaba lo siguiente y en este orden:

- Código del formulario
- Código del Ensayo de Aptitud
- Muestra / Ítem de ensayo
- Número de muestra

<i>INTERLAB</i> CNEA <small>Ensayos de aptitud por comparación</small>	<i>INTERLAB</i> CNEA <small>Ensayos de aptitud por comparación</small>
FO-INTERLAB-50 RV.00	FO-INTERLAB-50 RV.00
CÓDIGO: N-IU-02	CÓDIGO: N-IU-02
MUESTRA A	ÍTEM N° 2
N°: 1	N°: 1

Figura 4.2 Etiquetas empleadas en los ítems de ensayo

En estas etiquetas se empleó además un código de colores, a fin de minimizar posibles errores por parte de los participantes, donde:

- ITEM N° 1 BLANCO (color blanco)
- MUESTRA A (color verde)
- MUESTRA B (color rojo)
- MUESTRA C (color amarillo)
- MUESTRA D (color azul)
- ÍTEM N° 2 (color violeta)

4.2.4 Distribución

Una vez que los participantes se inscribían al interlaboratorio de acuerdo al procedimiento detallado en la Sección 4.3, se coordinaba la fecha de envío o entrega de los ítems de ensayo. La misma se debía realizar dentro de los plazos indicados en el Programa entregado a los participantes.

Aquellos laboratorios que medían el ítem de ensayo N° 2, previamente al envío del mismo, debían informar el Área de Balance y el Código de Área de su laboratorio, a fin de que se pudiese gestionar la boleta de transferencia de dicho material. Esta información corresponde a un requerimiento de la IAEA para el movimiento de material radioactivo entre sus instalaciones.

4.2.5 Pruebas de homogeneidad

De acuerdo a lo que plantea la norma [1], el proveedor del Ensayo de Aptitud debe asegurar la homogeneidad de los ítems de ensayo que entrega a los participantes. A continuación se describe el procedimiento seguido para cada uno de ellos.

Además, en el caso del ítem de ensayo N° 1, se determinó si la mezcla de las soluciones obtenidas a partir de la elución de dos porciones del MRC, resultó homogénea.

4.2.5.1 Ítem de ensayo N° 1

Como se mencionó previamente, dada la cantidad de participantes y el volumen que requerían cada uno de ellos, la cantidad de eluido que se obtenía luego de cada pasada por columna (50 ml) resultaba insuficiente. Por lo tanto, fue necesario realizar por duplicado el proceso de elución del material de referencia, a fin de obtener un volumen que alcanzase para todos los inscriptos.

Estas soluciones se mezclaron y se realizaron las mediciones y los cálculos necesarios que aseguraron la homogeneidad de la muestra a repartir (100 ml).

Las mediciones fueron llevadas a cabo por personal del Laboratorio Control Físico y Químico de la CNEA, según su instrucción de trabajo. La técnica de medición empleada fue Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía por Reflexión Total (TXRF).

Dado que esta técnica tiene baja sensibilidad para los elementos más livianos, es decir detecta los elementos a partir del Al, y que la concentración de la muestra es a nivel de trazas, el laboratorio no pudo informar los elementos de bajo número atómico. Por otra parte, como se observa en la **Figura 4.3**, la sensibilidad de la técnica aumenta a partir del Silicio (Si), para las líneas K, y a partir del Zirconio (Zr), para las líneas L.

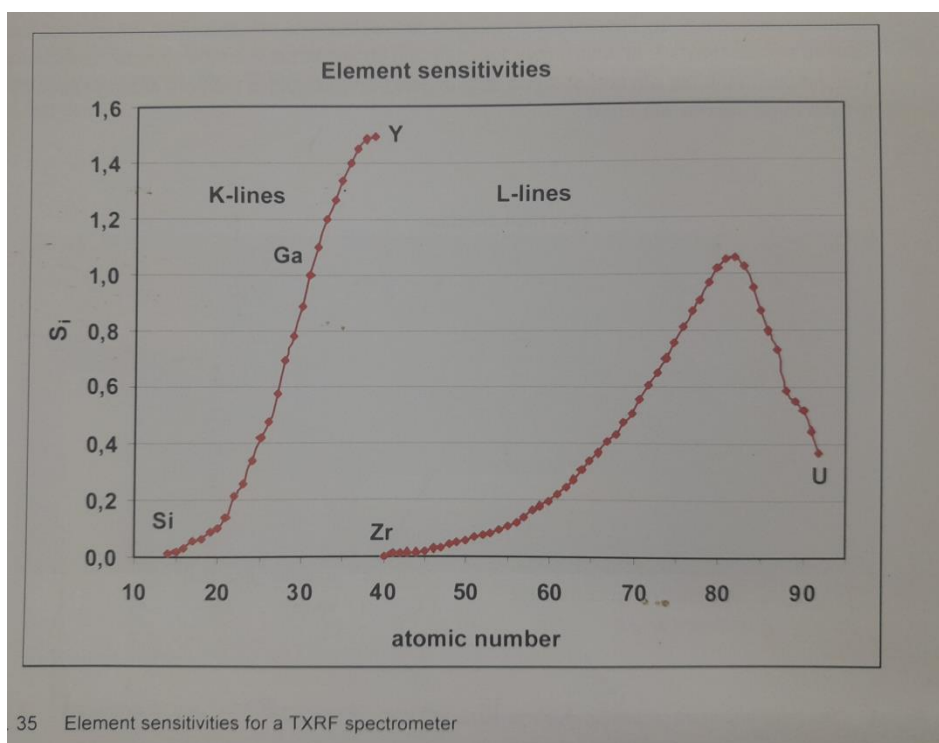


Figura 4.3 Sensibilidad de la técnica TXFR por elemento (Gráfico del manual del equipo)

De este modo, teniendo en cuenta la sensibilidad, el número atómico y las impurezas presentes en el MRC, el laboratorio informó únicamente 8 (ocho) de los elementos presentes en éste: Cobre, Cromo, Hierro, Manganeso, Níquel, Plomo, Vanadio y Zinc (**Tabla 4.4**).

ELEMENTO	NÚMERO ATÓMICO	SENSIBILIDAD	INFORMADO
Aluminio	13	SD	NO
Boro	5	SD	NO
Cadmio	48	0,050	NO
Calcio	20	0,099	NO
Cobre	29	0,776	SÍ
Cromo	24	0,331	SÍ
Hierro	26	0,390	SÍ
Magnesio	12	SD	NO
Manganeso	25	0,413	SÍ
Molibdeno	42	0,014	NO
Níquel	28	0,702	SÍ

Plomo	82	1,064	SÍ
Sodio	11	SD	NO
Vanadio	23	0,257	SÍ
Zinc	30	0,874	SÍ
Zirconio	40	0,005	NO

Tabla 4.4 Selección de elementos a informar para la evaluación de la homogeneidad y estabilidad, de acuerdo a la sensibilidad de la técnica

SD: Sin datos

Una vez que el laboratorio entregó las mediciones, se realizaron los cálculos para la determinación de la homogeneidad de la muestra a repartir, los mismos se detallan en el punto 4.5.4 del Anexo. Según los resultados, no hay evidencia objetiva de que la muestra obtenida luego de homogeneizar las eluciones de las dos porciones del MRC eluído, sean estadísticamente distintas.

Posteriormente, de acuerdo a lo requerido por la norma [1], se determinó la homogeneidad luego del fraccionamiento de las muestras, a fin de asegurar que el producto entregado a cada participante era el mismo.

Dado que la MUESTRA A, correspondiente al primer eluído, tenía una mayor concentración de las impurezas, únicamente se llevó a cabo en ella el estudio de la homogeneidad. Para ello, el laboratorio subcontratado midió por duplicado e informó la concentración de los 8 (ocho) elementos indicados en la cuarta columna de la **Tabla 4.4**. Luego se realizó la evaluación de la homogeneidad empleando el procedimiento descrito en los documentos internos de INTERLAB, el cual está en concordancia con lo planteado en el punto B.3 del Anexo B de la norma [2].

En primer lugar se determinó el promedio de las muestras y la varianza como:

$$\bar{x}_t = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m x_k \quad (3)$$

$$s_t^2 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (x_k - \bar{x}_t)^2 \quad (4)$$

Donde:

\bar{x}_t es el promedio del ítem de ensayo

s_t^2 es la varianza del ítem de ensayo

m es la cantidad de replicados

k representa la porción del ensayo

Luego se estimó la varianza entre muestras como:

$$w_t^2 = \frac{1}{(m-1)} \sum_{k=1}^m (x_k - \bar{x}_t)^2 \quad (5)$$

Y se calculó el promedio general:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^g \bar{x}_t \quad (6)$$

Donde la sumatoria es sobre las muestras ($t = 1, 2, \dots, g$).

A partir del cual se determinó la varianza del promedio de muestra:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 \quad (7)$$

Y la desviación estándar intra-muestra:

$$s_w^2 = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^g w_t^2 \quad (8)$$

Luego se estima la variancia combinada de s_s y s_w :

$$s_{s,w}^2 = \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w^2 = s_s^2 + s_w^2 \quad (9)$$

Y a partir de ésta, se calculó la varianza entre muestras como:

$$s_s^2 = s_{s,w}^2 - s_w^2 = \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 - \frac{1}{m} s_w^2 \quad (10)$$

Finalmente, la evaluación de la homogeneidad se realizó de acuerdo al punto B.2.2 del Anexo B de la norma [2], donde se plantea que pueden considerarse homogéneas las muestras si se cumple que:

$$s_s \leq 0,3 s^* \quad (11)$$

Donde:

s^* es la desviación estándar del ensayo de aptitud determinada según el punto 4.4.2

Estos cálculos fueron realizados para cada uno de los elementos analizados. El estudio de homogeneidad se llevó a cabo empleando un formulario interno validado (hoja de Excel) que permite la carga de los valores medidos, su evaluación de acuerdo al criterio de aceptación y proporciona un resultado. Los mismos se muestran en la sección 5.1.1.

4.2.5.2 Ítem de ensayo N° 2

En el caso del ítem de ensayo N° 2 no fue necesario determinar la homogeneidad, ya que las pastillas combustibles pertenecen a un mismo lote y fueron fabricadas a partir de un mismo lote de polvo siguiendo un procedimiento calificado, y por lo tanto se consideraron homogéneas. Por otra parte, como se detalla en el punto 4.5.2 del Anexo, el polvo de UO_2 es un producto conforme, ya que cumple con lo especificado para éste. En el caso de las pastillas combustibles, se han comparado los resultados de los análisis provistos por el Departamento de Combustibles Avanzados de CNEA con los de la especificación correspondiente. De acuerdo a ella, éstas cumplen con lo especificado.

4.2.6 Pruebas de estabilidad

En el punto 4.4.3 de la norma [1] se plantea que deben llevarse a cabo las pruebas de estabilidad de las muestras entregadas, a fin de corroborar que los ítems de ensayo que se entregan a los participantes no sufran alteraciones durante el desarrollo de la ronda. En este caso, sólo fue aplicable al ítem de ensayo N° 1, ya que las pastillas combustibles pueden considerarse estables. A fin de establecer la estabilidad del ítem de ensayo N° 1, se realizó la medición de la concentración de los 8 (ocho) elementos indicados en la cuarta columna de en la **Tabla 4.4** en una contramuestra de cada una de las muestras entregadas a los participantes. Dicha medición se realizó al inicio y al final de la ronda del Ensayo de Aptitud.

Las muestras se considerarían estables si se cumplía que:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0.3s^* \quad (12)$$

Donde:

\bar{y}_1 es el promedio general, calculado con la ecuación (6) considerando las mediciones al inicio de la ronda

\bar{y}_2 es el promedio de las mediciones al final de la ronda

s^* es la desviación estándar del ensayo de aptitud determinada según el punto 4.4.2

Estos cálculos fueron realizados para cada uno de los elementos analizados. El estudio de estabilidad se llevó a cabo empleando un formulario interno validado (hoja de Excel) que permite la carga de los valores determinados, su evaluación y proporciona un resultado. Los mismos se muestran en la sección 5.1.2.

4.3 OPERACIÓN DEL ENSAYO DE APTITUD

Inicialmente se desarrollaron los ítems de ensayo y los procedimientos de evaluación de los mismos. Luego, se contactaron a varios laboratorios de CNEA y externos para consultarles por su posibilidad e interés en participar de la presente ronda, para ello se les informó por mail que la ronda constaría de dos partes, pudiendo ellos decidir si participarían en ambas o sólo en una de ellas. Como se indicó anteriormente, en la Parte 1 se mediría la concentración de impurezas de un conjunto de eluidos y en la Parte 2, en pastillas combustibles de UO_2 . En función de sus posibilidades, los inscriptos fueron:

PARTICIPANTE	PARTE 1	PARTE 2
P01	P	P
P02	P	NP
P03	P	P
P04	P	P
P05	P	P
P06	P	P

Tabla 4.5 Inscripción de los laboratorios a cada una de las partes de la ronda de Ensayo de Aptitud. P: Participa, NP: No Participa

En la etapa inicial del Ensayo de Aptitud (**Figura 4.1**) se realizó el análisis de riesgo (el formulario correspondiente se adjunta en el punto 4.5.5 del Anexo), práctica que INTERLAB incorporó recientemente a su procedimiento, y que permite prever y corregir dificultades en el desarrollo de los Ensayos de Aptitud. Luego llevó a cabo una Reunión de apertura en la cual se ultimaron detalles, se atendieron dudas de los participantes y se remarcaron consideraciones a tener en cuenta. Posteriormente, se envió la Solicitud de inscripción (formulario interno de INTERLAB), que los laboratorios debían completar, firmar y enviar por mail.

Posteriormente se envió el Programa del interlaboratorio, donde se indicaba principalmente lo siguiente:

- Objetivo
- Parámetro a medir
- Tratamiento de los ítems de ensayo
- Embalaje, etiquetado y distribución
- Pruebas de homogeneidad y estabilidad
- Gestión del ensayo de aptitud
- Cronograma
- Subcontrataciones
- Tratamiento estadístico

Simultáneamente, se llevaron a cabo las pruebas de homogeneidad en las muestras entregadas a los participantes.

Una vez finalizado el período de inscripción, se coordinó el día de entrega de los ítems del ensayo. Ese mismo día se entregó la Boleta de transferencia, que debía ser firmada por el participante. Además, cada participante recibió un Código de confidencialidad, ya que la norma [1] indica que la misma debe ser asegurada por el proveedor del Ensayo de Aptitud. De este modo, INTERLAB protege los derechos de propiedad de los participantes y mantiene la confidencialidad de los datos y resultados correspondientes a su desempeño en los distintos programas de Ensayo de Aptitud. Hasta este punto es la etapa intermedia del Ensayo de Aptitud (Figura 4.2).

Cada laboratorio contó con dos semanas para la medición de los ítems de ensayo y la entrega de la Planilla de resultados, donde debían volcar los valores medidos de cada impureza. Con dicha información se confeccionó un Informe Preliminar, donde se resumían los resultados obtenidos

por cada laboratorio, a fin de que éstos controlasen el traspaso de datos y verificasen dichos valores. Esto corresponde a la etapa de medición del Ensayo de Aptitud (Figura 4.3).

Una vez cumplida esta instancia, se inicia la etapa de cierre del Ensayo de Aptitud (Figura 4.4). Luego de llevar a cabo el análisis estadístico de los resultados (ver Sección 4.4), se entregó a los participantes el Informe Final, donde se mostraban principalmente los resultados del análisis estadístico. Posteriormente, se llevó a cabo una Reunión de cierre del ejercicio, en la cual se resumió el trabajo realizado, se expusieron resultados y conclusiones y se atendieron las dudas y los comentarios de los participantes.

El procedimiento descrito anteriormente se resume en los siguientes flujogramas:

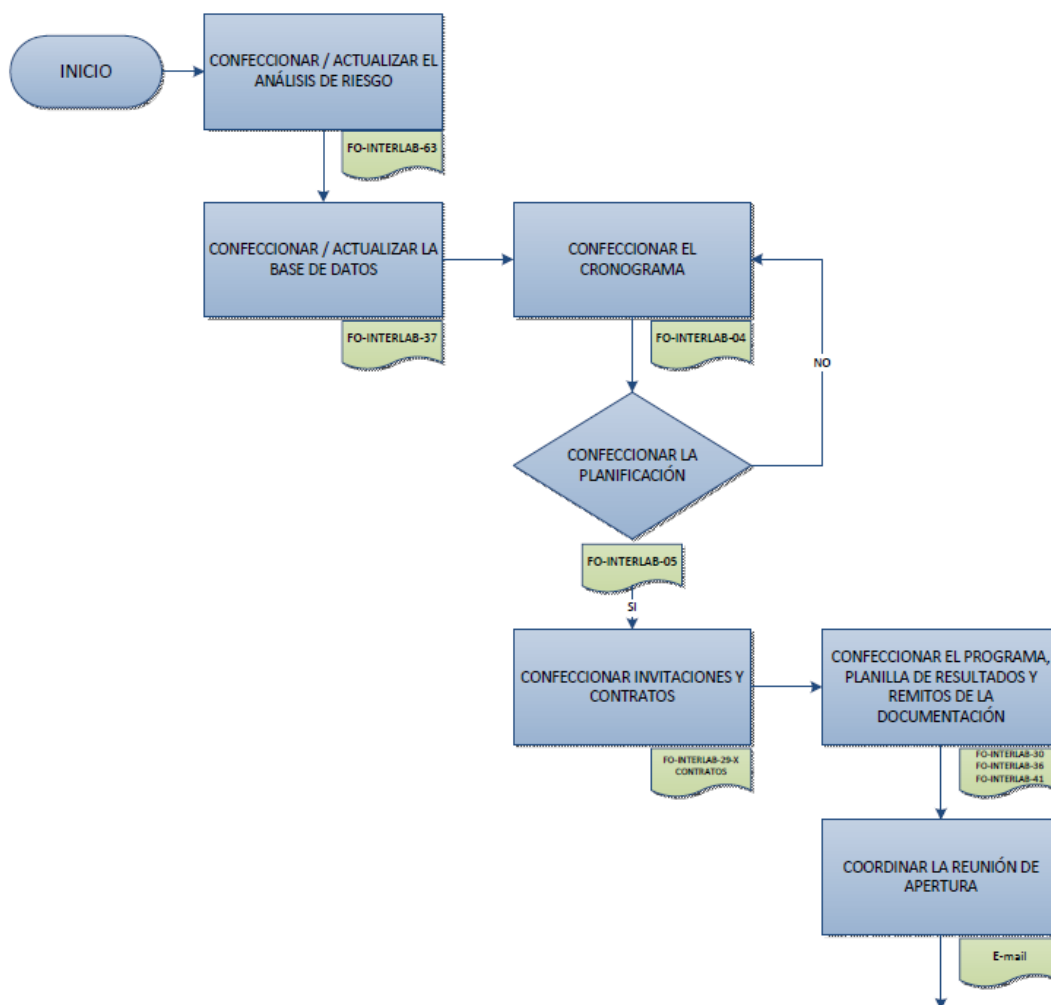


Figura 4.1 Flujograma del proceso correspondiente a la ejecución de un Ensayo de Aptitud. Etapa inicial.

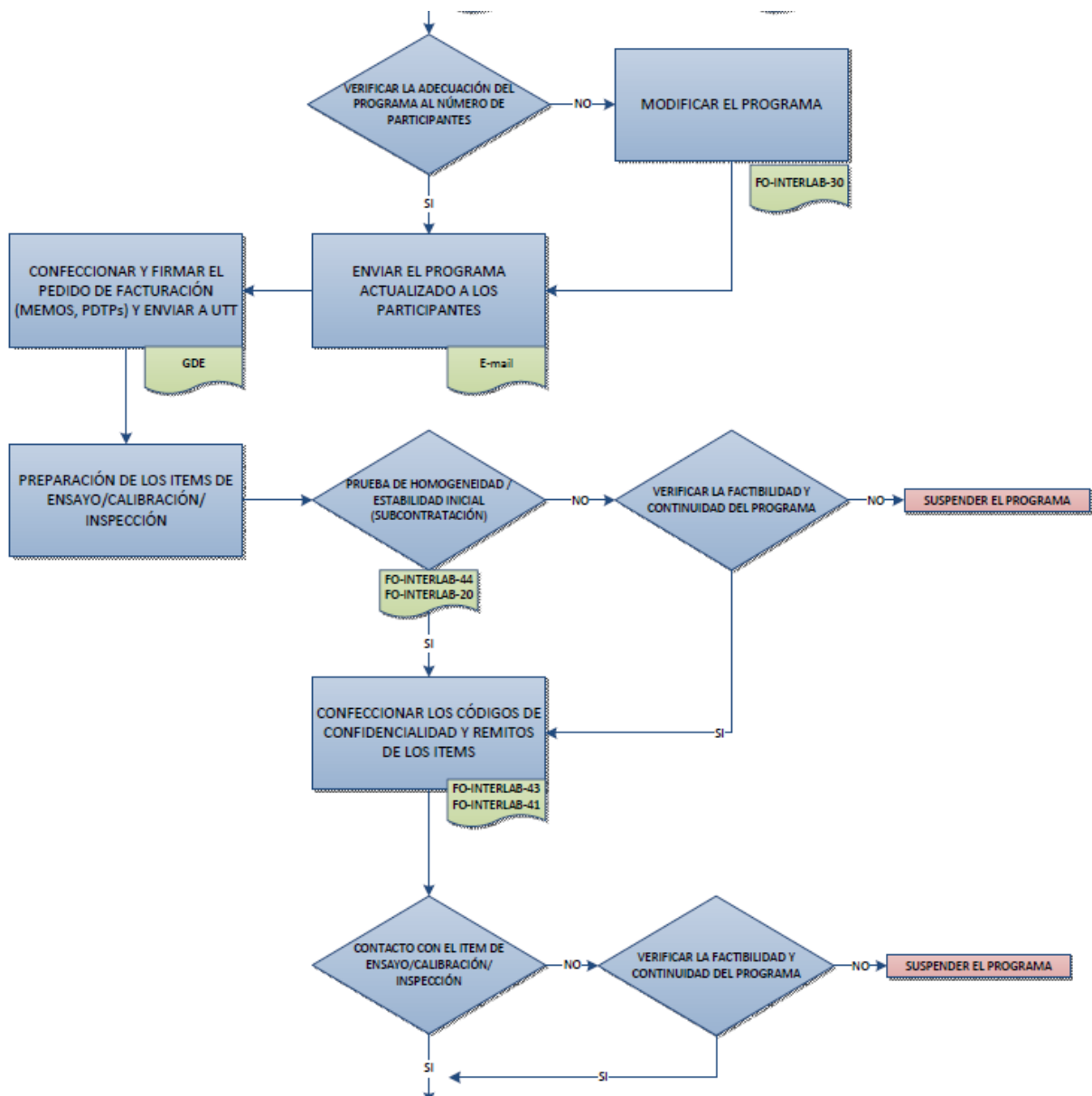


Figura 4.2 Flujograma del proceso correspondiente a la ejecución de un Ensayo de Aptitud. Etapa intermedia.

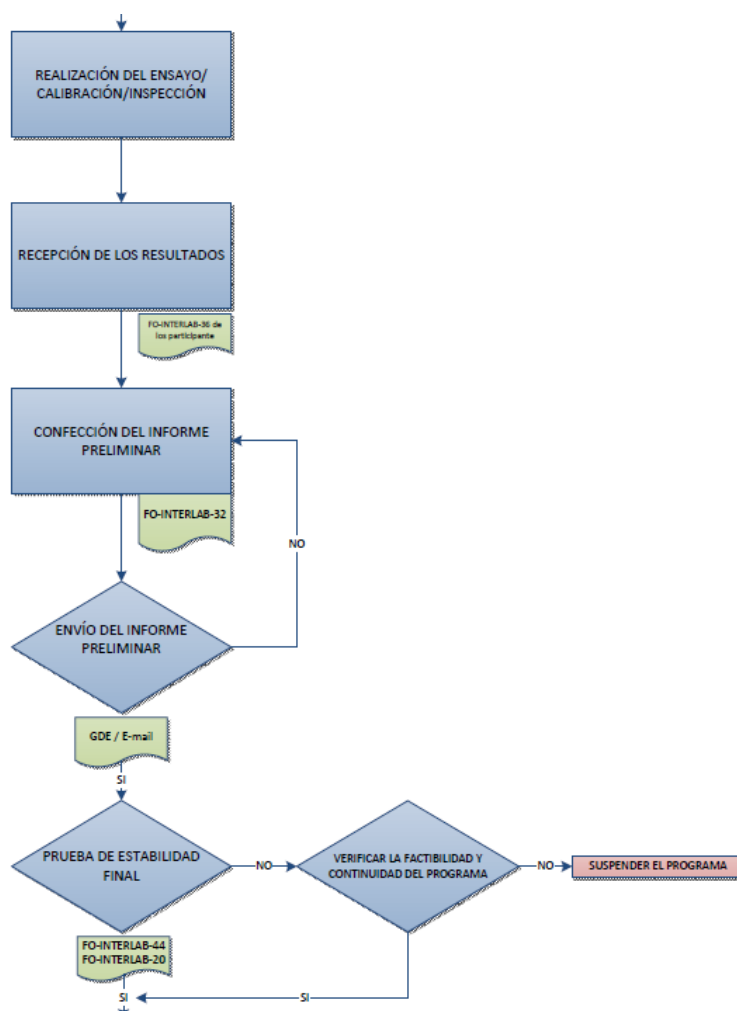


Figura 4. 3 Flujograma del proceso correspondiente a la ejecución de un Ensayo de Aptitud. Etapa de medición.

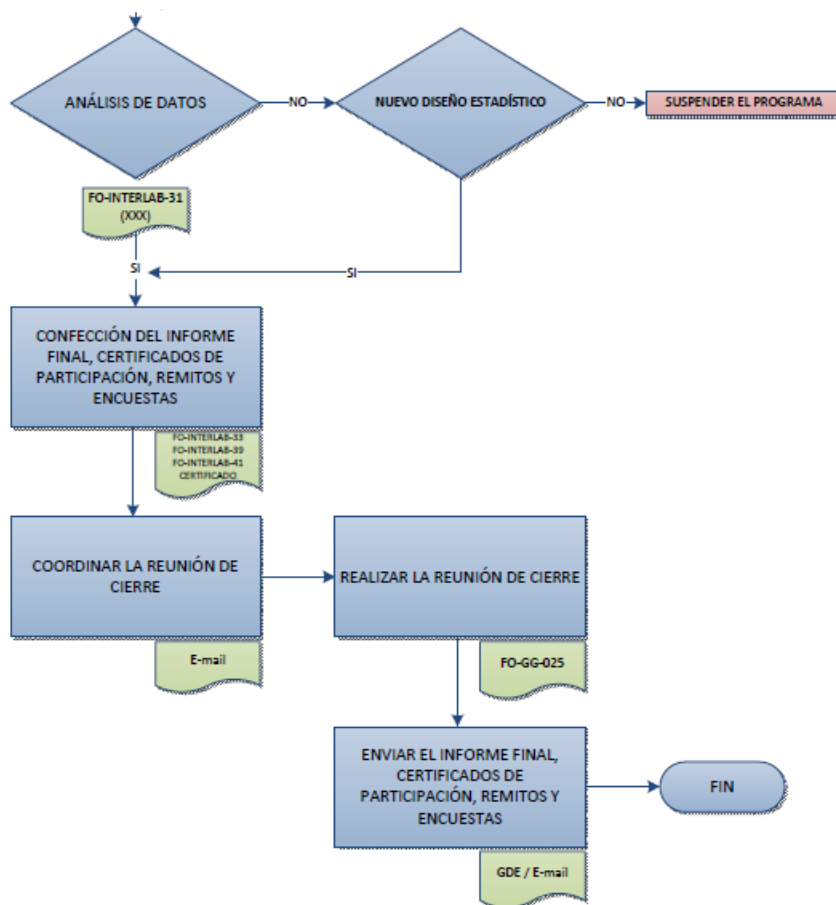


Figura 4. 4 Flujograma del proceso correspondiente a la ejecución de un Ensayo de Aptitud. Etapa de cierre.

4.3.1 Cronograma

A fin de organizar el desarrollo del interlaboratorio, se le indicó a los participantes, en el Programa correspondiente, el cronograma de fechas a cumplir. El mismo se resume a continuación:

Reunión de apertura: 09 de mayo de 2023

Entrega de los ítems de ensayo: 09 al 12 de mayo de 2023

Fecha límite de recepción de resultados: 02 de junio de 2023

Entrega de Informe Preliminar: 09 al 13 de junio de 2023

Entrega de Informe Final: 04 de julio de 2023

Reunión de cierre: 06 de julio de 2023

4.3.2 Tratamiento previo de los ítems de ensayo

En esta sección se describen los tratamientos previos a la medición que debieron llevar a cabo los participantes al recibir los ítems de ensayo. Como en todo interlaboratorio, se les dio la consigna de tratarlos de la misma manera que las muestras que ensayan rutinariamente.

Además, se les recomendó a los participantes mantener los ítems de ensayo tapados y tener especial cuidado en su manipulación, para evitar contaminación cruzada. Se les indicó que en caso de sospecha de contaminación de los mismos o duda de su integridad, debían comunicarse con el Coordinador Operativo, a fin de evaluar su participación con dichos ítems, ya que, en caso de pérdida o degradación de alguno de ellos, no se reemplazaría el mismo.

Por otra parte, se les recomendó a aquellos participantes que medían ambos ítems, que primero realizasen la medición del ítem de ensayo N° 1. Esto se debió a que, por ser la primera ronda en la que se empleaba una solución de un MRC, no se tenían antecedentes que indicasen la estabilidad de las mismas.

En las secciones siguientes se describen los tratamientos que fueron realizados por los participantes previamente a la medición de impurezas en cada uno de los ítems de ensayo.

4.3.2.1 Medición directa

En el caso del ítem de ensayo N° 1, los laboratorios no precisaron realizar un tratamiento previo del mismo, sino que llevaron a cabo la medición directa de las soluciones.

En el caso del ítem de ensayo N° 2, únicamente aquellos laboratorios que empleaban métodos no destructivos para medir impurezas en pastillas combustibles, llevaron a cabo una medición directa del ítem sin realizar tratamiento previo del mismo. Estos laboratorios emplearon la técnica Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía por Reflexión Total, detallada en la sección 2.3.1.

4.3.2.2 Elución en columna

Este procedimiento se llevó a cabo para el acondicionamiento del ítem de ensayo N° 2 por parte de algunos laboratorios.

Inicialmente debieron moler la pastilla combustible, a fin de obtener el polvo de UO_2 , el cual posteriormente debía ser disuelto en la cantidad adecuada de ácido, cuya acidez debía ser la necesaria para que, luego de su pasaje por la columna con TBP, eluyesen las impurezas detalladas en la **Tabla 4.3**. La obtención de estos eluidos se describió en la sección 4.2.1.1.

A estos laboratorios se les solicitó que, luego de realizar las mediciones sobre los eluidos obtenidos, conservasen el sobrante, a fin de contar con la posibilidad de realizar ensayos posteriores, en función de los resultados obtenidos en la presente ronda.

4.3.2.3 Disolución en tubo

Un procedimiento alternativo para el acondicionamiento del ítem de ensayo N° 2 que emplearon algunos laboratorios, fue la disolución en tubo del polvo de UO_2 obtenido luego de la molienda de la pastilla combustible.

Dicho procedimiento constaba de las siguientes etapas: inicialmente se disuelve en ácido nítrico (30 %) el polvo de UO_2 a una temperatura aproximada de 90 °C. Una vez disuelta la totalidad de la pastilla, se toma una alícuota de la solución y se lleva a cabo un ensayo de cuantificación de Uranio, para verificar la concentración. Posteriormente, se realiza una extracción líquido-líquido de la solución utilizando una mezcla TBP en Molex (30 %) en 3 (tres) etapas. Finalmente, se mide la fase líquida, en la cual quedan las impurezas del Uranio.

4.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

En esta sección se describe el procedimiento para el tratamiento de los resultados obtenidos por los participantes, el mismo fue llevado a cabo considerando los procedimientos internos de INTERLAB, los cuales se basan en la norma [2].

Dicha evaluación se realizó separadamente para cada ítem de ensayo ya que, como se detalla en las secciones siguientes, éstos presentaban características muy diferentes.

4.4.1 Determinación del valor asignado y su incertidumbre estándar

4.4.1.1 Ítem de ensayo N° 1

En primera instancia se realizó una evaluación visual de los valores informados por los participantes y se los comparó con los del certificado del MRC, a fin de evaluar los resultados obtenidos por ellos, determinar la cantidad de participantes que midieron cada impureza, etc.

De este análisis se concluyó que las siguientes impurezas no serían consideradas en una evaluación posterior:

- Estaño: un solo participante informó resultados de su concentración, por lo tanto, no fue posible realizar una comparación para el mismo.

- Sodio: dos participantes informaron resultados de su concentración, los mismos resultaban muy dispares y ambos alejados del valor del certificado del MRC. En el caso de valores superiores, se pudo deber a la contaminación por el uso de material de vidrio.
- Zirconio: los valores informados diferían ampliamente entre sí y eran inferiores a los indicados en el certificado del MRC. Asimismo se consideró el hecho de que este elemento presentaba dificultades en su elución en columna, ya que tiene un coeficiente de distribución muy parecido al del Uranio y, por lo tanto, puede quedar retenido en la misma. Por ello se infirió que la elución de este elemento no resultó satisfactoria.

Dado que el ítem de ensayo N° 1 fue obtenido a partir de un MRC, se esperaba que su valor asignado (x_{pt}) fuese establecido a partir del punto 7.4 de la norma [2]. En el cual se indica que el mismo debe tomarse del Certificado de Análisis del producto (x_{MRC}). Es decir:

$$x_{pt} = x_{MRC} \quad (12)$$

Sin embargo, luego de analizar los resultados obtenidos por los participantes y teniendo en consideración que no se determinó el rendimiento de la columna para cada una de las impurezas, se optó por asignar valor por consenso.

El punto D.1.3 del Anexo D de la norma [2] plantea distintas metodologías para asignar valor en los casos en el que el número de participantes es bajo. Aquí se optó por calcular el valor asignado (x_{pt}) como la mediana de las mediciones de los participantes ($med(x_i)$):

$$x_{pt} = med(x_i) \quad (13)$$

Donde

x_i son las mediciones de los participantes

A fin de validar esta decisión, se comparó el valor asignado de cada impureza (x_{pt}) determinado de este modo, con el del certificado del MRC (x_{MRC}), según lo que propone en el punto 7.8 la norma [2]. Para ello se calculó la diferencia:

$$x_{diff} = x_{MRC} - x_{pt}^* \quad (14)$$

Y se estimó la incertidumbre estándar de ella como:

$$u_{diff} = \sqrt{u_{MRC}^2 + \left(1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}\right)^2} \quad (15)$$

Donde

x_{pt}^* es el valor asignado por consenso, obtenido como la mediana de los resultados de los participantes

x_{MRC} es el valor del MRC, tomado del certificado correspondiente

s^* es la desviación estándar del ejercicio, calculada según 4.4.2

p es la cantidad de participantes que midieron la impureza

u_{MRC} es la incertidumbre estándar del MRC, tomado del certificado correspondiente

Y en caso que

- $\frac{x_{diff}}{u_{diff}} \leq 2$, esto sugiere que los métodos de medición de los participantes no generan un sesgo importante en los resultados que obtienen

Este análisis fue realizado para cada una de las impurezas presentes en la muestra, los resultados se presentan en la sección 5.2.1.

En cuanto a la incertidumbre del valor asignado ($u_{(x_{pt})}$), la misma se calculó a partir de la desviación estándar del ejercicio (s^*), calculada según 4.4.2, y del número de participantes (p) empleando la siguiente fórmula:

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} \quad (16)$$

Los valores asignados y sus incertidumbres para cada una de las impurezas analizadas, se muestran en la sección 5.2.1 de este trabajo.

4.4.1.2 Ítem de ensayo N° 2

En el caso de la pastilla combustible el número de participantes que realizaron la medición de las impurezas presentes en el ítem de ensayo, era menor (5 participantes). De ellos, sólo 3 (tres) pudieron llegar a cuantificar los distintos elementos presentes en ellas.

Dado el bajo número de resultados y que los mismos fueron muy dispares, no pudo realizarse un análisis estadístico de los mismos. De este modo, se les informó a los participantes que se llevaría a cabo una siguiente ronda en la cual se analizarían las impurezas presentes en las soluciones obtenidas por ellos en el proceso de elución de la pastilla (4.3.2.2).

4.4.2 Determinación de la desviación estándar del ensayo de aptitud

De acuerdo con lo mencionado en el punto 4.4.1.2, la desviación estándar del ejercicio se calculó únicamente para la Parte 1 del Ensayo de Aptitud. Para el ítem de ensayo N° 1, los resultados de las impurezas fueron informados por un número variable de participantes (p), entre 3 (tres) y 6 (seis). Estos distintos casos, requirieron diferentes metodologías de cálculo de este parámetro, las mismas son las correspondientes al procedimiento interno de INTERLAB:

Para $p = 3$

Se determinó d_i para $i = 1$ hasta p , como las diferencias absolutas de los valores informados por los participantes (x_i) y la mediana de los mismos:

$$d_i = |x_i - med(x)| \quad (17)$$

Luego se estableció la desviación estándar del ejercicio (s^*) como el producto de la mediana de estas diferencias por un factor:

$$s^* = 1,483 \times med(d) \quad (18)$$

Para $p \geq 4$

Se calculó la desviación estándar del ejercicio mediante la siguiente ecuación:

$$s^* = \frac{1}{0,798 \times p} \sum_{i=1}^p |x_i - med(x)| \quad (19)$$

Los valores de la desviación estándar de la Parte 1 del ejercicio se muestran en la sección 5.2.2.

4.4.3 Evaluación de desempeño

La evaluación de desempeño se realizó en relación a la medición del ítem de ensayo N° 1, ya que no fue posible realizar el análisis estadístico del ítem de ensayo N° 2.

La misma contó con una evaluación de la veracidad (sesgo) y de la precisión de los resultados informados por los participantes para cada una de las impurezas que midieron, empleando para ello distintos parámetros estadísticos.

Los resultados de esta evaluación se muestran en la sección 5.3 de este trabajo, y a continuación se detallan las ecuaciones para el cálculo de estos parámetros. Ambos fueron determinados por impureza para cada uno de los participantes.

4.4.3.1 Determinación del z'-score

Dado el bajo número de participantes que midieron cada una de las impurezas, se empleó el evaluador z'-score (z'_i), en función de lo determinado en el punto 4.5.4 del Anexo de este capítulo. Este parámetro permite evaluar la exactitud de un resultado a partir de la siguiente ecuación:

$$z'_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sqrt{s^{*2} + u^2(x_{pt})}} \quad (20)$$

Donde

x_i es el valor informado por el participante

x_{pt} es el valor asignado

s^* es la desviación estándar del ejercicio, calculada según 4.4.2

$u_{(x_{pt})}$ es la incertidumbre del valor asignado, calculada según 4.4.1.1

Y en caso que

- $|z'| \leq 2$ el resultado se considera aceptable

- $2 < |z'| < 3$ el resultado es una señal de alerta para el participante
- $|z'| \geq 3$ el resultado se considera inaceptable y es una señal de acción para el participante

4.4.3.2 Determinación del E_n

Este parámetro permite evaluar la precisión de los resultados obtenidos por los participantes mediante la siguiente ecuación:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{pt})}} \quad (21)$$

Donde

x_i es el valor informado por el participante

x_{pt} es el valor asignado

$U(x_i)$ es la incertidumbre expandida del valor que informa el participante ($k=2$)

$U(x_{pt})$ es la incertidumbre expandida del valor asignado ($k=2$)

Y en caso que

- $|E_n| \leq 1$ el desempeño del participante fue exitoso
- $|E_n| > 1$ puede ser una señal de necesidad de revisión de la estimación de la incertidumbre o de correcciones en el proceso de medición por parte del participante

4.5 ANEXO DEL CAPÍTULO 4

4.5.1 Certificado de análisis del MRC



U. S. Department of Energy
New Brunswick Laboratory

New Brunswick Laboratory Certified Reference Materials Certificate of Analysis

CRM 123(1-7)

Uranium (Normal) Oxide - U_3O_8 In Powder Form (18 Element Impurity Standard)

(Table of certified values appears on back of this page.)

This Certified Reference Material (CRM) is an impurity standard intended for use in determining the non-volatile impurity content of uranium fuel materials. Each unit of CRM 123(1-7) consists of six (6) bottles containing normal uranium oxide- U_3O_8 as matrix material, approximately 25 grams per bottle, to which eighteen selected elements have been added in varying concentrations. A seventh bottle, completing the unit, consists of matrix material alone.

The U_3O_8 matrix material was pulverized, sieved and blended before the impurity elements were added in solution form. As each of the seven levels was prepared, it was subjected to a wet-dry mixing procedure, then dried, ignited, milled, reblended and bottled. NOTE: NBL does not guarantee CRM 123(1-7) will be absolutely dry when received; therefore, *it is recommended that the material be dried at 110°C for one (1) hour before use.*

Most of the elements certified (thirteen out of eighteen) were determined by two different methods of analysis. Ten separate samples were analyzed for each level by each method indicated and the data were combined. The certified value is the mean of these measurements. Where only one analytical method was used, the indicated uncertainties are 95% confidence intervals for the mean. Where two analytical methods were used and a t-test indicated no statistically significant difference, the indicated uncertainties are 95% confidence intervals for the mean. Where two analytical methods were used and a t-test indicated a statistically significant difference, the indicated uncertainties include the 95% confidence limits of both methods. In the calculation to U metal basis 0.848 gram U per one gram U_3O_8 was assumed.

Preparation of CRM 123(1-7) was carried out by P. M. Santoliquido, M. K. Marsailles, and K. S. Scheidelman. Determinations by spectrophotometric methods were performed by C. C. Marcelo (for boron and tin), M. K. Marsailles (for iron, molybdenum, and nickel), K. S. Scheidelman (for chromium and iron), G. A. Sowell (for vanadium), and A. M. Voeks (for silicon, tin, and zirconium). Measurements by flame atomic absorption spectrometry were made by A. J. Busch and V. M. Drabek; K. S. Scheidelman assisted them with sample preparation. Determinations by graphite furnace atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, tungsten filament Zeeman atomic absorption spectrometry, and anodic stripping voltammetry were performed by P. M. Santoliquido. Statistical assessment of the data was performed by M. M. Smith. Project technical direction was performed by P. M. Santoliquido; overall direction and coordination of the preparation, certification and issuance of this CRM were provided by N. M. Trahey and P. M. Santoliquido.

January 15, 1991
Argonne, Illinois

Carleton D. Bingham
Director



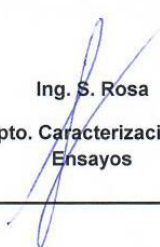
9/05/06

Certificate of Analysis
Micrograms of Impurity Element per gram of Uranium (as metal)

Element	123-1	123-2	123-3	123-4	123-5	123-6	123-7	Method
Aluminum	205.1 ± 4.4	98.4 ± 1.7	49.1 ± 3.5	21.6 ± 2.6	11.1 ± 1.7	5.6 ± 0.8	<2	(2,3)
Calcium	218 ± 13	107 ± 14	52.2 ± 4.4	24.1 ± 2.6	12.6 ± 1.4	7.9 ± 2.5	4.1 ± 2.5	(3,4)
Iron	212.2 ± 3.1	109.7 ± 2.4	58.5 ± 2.2	27.2 ± 1.1	17.5 ± 1.4	12.2 ± 1.1	7.9 ± 2.7	(1,3)
Nickel	200.0 ± 7.5	100.1 ± 4.3	52.1 ± 0.6	21.3 ± 0.9	11.3 ± 1.4	6.3 ± 0.5	2.0 ± 0.1	(1,3)
Silicon	245 ± 21	120.2 ± 7.2	56.5 ± 3.6	24.2 ± 1.3	14.8 ± 0.6	10.9 ± 0.6	8.0 ± 0.8	(1)
Sodium	390.9 ± 9.0	174.0 ± 4.1	79.5 ± 2.0	42.4 ± 1.8	24.2 ± 2.4	14.5 ± 1.1	4.0 ± 1.2	(3)
Zinc	222.0 ± 5.4	112 ± 11	52.7 ± 5.4	20.4 ± 1.7	11.7 ± 0.7	6.1 ± 0.6	0.3 ± 0.1	(3,4)
Zirconium	256 ± 39	134 ± 15	60 ± 15	20 ± 8	13 ± 1	<10	<10	(1,3)
Chromium	105.9 ± 5.4	54.9 ± 2.3	23.1 ± 0.7	12.9 ± 0.4	7.6 ± 0.4	4.3 ± 0.5	2.3 ± 0.4	(1,2)
Magnesium	102.3 ± 3.0	50.8 ± 1.3	20.3 ± 0.4	11.1 ± 0.9	5.5 ± 0.2	2.9 ± 0.7	1.8 ± 0.3	(2,3)
Molybdenum	97.7 ± 6.9	48.9 ± 5.0	20.6 ± 0.4	10.1 ± 0.2	5.0 ± 0.2	2.3 ± 0.3	<0.2	(1,3)
Copper	52.8 ± 4.8	25.6 ± 2.5	10.8 ± 2.5	5.9 ± 1.4	2.6 ± 0.2	1.17 ± 0.07	0.20 ± 0.05	(2,3)
Lead	43.9 ± 9.7	22.8 ± 3.2	9.5 ± 0.9	4.9 ± 0.7	2.8 ± 0.3	1.3 ± 0.7	0.4 ± 0.1	(5,6)
Manganese	51.9 ± 2.0	27.4 ± 2.4	11.8 ± 1.1	5.6 ± 0.3	3.1 ± 0.2	1.2 ± 0.2	0.27 ± 0.05	(2,3)
Tin	48.0 ± 3.9	23.7 ± 0.9	9.5 ± 0.7	5.9 ± 0.3	2.8 ± 0.5	1.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	(1)
Vanadium	50.5 ± 2.1	25.0 ± 1.7	9.4 ± 1.3	4.9 ± 0.5	2.7 ± 0.3	1.0 ± 0.3	0.2 ± 0.1	(1,3)
Boron	6.0 ± 0.9	2.3 ± 0.3	1.07 ± 0.08	0.51 ± 0.04	0.28 ± 0.05	0.11 ± 0.01	<0.07	(1)
Cadmium	5.3 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.10 ± 0.04	0.48 ± 0.12	0.28 ± 0.04	0.12 ± 0.01	<0.02	(2)

Method Code: (1) = Spectrophotometry
 (2) = Graphite Furnace Atomic Absorption
 (3) = Inductively Coupled Plasma Emission
 (4) = Flame Atomic Absorption
 (5) = Tungsten Filament Zeeman AA
 (6) = Anodic Stripping Voltammetry

4.5.2 Análisis sobre el Lote de polvo de UO₂ N° 1094/14

DIOXITEK Dioxitek S.A.		DPTO. CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS PROPIEDADES DEL POLVO DE UO ₂ UN - 2014 - INFORME DE ENSAYOS -				
FECHA DE DETERMINACION		DIA →	27			
		MES →	Marzo			
ANÁLISIS QUÍMICO Y MEDICIONES FÍSICAS			CARGA N°	CARGA N°	CARGA N°	CARGA N°
			94			
Determinación	Especificación	IO N°	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado
U %	≥ 87,3	ILF - 003	87,7			
H ₂ O %	≤ 0,50	ILF - 022 / 013	0,19			
Dens. aparente (g / cm ³)	1.8 - 2.6	ILF - 005	2,2			
Fluidez (s / 20 g)	≤ 3	ILF - 004	1			
Sup. específica (m ² / g)	4,9 - 6,4	ILF - 002	5,4			
Tamaño de partícula (µm)	≤ 100	ILF - 019	< 100			
Relación O / U	2,08 - 2,17	ILF - 003	2,10			
Ca µg / gU	≤ 100	ILQ - 052	< 30			
Fe µg / gU	≤ 100	ILQ - 052	3			
Si µg / gU	≤ 100	ILQ - 050	< 10			
Observaciones : (*) : resultado de Si referido a Carga N° (**) : resultado de Si referido a Carga N°						
SCRAP UN - CAMPAÑA N° 15						
Producido : 1 de Abril de 2014						
 Darío Gutierrez Lab. Químico		 Ing. O. Sandín Div. Lab. Ensayos Físicos		 Ing. S. Rosa Dpto. Caracterización y Ensayos		

4.5.3 Análisis sobre el Lote de pastillas combustibles

Resultados sobre pastillas de UO_2 natural con formador de poros (OA)

Contenido de Uranio

Probeta N°	U %
N1	87,89 ± 0,05
N2	87,94 ± 0,05
N3	87,92 ± 0,05
N4	87,85 ± 0,05
N5	87,87 ± 0,05
Promedio	87,89
Desv St	0,04

Contenido de Hidrógeno

Probeta N°	µgH/gU
N1	0,38
N2	0,44
N3	0,44
N4	0,46
N5	0,44
Promedio	0,43
Desv St	0,03

Composición Isotópica del Uranio

Probeta N°	Isótopo		
	U-235 (%)	U-234 (µg/gU)	U-236 (µg/gU)
N1	0,712 ± 0,002	0,6 ± 0,1	< 0,2
N2	0,713 ± 0,002	0,5 ± 0,1	< 0,2

Contenido de Impurezas

Determinación	Resultados ($\mu\text{g/g U}$)
Al	21
B	0,3
Cd	< 0,1
Co	0,5
Cr	1
Dy	< 0,1
Eu	< 0,1
Gd	< 0,1
N	44
Mg	9
Ca	54
Fe	10
Ni	1
Si	< 50
Sm	< 0,1
C	28
Th	< 0,1

Lote de UO_2 utilizado para la fabricación: 1094/14 (Dioxitek)

4.5.4 Selección del parámetro z-score o z'-score

La elección de un parámetro u otro dependía de la siguiente relación:

$$u_{(x_{pt})} > 0,3 s^*$$

Donde

$u_{(x_{pt})}$ es la incertidumbre del valor asignado, calculada según 4.4.1.1

s^* es la desviación estándar del ejercicio, calculada según 4.4.2

Dado que

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Siendo

p la cantidad de participantes

Reemplazando esto en la primera ecuación:

$$1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} > 0,3s^*$$

Y despejando p , esto se cumple cuando

$$p < 17$$

Es decir que, cuando $p < 17$ debe emplearse el parámetro z' . Por lo tanto, en todos los casos del presente trabajo, debe emplearse el parámetro z' -score para la evaluación del desempeño.

4.5.5 Análisis de riesgo correspondiente al N-IU-02

FO-INTERLAB-63 Rev.01													
Proceso (Nota 1): Interlaboratorio N-IU-02													
4.2 - Comprensión de las necesidades y expectativas de las partes interesadas													
Partes interesadas que pueden ser pertinentes al sistema de gestión y sus requisitos													
Partes Interesadas Externas (Notas 2, 3)	Riesgos (Nota 4)	Fuentes de información (Nota 5)	Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo (Nota 6)	Tratamiento	Descripción del tratamiento propuesto	Descripción del tratamiento implementado	Fecha de implementación	Una vez tratado			
										Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo	Tratamiento
Políticas en el exterior (Estado Nacional)	Se prohíbe o se demora la importación del material de referencia necesario para el desarrollo del PEA	Medios masivos	4	3	12	Compartir el riesgo	Se consulta al LADCU la posibilidad de adquirir el material de referencia	El LADCU compró el material de referencia y accedió a emplear parte del mismo para el desarrollo del PEA	oct-22	1	3	3	Aceptarlo
Personal externo (Compras CNEA, Fundación, UTT, Coordinador Técnico)	El laboratorio no cuenta con los insumos para la preparación de las muestras	LADCU	5	3	15	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Los insumos los provee INTERLAB, con la suficiente antelación se consultan las necesidades del laboratorio	Se previó la disposición de los insumos necesarios	feb-23	3	1	3	Aceptarlo
	Por demora en el pago el proveedor de la calibración, no realiza la misma	Correo electrónico	5	1	5	Compartir el riesgo	Se cobra un arancel suficiente para cubrir estos gastos de acuerdo a un estudio de costos. No se inicia la ronda hasta haber realizado la calibración del material volumétrico	El laboratorio encargado de la preparación de los muestras calibraron su material volumétrico	feb-23	5	1	5	Aceptarlo
	El laboratorio que prepara las muestras no tiene disponibilidad para realizarlas o para hacer el ensayo de homogeneidad/estabilidad	LADCU	5	2	10	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Se planificó la realización de la ronda en función de la disponibilidad del laboratorio. Se mantiene una comunicación fluida con él	Previamente se consultó con el laboratorio la disponibilidad	oct-22	5	1	5	Aceptarlo
	El ítem se contamina durante su preparación	Correo electrónico	5	2	10	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Se capacita al personal. Se detalla en la instrucción de trabajo el procedimiento a seguir	Se describe el proceso de tratamiento del ítem en la IT. Se le indica a los participantes que soliciten el reemplazo de la muestra, en caso de que la contaminación sea visible	09-may	2	1	2	Aceptarlo
Proveedores (Subcontratistas: transporte, ensayo de homogeneidad y estabilidad)	El ítem se extravía durante su traslado	Subcontratista de transporte	5	2	10	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Se subcontrata empresas de transporte ya calificadas	Se procede según el tratamiento propuesto	09-may	5	1	5	Aceptarlo
	El técnico informa que las muestras son homogéneas/estables cuando no lo son	Informe de laboratorio	5	1	5	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	INTERLAB mantiene actualizada su base de personal capacitado para realizar este tipo de ensayos	Previamente al desarrollo de las mediciones se establece el técnico encargado de las mismas	27-mar	2	1	2	Aceptarlo

Tabla 4.6 Análisis de riesgo N-IU-02 (Políticas en el exterior, Personal externo, Proveedores)

FI-INTERLAB-63 Rev.01

Proceso (Nota 1): Interlaboratorio N-IU-02

4.2 - Comprensión de las necesidades y expectativas de las partes interesadas

Partes interesadas que pueden ser pertinentes al sistema de gestión y sus requisitos

Partes Interesadas Externas (Notas 2, 3)	Riesgos (Nota 4)	Fuentes de información (Nota 5)	Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo (Nota 6)	Tratamiento	Descripción del tratamiento propuesto	Descripción del tratamiento implementado	Fecha de implementación	Una vez tratado			
										Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo	Tratamiento
Clientes	El participante no devuelve la Solicitud de inscripción completa correctamente	Correo electrónico	2	3	6	Modificar la probabilidad	En el mail al que se adjunta el formulario FI-INTERLAB-29, se le detalla al participante los campos a completar y cómo deben ser completados	Se envía el mail según el tratamiento propuesto	09/05/2023	2	2	4	Aceptarlo
	El participante no devuelve la Solicitud de inscripción completos a tiempo	Correo electrónico	3	4	12	Cambiar las consecuencias	Se le informa a los participantes en la Reunión de apertura, o por mail, que la entrega del ítem se hará contraentrega del formulario de inscripción	Se realiza el tratamiento propuesto	09/05/2023	3	1	3	Aceptarlo
	No se cuenta con ítem de ensayo requerido por los participantes para el PEA	Participantes	4	3	12	Retener el riesgo en base a una decisión informada	En la Reunión de apertura se les comunica a los participantes los ítems de ensayo a emplear y se les consulta sus posibilidades para manipularlos	Se realiza tratamiento propuesto	09/05/2023	4	1	4	Aceptarlo
	Al participante no le llegan los correos electrónicos de INTERLAB	Correo electrónico	5	2	10	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Se emplea en todos los mails enviados la solicitud de confirmación de entrega y lectura. También se le puede solicitar al participante que confirme la recepción, a fin de chequear que la dirección de correo está actualizada	Se emplea en todos los mails enviados la solicitud de confirmación de entrega y lectura. Se actualizan los mails de la base de datos	Desde el inicio de la ronda	5	1	5	Aceptarlo
	El participante escribe el código equivocado en la planilla de resultados y lo envía a INTERLAB	Participantes	4	3	12	Modificar la probabilidad	Al recibir la Planilla de Resultados, se chequea que el participante haya empleado el código correspondiente a su laboratorio	Se realiza tratamiento propuesto. En el caso de estar mal, se pide que la reenvíe corregida	Realizado al recibir las planillas de resultados	2	3	6	Aceptarlo
	El participante no informa alteraciones o contaminación de la muestra recibida	Planilla de resultados	5	2	10	Modificar la probabilidad	Se le recuerda a los participantes que en caso de dudar de la integridad de la muestra, soliciten su reemplazo. Esto se realiza en el Programa y en la Planilla de resultados	Se indica esto en el punto 4.3.2 del Programa.	09/05/2023	5	1	5	Aceptarlo

Tabla 4.7 Análisis de riesgo N-IU-02 (Clientes)

FD-INTERLAB-63 Rev.01													
Proceso (Nota 1): Interlaboratorio N-IU-02													
4.2 - Comprensión de las necesidades y expectativas de las partes interesadas													
Partes interesadas que pueden ser pertinentes al sistema de gestión y sus requisitos													
Partes Interesadas Externas (Notas 2, 3)	Riesgos (Nota 4)	Fuentes de información (Nota 5)	Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo (Nota 6)	Tratamiento	Descripción del tratamiento propuesto	Descripción del tratamiento implementado	Fecha de implementación	Una vez tratado			
										Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo	Tratamiento
	Bajo número de participantes	Correo electrónico	4	4	16	Modificar la probabilidad	Se envía un mail a todo el personal de CNEA a fin de informarles sobre la realización de la ronda	Se procede según el tratamiento propuesto	07/03/2023	4	2	8	Aceptarlo
	El participante no cuenta con la cantidad de muestra necesaria para llevar a cabo la medición	Correo electrónico	5	3	15	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Previamente al inicio de la ronda, se les consulta a los clientes la cantidad de muestra que necesitan. Esta información se almacena en la Base de datos	Se consulta por mail a los participantes la cantidad mínima de muestra necesaria	13/03/2023	5	1	5	Aceptarlo
	Algún cliente acreditado o no, no se entera de la realización de la ronda	Correo electrónico	3	2	6	Modificar la probabilidad	Se mantiene actualizada la base de datos y se hace una revisión de la misma previamente al inicio de la ronda	Se actualiza la base de datos FD-INTERLAB-37	26/06/2023	3	1	3	Aceptarlo
	La información de algún participante deja de ser confidencial	Correo electrónico	5	1	5	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Los códigos son generados por una persona de INTERLAB. Los archivos una vez enviados, son protegidos con contraseña	Se envían los códigos por mail y se protegen con contraseña, según el punto 6.4 del PO-INTERLAB-13	12/05/2023	5	1	5	Aceptarlo
	El participante completa erróneamente el número de muestra recibido	Planilla de resultados	5	2	10	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Se arma una tabla de códigos y número de muestra, a fin de chequear la información de la Planilla de resultados	Se chequea que el participante haya completado correctamente la información con la tabla Código/Número de muestra	02/06/2023	2	2	4	Aceptarlo
Ente regulador (DAA, Compras CNEA, Fundación, UTT)	La compra por expediente del polvo patrón se retrasa o anula	Compras CNEA	4	4	16	Cambiar las consecuencias	Se inicia la compra con la mayor antelación posible. En caso de no llegar a concretarse, se emplean los ítems disponibles o se le solicita al LADCU o CONUAR su préstamo	No fue necesario realizar la compra del MRC, fue provisto por el LADCU	01/04/2023	2	4	8	Aceptarlo
Organizaciones gremiales													

Tabla 4.8 Análisis de riesgo N-IU-02 (Clientes)

FO-INTERLAB-63 Rev.01

Proceso (Nota 1): Interlaboratorio N-IU-02

4.2 - Comprensión de las necesidades y expectativas de las partes interesadas

Partes interesadas que pueden ser pertinentes al sistema de gestión y sus requisitos

Partes interesadas internas (Notas 2, 3)	Riesgos (Nota 4)	Fuentes de información (Nota 1)	Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo (Nota 2)	Tratamiento	Descripción del tratamiento propuesto	Descripción del tratamiento	Fecha de implementación	Una vez tratado				
										Gravedad	Probabilidad	Nivel de Riesgo	Tratamiento	
Empleados (Personal INTERLAB)	No se envía la invitación para participar de la ronda a un cliente interesado	Legal/Procedimental	Correo electrónico	3	3	9	Modificar la probabilidad	Se realiza una lista de distribución en función de la Base de datos actualizada, la cual ha sido revisada previamente. Se envía mail institucional invitando a nuevos participantes	Se procede según tratamiento propuesto	may-23	3	1	3	Aceptarlo
	La documentación no se encuentra emitida para iniciar el desarrollo del PEA	Tecnológico	Personal INTERLAB	5	2	10	Modificar la probabilidad	Completar todos los campos posibles del FO-INTERLAB-04 antes del inicio de la ronda	Se procede según tratamiento propuesto	abr-23	5	1	5	Aceptarlo
	La revisión empleada en algún formulario enviado no es la vigente	Legal/Procedimental	Personal de INTERLAB	3	2	6	Eliminar la fuente	Antes de la emisión de cualquier documento se revisa su vigencia	Se procede según tratamiento propuesto	fecha de emisión de cada documento	2	1	2	Aceptarlo
	No es posible cumplir con el cronograma propuesto en el Programa	Personal	Experiencia previa	2	3	6	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Evitar o reducir las demoras por parte de INTERLAB	El personal de INTERLAB se compromete a evitar demoras.	inicio de planificación	2	2	4	Aceptarlo
	Se produce un error en el etiquetado de las muestras	Personal	Inspección visual	5	2	10	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Se realiza un doble chequeo	Se procede según el tratamiento propuesto	may-23	5	1	5	Aceptarlo
	No se cuenta con lugar adecuado destinado al almacenamiento de las muestras	Tecnológico	Personal INTERLAB	3	3	9	Compartir el riesgo	Se le solicita al laboratorio que prepara las muestras que las almacene hasta su distribución	Se procede según el tratamiento propuesto	may-23	1	3	3	Aceptarlo
	El Programa no se alinea con los requerimientos técnicos de los clientes	Tecnológico	Participantes	4	3	12	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Se realiza una Reunión de apertura a fin de conocer los mismos o se los consulta vía e-mail	Se procede según tratamiento propuesto	09/05/2023	4	1	4	Aceptarlo

Tabla 4.9 Análisis de riesgo N-IU-02 (Empleados)

FO-INTERLAB-63 Rev.01

Proceso (Nota 1): Interlaboratorio N-IU-02

4.2 - Comprensión de las necesidades y expectativas de las partes interesadas

Partes interesadas que pueden ser pertinentes al sistema de gestión y sus requisitos

											Una vez tratado			
	Se comenten errores en documentación debido a falta de revisión de pares	Personal	Personal de INTERLAB / Participantes	4	3	12	Retener el riesgo en base a una decisión informada	Para la emisión de documentos se debe realizar la revisión por al menos una persona, para ello se designan dos responsables	Se completa el FO-INTERLAB-04 con la designación de responsabilidades	01/04/2023	4	1	4	Aceptarlo
	La documentación no refleja lo realizado en el PEA (modificaciones en el cronograma, modificaciones en mediciones o replicados, entre otros.)	Tecnológico	Experiencia previa	5	3	15	Modificar la probabilidad	Se realiza una revisión de la misma antes del inicio del PEA, a fin de hacer los ajustes necesarios	Se usa el FO-INTERLAB-04 para la revisión de la documentación. Si hay modificaciones, se emiten nuevas revisiones de la documentación	antes del inicio del PEA	5	1	5	Aceptarlo
	El personal de INTERLAB no está disponible durante el desarrollo del PEA	Personal	Comunicación interna	4	3	12	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Se capacita a una o más personas de INTERLAB como Evaluador Estadístico y como Coordinador Operativo. Se asigna un subresponsable	Se asigna un subresponsable	09/05/2023	4	1	4	Aceptarlo
Directorio (Gerencia GESCAL, Departamento DCGC)	Falta de presupuesto para la compra de insumos (frascos, material volumétrico, polvo patrónetc)	Político	Reuniones INTERLAB	3	4	12	Modificar la probabilidad	Buscar clientes para este PEA u otro que paguen el servicio a un precio competitivo	Se cuenta con los insumos necesarios para el desarrollo del PEA	feb-23	3	2	6	Aceptarlo
	Debe cubrir el costo del transporte de las muestras	Económico	Correo electrónico	3	4	12	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo	Se le indica a los participantes que deben realizar el pago del traslado de las muestras	Se procede según tratamiento propuesto	09/05/2023	3	1	3	Aceptarlo

Nota 1: Se debe completar con el nombre o descripción del proceso en el que se están evaluando los riesgos.

Nota 2: El listado de partes interesadas es solamente indicativo. Pueden agregarse más partes o algunas de las indicadas pueden no ser pertinentes

Nota 3: Algunas de las partes interesadas, pueden dividirse en clases. Ej: Clientes: de PEA, de MR, etc.

Nota 4: Indicar los riesgos asociados a estas partes relacionadas al sistema de gestión

Nota 5: Indicar el tipo de fuente de información. Ej.: encuesta, estadística, contacto directo, etc.

Nota 6: Según la Matiz de riesgo. Ej.: Bajo, moderado o extremo.

Resultado	Acción recomendada
Rojo	Evitar el riesgo o reducir drásticamente el nivel riesgo
Verde	Aceptarlo
Amarillo	Eliminar la fuente
	Modificar la probabilidad
	Cambiar las consecuencias
	Compartir el riesgo
	Retener el riesgo en base a una de

Tabla 4.10 Análisis de riesgo N-IU-02 (Empleados y Directorio)

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el presente capítulo se muestran, en primer lugar, los Informes de homogeneidad y estabilidad. Luego se presentan los valores de los parámetros estadísticos: el valor asignado y su incertidumbre estándar, la desviación estándar del ejercicio, el z'-score y el En.

Finalmente, se detallan las conclusiones de este trabajo, se presentan los resultados de la Encuesta de satisfacción de los clientes y se plantean los próximos desarrollos relacionados a este Ensayo de Aptitud.

5.1 ENSAYOS SOBRE EL ÍTEM DE ENSAYO

De acuerdo a los requerimientos de la norma [2], se llevaron a cabo la prueba de homogeneidad, sobre las muestras que se entregarían a los participantes, y el prueba de estabilidad, sobre las contramuestras que se conservaron del ítem de ensayo N° 1.


5.1.1 Prueba de homogeneidad

La prueba de homogeneidad se llevó a cabo únicamente para el ítem de ensayo N° 1 dado que, como se mencionó en la sección 4.2.5.2, las pastillas combustibles (ítem de ensayo N° 2) se consideraron homogéneas, ya que provenían de un mismo lote de polvo.


El procedimiento para la establecer la homogeneidad del ítem de ensayo N° 1 fue explicado en la sección 4.2.5.1 de este trabajo. En el punto 5.7.1 del Anexo se listan los resultados de las mediciones llevadas a cabo por el laboratorio subcontratado para la evaluación de la homogeneidad, y a continuación se muestran los formularios de los Informes de homogeneidad con los resultados obtenidos para cada uno de los elementos evaluados (ver sección 4.2.5).

FO-INTERLAB-44-1 RV.03		INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD							Fecha de Actualización: 09/05/2023
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones		INFORME DE HOMOGENEIDAD							Página 1 de 2
		VALORES Y RESULTADOS							
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Cu									
Número g de muestras	8								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Promedio de la muestra \bar{x}_i	0,90000	0,87000	0,86000	0,87000	1,00000	0,95000	1,00000	1,00000	
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	1,80E-03	2,00E-04	2,00E-04	8,00E-04	0,00E+00	5,00E-03	0,00E+00	0,00E+00	
Varianza s_i^2	9,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	4,00E-04	0,00E+00	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	
Varianza de porciones w_i^2	0,0018	0,0002	0,0002	0,0008	0	0,005	0	0	
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,000976563	0,003751563	0,005076563	0,003751563	0,004726563	0,000351562	0,004726563		
\bar{x}	s_{sw}^2	s_s^2	s_w	s_s	Unidad				
0,93125	0,003837277	0,003337	0,001	0,053266094					
			0,031622777						
Criterio de Aceptación	3,818086884	0,3	1,14543	0					
Conclusión	La muestra se considera Homogenea								
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10	
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2	
Primera porción	0,93	0,86	0,85	0,85	1	0,9	1	1	
Segunda porción	0,87	0,88	0,87	0,89	1	1	1	1	

5.1 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Cobre

FO-INTERLAB-44-1 RV.03									
 <small>Ensayos de aptitud por comparaciones</small>	INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								Fecha de Actualización: 09/05/2023
	INFORME DE HOMOGENEIDAD								Página 1 de 2
	VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Cr									
Número g de muestras	8								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1,95000	1,90000	1,90000	1,90000	1,90000	2,20000	2,10000	2,15000	2,15000
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	5,00E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-02	5,00E-03	5,00E-03
Varianza s_i^2	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-02	2,50E-03	2,50E-03
Varianza de porciones w_i^2	0,005	0	0	0	0	0	0,02	0,005	0,005
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,006601563	0,017226563	0,017226563	0,017226563	0,028476563	0,004726563	0,014101563		
\bar{x}	$s_{s,w}^2$	s_x^2	s_w	s_s	Unidad				
2,03125	0,017271205	0,015084	0,004375	0,113561461					
			0,066143783						
Criterio de Aceptación	7,962406015	0,3	2,38872	0					
Conclusión	La muestra se considera Homogenea								
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10	
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2	
Primera porción	2	1,9	1,9	1,9	1,9	2,2	2	2,2	2,1
Segunda porción	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2,2	2,2	2,1	2,2

5.2 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Cromo

FO-INTERLAB-44-1 RV.03									
 <small>Ensayos de aptitud por comparaciones</small>	INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								Fecha de Actualización: 09/05/2023
	INFORME DE HOMOGENEIDAD								Página 1 de 2
	VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Fe									
Número g de muestras	8								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Promedio de la muestra \bar{x}_i	4,25000	4,10000	4,05000	4,15000	4,50000	4,45000	4,55000	4,55000	
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	5,00E-03	0,00E+00	5,00E-03	4,50E-02	2,00E-02	4,50E-02	4,50E-02	5,00E-03	
Varianza s_i^2	2,50E-03	0,00E+00	2,50E-03	2,25E-02	1,00E-02	2,25E-02	2,25E-02	2,50E-03	
Varianza de porciones w_i^2	0,005	0	0,005	0,045	0,02	0,045	0,045	0,005	
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,005625	0,050625	0,075625	0,030625	0,030625	0,015625	0,050625		
\bar{x}	$s_{s,w}^2$	s_x^2	s_w	s_s	Unidad				
4,32500	0,047678571	0,037054	0,02125	0,162568667					
			0,145773797						
Criterio de Aceptación	13,11027569	0,3	3,93308	0					
Conclusión	La muestra se considera Homogenea								
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10	
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2	
Primera porción	4,3	4,1	4	4	4,6	4,3	4,7	4,5	
Segunda porción	4,2	4,1	4,1	4,3	4,4	4,6	4,4	4,6	

5.3 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Hierro

FO-INTERLAB-44-1 RV.03								
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones								Fecha de Actualización: 09/05/2023
INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								
INFORME DE HOMOGENEIDAD								
VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Mn								Página 1 de 2
Número g de muestras	8							
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1	2	3	4	5	6	7	8
	0,92000	0,92000	0,91500	0,92000	1,10000	1,05000	1,05000	1,00000
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	8,00E-04	0,00E+00	1,25E-03	8,00E-04	0,00E+00	5,00E-03	5,00E-03	0,00E+00
Varianza s_i^2	4,00E-04	0,00E+00	6,25E-04	4,00E-04	0,00E+00	2,50E-03	2,50E-03	0,00E+00
Varianza de porciones w_i^2	0,0008	0	0,00125	0,0008	0	0,005	0,005	0
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,004144141	0,004144141	0,004812891	0,004144141	0,013369141	0,004306641	0,004306641	
\bar{x}	$s_{S,w}^2$	s_x^2	s_w	s_s	Unidad			
0,98438	0,006407087	0,005604	0,00160625	0,069288073				
			0,040078049					
Criterio de Aceptación	3,804093567	0,3	1,14123	0				
Conclusión	La muestra se considera Homogenea							
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2
Primera porción	0,94	0,92	0,89	0,9	1,1	1	1,1	1
Segunda porción	0,9	0,92	0,94	0,94	1,1	1,1	1	1

5.4 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Manganeso

FO-INTERLAB-44-1 RV.03								
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones								Fecha de Actualización: 09/05/2023
INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								
INFORME DE HOMOGENEIDAD								
VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Ni								Página 1 de 2
Número g de muestras	8							
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1	2	3	4	5	6	7	8
	3,80000	3,85000	3,80000	3,80000	4,40000	4,20000	4,30000	4,20000
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	2,00E-02	5,00E-03	2,00E-02	2,00E-02	0,00E+00	1,80E-01	8,00E-02	0,00E+00
Varianza s_i^2	1,00E-02	2,50E-03	1,00E-02	1,00E-02	0,00E+00	9,00E-02	4,00E-02	0,00E+00
Varianza de porciones w_i^2	0,02	0,005	0,02	0,02	0	0,18	0,08	0
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,059414063	0,037539063	0,059414063	0,059414063	0,126914063	0,024414063	0,065664062	
\bar{x}	$s_{S,w}^2$	s_x^2	s_w	s_s	Unidad			
4,04375	0,082137277	0,061825	0,040625	0,203745618				
			0,201556444					
Criterio de Aceptación	17,46282373	0,3	5,23885	0				
Conclusión	La muestra se considera Homogenea							
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2
Primera porción	3,9	3,8	3,7	3,7	4,4	3,9	4,5	4,2
Segunda porción	3,7	3,9	3,9	3,9	4,4	4,5	4,1	4,2

5.5 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Níquel

FO-INTERLAB-44-1 RV.03								
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones								Fecha de Actualización: 11/05/2023
INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								
INFORME DE HOMOGENEIDAD								
VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Pb								Página 1 de 2
Número g de muestras	8							
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1	2	3	4	5	6	7	8
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	1,00000	1,00000	0,97000	1,00000	1,10000	1,05000	1,10000	1,10000
Varianza s_i^2	0,00E+00	0,00E+00	1,80E-03	0,00E+00	0,00E+00	5,00E-03	0,00E+00	0,00E+00
Varianza de porciones w_i^2	0	0	0,0018	0	0	0,005	0	0
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,0016	0,0016	0,0049	0,0016	0,0036	0,0001	0,0036	
\bar{x}	s_{Sw}^2	s_x^2	s_w	s_s	Unidad			
1,04000	0,002853571	0,002429	0,00085	0,044761272				
	0,029154759							
Criterio de Aceptación	4,148913952	0,3	1,24467	0				
Conclusión	La muestra se considera Homogenea							
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2
Primera porción	1	1	0,94	1	1,1	1	1,1	1,1
Segunda porción	1	1	1	1	1,1	1,1	1,1	1,1

5.6 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Plomo

FO-INTERLAB-44-1 RV.03								
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones								Fecha de Actualización: 09/05/2023
INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD								
INFORME DE HOMOGENEIDAD								
VALORES Y RESULTADOS								
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: V								Página 1 de 2
Número g de muestras	8							
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1	2	3	4	5	6	7	8
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	0,80000	0,85000	0,80000	0,85000	0,90000	0,85000	0,95000	0,90000
Varianza s_i^2	0,00E+00	5,00E-03	0,00E+00	5,00E-03	0,00E+00	5,00E-03	5,00E-03	0,00E+00
Varianza de porciones w_i^2	0	0,005	0	0,005	0	0,005	0,005	0
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,00390625	0,00015625	0,00390625	0,00015625	0,00140625	0,00015625	0,00765625	
\bar{x}	s_{Sw}^2	s_x^2	s_w	s_s	Unidad			
0,86250	0,003727679	0,002478	0,0025	0,035038244				
	0,05							
Criterio de Aceptación	2,615914787	0,3	0,78477	0				
Conclusión	La muestra se considera Homogenea							
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2
Primera porción	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	1	0,9
Segunda porción	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

5.7 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Vanadio

FO-INTERLAB-44-1 RV.03									
INTERLAB CNEA Ensayos de aptitud por comparaciones									Fecha de Actualización: 11/05/2023
INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD									
INFORME DE HOMOGENEIDAD									
VALORES Y RESULTADOS									
INTERLABORATORIO: N-IU-02 Elemento: Zn									Página 1 de 2
Número g de muestras	8								
Promedio de la muestra \bar{x}_i	1	2	3	4	5	6	7	8	
	4,55000	4,25000	4,30000	4,25000	4,95000	4,75000	4,85000	4,75000	
$(x_k - \bar{x}_i)^2$	4,50E-02	5,00E-03	2,00E-02	5,00E-03	5,00E-03	2,45E-01	4,50E-02	5,00E-03	
Varianza s_i^2	2,25E-02	2,50E-03	1,00E-02	2,50E-03	2,50E-03	1,23E-01	2,25E-02	2,50E-03	
Varianza de porciones w_i^2	0,045	0,005	0,02	0,005	0,005	0,245	0,045	0,005	
$(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	0,000976562	0,109726563	0,079101562	0,109726563	0,135976563	0,028476563	0,072226562		
\bar{x}	$s_{S,W}^2$	s_x^2	s_w	s_s	Unidad				
4,58125	0,100039063	0,076602	0,046875	0,230573334					
			0,216506351						
Criterio de Aceptación	21,71992481	0,3	6,51598	0					
Conclusión	La muestra se considera Homogenea								
Identificación de la muestra	1	2	3	4	5	6	7	10	
Cantidad m replicas	2	2	2	2	2	2	2	2	
Primera porción	4,4	4,2	4,2	4,2	4,2	5	4,4	5	4,8
Segunda porción	4,7	4,3	4,4	4,4	4,3	4,9	5,1	4,7	4,7

5.8 Formulario correspondiente al Informe de homogeneidad del Zinc


En cada una de las tablas que se encuentran en la parte inferior de los formularios anteriores, puede observarse que se consideraron 8 (ocho) muestras para la evaluación de la homogeneidad. De las cuales:

- las 6 (seis) primeras corresponden a los participantes de la presente ronda (muestras de la N° 1 a la N° 6),
- una (muestra N° 7) es de un participante que no pudo llevar a cabo la medición durante el período asignado (la realizará posteriormente y se compararán sus resultados con los primeros),
- y la última (muestra N° 10) corresponde a la contramuestra que se conservó.


De acuerdo a lo obtenido en los Informes de homogeneidad mostrados, se pudo asegurar con evidencia objetiva que las muestras entregadas a cada uno de los participantes eran homogéneas.

5.1.2 Prueba de estabilidad

El prueba de estabilidad se llevó a cabo únicamente para el ítem de ensayo N° 1 ya que las pastillas combustibles se consideraron estables.

FO-INTERLAB-44-1 RV.03						
 Ensayos de aptitud por comparaciones	INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD				Fecha de Actualización: 30/06/2023	
	INFORME DE ESTABILIDAD VALORES Y RESULTADOS					
		INTERLABORATORIO: N-IU-02 Pb			Pagina 2 de 2	
Número de muestras						
Identificación de la muestr		Columna1				
Cantidad m réplicas		2				
Primera porción		1				
Segunda porción		1				
Tercer porción						
\bar{y}_1		\bar{y}_2		Unidad		Sesgo
1,04		1,000				0,04
Criterio de Aceptación		4,148913952		0,3		1,245 0
Conclusión		La muestra se considera Estable				

5.14 Formulario correspondiente al Informe de estabilidad del Plomo

FO-INTERLAB-44-1 RV.03						
 Ensayos de aptitud por comparaciones	INFORME DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD				Fecha de Actualización: 30/06/2023	
	INFORME DE ESTABILIDAD VALORES Y RESULTADOS					
		INTERLABORATORIO: N-IU-02 V			Pagina 2 de 2	
Número de muestras						
Identificación de la muestr		Columna1				
Cantidad m réplicas		2				
Primera porción		0,9				
Segunda porción		0,9				
Tercer porción						
\bar{y}_1		\bar{y}_2		Unidad		Sesgo
0,86		0,900				0,04
Criterio de Aceptación		2,615914787		0,3		0,785 0
Conclusión		La muestra se considera Estable				

5.15 Formulario correspondiente al Informe de estabilidad del Vanadio

ELEMENTO	VALOR ASIGNADO (x_{pt}) ($\mu\text{g/gU}$)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR ($u_{(x_{pt})}$) ($\mu\text{g/gU}$)	VALOR DEL MRC (x_{MRC}) ($\mu\text{g/gU}$)	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA ($U_{(x_{MRC})}$) (k=2) ($\mu\text{g/gU}$)
Aluminio (*)	104,30	16,80	98,4	1,7
Boro	2,10	0,03	2,3	0,3
Cadmio	2,31	0,24	2,4	0,1
Calcio	95,20	13,07	107	14
Cobre	24,01	1,95	25,6	2,5
Cromo	52,82	4,06	54,9	2,3
Hierro (*)	118,05	6,69	109,7	2,4
Magnesio (*)	55,78	10,14	50,8	1,3
Manganeso	25,40	1,94	27,4	2,4
Molibdeno	46,57	2,54	48,9	5
Níquel (*)	103,14	8,91	100,1	4,3
Plomo (*)	26,80	2,12	22,8	3,2
Vanadio	22,79	1,33	25,0	1,7
Zinc	111,00	11,08	112	11

Tabla 5. 1 Valores asignados y su incertidumbre estándar, y valores del MRC y su incertidumbre expandida

Nota (*): los valores asignados a estos elementos resultaron superiores a los del MRC

En la **Tabla 5.1** se observa que se obtuvieron, en algunos casos, valores asignados superiores a los indicados en el certificado del MRC. Esto se debió a que hubo participantes que midieron por exceso estas impurezas. Cada uno de ellos deberá analizar las posibles causas de esto y tomar los recaudos necesarios para evitarlo.

Por otra parte, como se mencionó en la sección 4.4.1.1 se llevó a cabo la validación de la asignación de valor por consenso mediante la determinación de los cocientes $\frac{x_{diff}}{u_{diff}}$ para cada una de las impurezas. Los valores calculados se muestran en la siguiente tabla:

ELEMENTO	x_{diff} ($\mu\text{g/gU}$)	u_{diff} ($\mu\text{g/gU}$)	$\frac{x_{diff}}{u_{diff}}$
Aluminio	5,90	16,83	0,35
Boro	-0,20	0,15	-1,30
Cadmio	-0,09	0,24	-0,37
Calcio	-11,80	14,82	-0,80
Cobre	-1,60	2,32	-0,69
Cromo	-2,08	4,22	-0,49
Hierro	8,35	6,80	1,23
Magnesio	4,98	10,17	0,49
Manganeso	-2,00	2,28	-0,88
Molibdeno	-2,33	3,56	-0,65
Níquel	3,04	9,17	0,33
Plomo	4,00	2,65	1,51
Vanadio	-2,22	1,58	-1,40
Zinc	-1,00	12,37	-0,08

Tabla 5. 2 Valores de x_{diff}/u_{diff} para la validación del valor asignado

Dado que para todos los elementos el cociente $\frac{x_{diff}}{u_{diff}}$ es menor a 2 (dos), esto sugiere que los métodos de medición de los participantes no generan un sesgo importante en los resultados que obtienen y que no se verá afectada la evaluación del desempeño de éstos.

5.2.2 Desviación estándar del ejercicio

Al igual que en el caso anterior, la determinación de este parámetro (s^*) sólo fue calculada para el ítem de ensayo N° 1. El procedimiento empleado para ello fue indicado en 4.4.2 y los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

ELEMENTO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s^*) ($\mu\text{g/gU}$)
Aluminio	23,28
Boro	0,05
Cadmio	0,33
Calcio	23,37
Cobre	3,82
Cromo	7,96
Hierro	13,11

Magnesio	14,06
Manganeso	3,80
Molibdeno	3,51
Níquel	17,46
Plomo	4,15
Vanadio	2,62
Zinc	21,72

Tabla 5. 3 Desviación estándar del ejercicio para cada una de las impurezas

5.3 RESULTADOS DE LA ESTIMACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS PARTICIPANTES

La estimación del desempeño de los participantes permitió evaluar la veracidad (sesgo) y la precisión de los resultados que obtuvieron en la caracterización del ítem de ensayo N° 1. Para ello se determinó el parámetro z'-score y el parámetro En, en cada caso. A continuación se presentan los valores obtenidos de cada uno de ellos.

5.3.1 Determinación del z'-score

Para la estimación del desempeño relacionado a la veracidad (sesgo) de los resultados obtenidos por los participantes, se procedió de acuerdo con lo señalado en la sección 4.4.3.1. Los valores de este parámetro se obtuvieron ingresando dichos resultados en el formulario correspondiente de INTERLAB.

En la **Tabla 5.4** se muestran los valores calculados para el parámetro z'-score para cada una de las impurezas determinadas por los participantes (P01, P02, ...P06).

ELEMENTO	z'-score					
	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Aluminio	0,00	No participa	-0,55	No participa	1,58	No participa
Boro	-1,87	No participa	0,00	No participa	0,55	No participa
Cadmio	0,00	No participa	-0,55	No participa	1,05	No participa
Calcio	-0,92	No participa	0,00	0,23	-1,11	1,22
Cobre	-0,23	0,93	-0,61	-1,13	1,13	0,23
Cromo	-0,36	0,80	-0,39	-1,30	1,06	0,36
Hierro	0,21	1,56	-0,21	-0,57	-1,39	0,34
Magnesio	0,93	No participa	-0,55	No participa	0,00	No participa
Manganeso	-0,46	0,84	-0,37	-1,26	0,95	0,37
Molibdeno	0,00	No participa	-0,55	No participa	3,29	No participa
Níquel	-0,45	0,86	-0,48	-1,02	1,00	0,45
Plomo	-0,49	0,90	-0,47	-1,37	0,56	0,47
Vanadio	0,03	0,41	-0,03	-1,00	1,84	-0,95
Zinc	-0,64	1,07	-0,33	-0,62	1,29	0,33

Tabla 5.4 Parámetro z'-score para cada una de las impurezas por participante

En la tabla anterior se destacan en color verde los resultados satisfactorios obtenidos por los participantes y en rojo aquellos que se consideran inaceptables y son una señal de acción para el participante. En los casos en los que se indica “No participa”, el laboratorio no informó resultados que permitan determinar este parámetro.

5.3.2 Determinación del E_n

Para la estimación del desempeño relacionado a la precisión de los resultados obtenidos por los participantes, se procedió de acuerdo a lo señalado en la sección 4.4.3.2. Los valores de este parámetro se obtuvieron ingresando dichos resultados en el formulario correspondiente de INTERLAB.

En la **Tabla 5.5** se muestran los valores calculados para el parámetro E_n para cada una de las impurezas determinadas por los participantes (P01, P02, ...P06).

ELEMENTO	En					
	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Aluminio	0,00	No participa	-0,45	No participa	1,35	No participa
Boro	-0,50	No participa	0,00	No participa	0,34	No participa
Cadmio	0,00	No participa	-0,43	No participa	0,90	No participa
Calcio	-0,91	No participa	0,00	0,22	-1,13	0,98
Cobre	-0,22	0,81	-0,59	-1,24	1,23	0,20
Cromo	-0,34	0,71	-0,37	-1,43	1,17	0,30
Hierro	0,17	1,23	-0,17	-0,61	-1,53	0,16
Magnesio	0,75	No participa	-0,46	No participa	0,00	No participa
Manganeso	-0,44	0,73	-0,35	-1,38	1,05	0,33
Molibdeno	0,00	No participa	-0,35	No participa	2,80	No participa
Níquel	-0,44	0,78	-0,47	-1,12	1,10	0,40
Plomo	-0,46	0,81	-0,45	-1,51	0,62	0,42
Vanadio	0,02	0,36	-0,02	-1,10	2,02	-0,69
Zinc	-0,65	0,99	-0,33	-0,68	1,41	0,31

Tabla 5. 5 Parámetro En para cada una de las impurezas por participante

En la tabla anterior se destacan en color verde los resultados satisfactorios obtenidos por los participantes y en rojo aquellos que se consideran inaceptables y son una señal de acción para el participante. En los casos en los que se indica “No participa”, el laboratorio no informó resultados que permitan determinar este parámetro.

5.4 CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo permitió cumplir con el objetivo principal planteado inicialmente: proveer a aquellos laboratorios pertenecientes a la CNEA que realizan determinaciones de impurezas en uranio, de una herramienta para la evaluación de su desempeño: un Ensayo de Aptitud.

Como se planteó en el Capítulo 3, luego de los resultados obtenidos en la primera ronda realizada en el año 2016, debían ser llevadas a cabo modificaciones en el ítem de ensayo y en su preparación que permitieran a los participantes cuantificar debidamente las impurezas en él, principalmente el Boro. En función de ello, el nuevo ítem de ensayo se desarrolló cuidando de evitar su contaminación durante la etapa de preparación del mismo. Asimismo, se diseñó a fin de evaluar, además de la medición de las impurezas, el proceso de obtención de la solución a medir. Para ello se desarrollaron dos ítems de ensayo, que fueron evaluados en distintas instancias, Parte 1 y Parte 2:

- El ítem de ensayo N° 1 fue preparado a partir de un material de referencia certificado por un laboratorio seleccionado. Se llevaron a cabo las pruebas de homogeneidad de las soluciones iniciales, que permitieron asegurar que las eluciones eran similares; pruebas de homogeneidad entre las muestras entregadas a los participantes, que verificaron que se entregaron muestras equivalentes a cada uno de ellos; y pruebas de estabilidad, que probaron que las muestras se mantenían estables a lo largo del desarrollo de la ronda.

Este ítem de ensayo únicamente permitía evaluar la cuantificación de impurezas que lleva a cabo cada laboratorio en su rutina de trabajo, ya que el proceso de obtención del eluido lo realizaba el laboratorio seleccionado para ello.

- El ítem de ensayo N° 2 constaba de pastillas combustibles de UO_2 sin Gadolinio que pertenecían a un mismo lote de fabricación y que fueron fabricadas a partir de un mismo lote de polvo, por lo que se consideraron homogéneas. Además, al tratarse de pastillas combustibles sinterizadas, pudieron ser consideradas estables.

Los participantes que ensayaron este ítem debían realizar todo el proceso de medición de impurezas, ya que debían llevar a cabo un tratamiento previo para la obtención de la solución a medir, en caso de que su procedimiento así lo requiriese (ver sección 4.3.2).de este modo, el ítem permitía la evaluación de la totalidad del proceso de medición de impurezas que llevan a cabo los laboratorios de CNEA.

En la evaluación del ítem de ensayo N° 1 los resultados obtenidos mostraron que los participantes lograron realizar mediciones satisfactorias. Esto se puso de manifiesto mediante la comparación del valor asignado con el del certificado del MRC, realizada en 4.4.1.1. Además, se verificó la veracidad (sesgo) de las mismas a través del cálculo del parámetro z' -score, y se observó que únicamente el participante P05 obtuvo un resultado no satisfactorio en la cuantificación del Molibdeno (**Tabla 5.4**). Además, se evaluó la precisión de estos resultados mediante la determinación del parámetro En , observándose que el participante P02 tuvo un resultado no satisfactorio en la medición del Hierro y los participantes P04 y P05 presentaron numerosos resultados no satisfactorios, en el primer caso, 6 (seis) de los 9 (nueve) elementos medidos y en el segundo, 10 (diez) de los 14 (catorce) elementos medidos (**Tabla 5.5**).

En esta instancia, cabe destacar que, dado el bajo sesgo entre el valor asignado y el del certificado del MRC, la preparación del ítem de ensayo N° 1 fue exitosa. Lo cual permitió al Laboratorio de Compuestos de Uranio validar su procedimiento de pretratamiento del material combustible.

En cuanto a la medición del ítem de ensayo N° 2, si bien ésta arrojó resultados dispares entre los participantes y no fue posible su evaluación estadística, puso en evidencia la necesidad de adecuar el ítem, ya que no fue posible establecer si las diferencias observadas eran debidas a inhomogeneidad del lote de pastillas combustibles o a dificultades en el proceso de obtención de la solución con impurezas por parte de los laboratorios. En 5.6 se detallan las modificaciones que se planifican llevar a cabo para la siguiente ronda de este Ensayo de Aptitud.

Por otra parte, en la Reunión de cierre del ejercicio se les recomendó a los participantes que obtuvieron resultados no satisfactorios que realizasen el análisis de las posibles causas y de las acciones correctivas que pudiesen requerir.

Finalmente, se destaca que, dados los cambios que fueron necesarios para el desarrollo de esta ronda, la alumna debió poner a punto la documentación asociada al Ensayo de Aptitud. Asimismo, las exigencias que se presentaron permitieron su formación como Evaluadora Estadística e iniciaron su formación como Coordinadora Técnica en el Ensayo de Aptitud para la determinación de impurezas de uranio.

5.5 ENCUESTA DE SATISFACCIÓN

De acuerdo lo que plantea la norma [1], INTERLAB, como proveedor de Ensayos de Aptitud, debe procurar obtener una retroalimentación de sus clientes. Para ello se realizó una encuesta de satisfacción entre los participantes de esta ronda de ensayo. En ella se evaluó lo siguiente:

- El ensayo de aptitud en general
- La atención recibida por el personal de INTERLAB
- El plazo de entrega del Informe Final
- El contenido del Informe Final
- El grado de satisfacción de sus expectativas

Para cada uno de estos aspectos el cliente podía indicar si su grado de satisfacción fue “excelente”, “muy bueno”, “bueno”, “regular” o “malo”. A partir de lo informado por ellos y considerando desde una puntuación de 5 (cinco) para la opción “excelente” hasta 1 (uno) para el caso “malo”, se obtuvo, en promedio, la siguiente puntuación en cada caso:

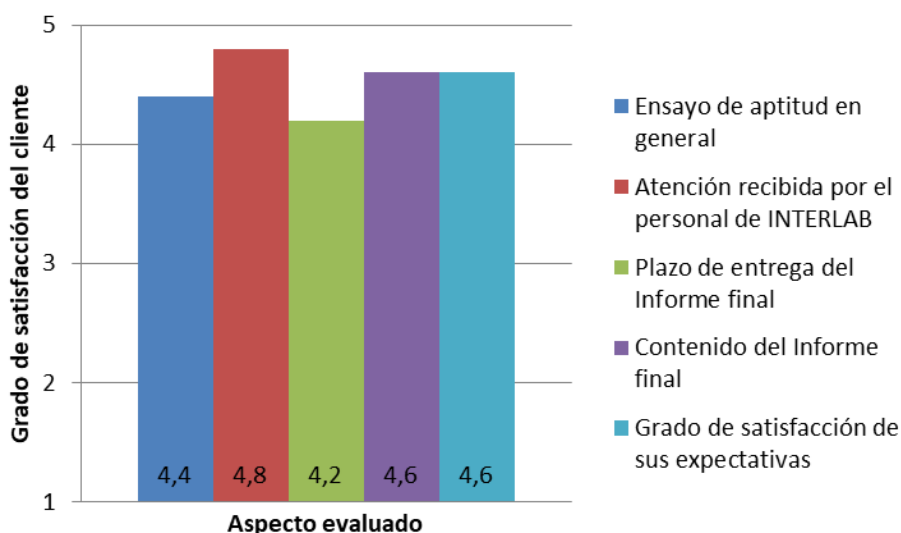


Figura 5.17 Grado de satisfacción de los participantes para cada uno de los aspectos evaluados

En función de lo observado en la **Figura 5.17** puede concluirse que el Ensayo de aptitud provisto ha resultado de utilidad para los laboratorios participantes, ya que se ha logrado satisfacer ampliamente sus necesidades y su grado de conformidad con el mismo resulta elevado.

5.6 PRÓXIMOS DESARROLLOS

Dado que no fue posible evaluar la totalidad del proceso de medición de impurezas que llevan a cabo los laboratorios de CNEA, según se indicó en 5.4, y que se desconocen las causas de las diferencias observadas en los resultados de los participantes al momento de medir el ítem de ensayo N° 2, se ha considerado la realización de una próxima ronda modificando este ítem.

La propuesta consiste en lo siguiente: homogeneizar una porción de polvo de UO₂ proveniente de un mismo lote y entregar a cada participante 2 g del mismo. De este modo, asegurar que las muestras entregadas son homogéneas y que, en caso de presentarse diferencias en los resultados que entreguen, los mismos serán debidos al proceso de obtención de la solución con impurezas, ya que se ha verificado que los participantes miden satisfactoriamente dichas soluciones (5.3.1).

Además, se cuenta con las soluciones de impurezas que obtuvieron 3 (tres) laboratorios en el tratamiento del ítem de ensayo N° 2. Las mismas se conservaron a fin de poder intercambiarlas con los demás participantes y verificar los resultados que obtuvieron los primeros.

Por lo tanto, la nueva ronda de este Ensayo de Aptitud constaría nuevamente de dos partes, en la Parte 1 se evaluaría la solución mencionada en el párrafo anterior y, en la Parte 2, se realizaría el tratamiento y cuantificación de impurezas sobre una porción de polvo de UO₂.

Finalmente, cabe destacar que todos los avances y estudios realizados servirán de base para el desarrollo de un material de referencia de impurezas de uranio para la CNEA. Insumo sumamente útil, necesario y oneroso.

5.7 ANEXO DEL CAPÍTULO

5.7.1 Datos para la evaluación de la homogeneidad

	INFORME DE ENSAYO Determinación de la Composición Química por TXRF	INFORME N°30/23 Página: 1 de 2
---	---	--

GERENCIA COMBUSTIBLES NUCLEARES
DEPARTAMENTO COMBUSTIBLES MOX
LABORATORIO CONTROL FÍSICO Y QUÍMICO
DIRECCIÓN DEL LABORATORIO: Av. Gral. Paz 1499 – (CP1650) Villa Maipú, San Martín - CAC
TE: 6772-7603/7433/7424 e-mail: pusitan@cnea.gov.ar

TIPO DE MUESTRA: Solución de eluido de material de referencia
CANTIDAD DE MUESTRAS: 10
IDENTIFICACIÓN ORIGINAL DE LAS MUESTRAS: Homogeneidad N°1 al N°10
IDENTIFICACIÓN POR EL LABORATORIO: 23071 al 23080, respectivamente
SOLICITANTE: M. Emilia Medina
DIRECCIÓN: INTERLAB, CNEA
FECHA DE RECEPCIÓN: 28/03/23
FECHA DE REALIZACIÓN DEL ENSAYO: 29/03/23 al 02/05/23

MÉTODO DE ANÁLISIS: Fluorescencia de Rayos X, dispersiva en energías por Reflexión Total.
INSTRUCCIÓN DE ENSAYO: IT-CNNQ-79

RESULTADOS:


Tabla 1: Ensayo de Homogeneidad, muestras N°1 al N°5 por duplicado.

	1 A (µg/ml)	1 B (µg/ml)	2 A (µg/ml)	2 B (µg/ml)	3 A (µg/ml)	3 B (µg/ml)	4 A (µg/ml)	4 B (µg/ml)	5 A (µg/ml)	5 B (µg/ml)
V	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Cr	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Mn	0,94 ± 0,09	0,90 ± 0,09	0,92 ± 0,09	0,92 ± 0,09	0,89 ± 0,09	0,94 ± 0,09	0,90 ± 0,09	0,94 ± 0,09	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Fe	4,3 ± 0,4	4,2 ± 0,4	4,1 ± 0,4	4,1 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,1 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,3 ± 0,4	4,6 ± 0,5	4,4 ± 0,4
Ni	3,9 ± 0,4	3,7 ± 0,4	3,8 ± 0,4	3,9 ± 0,4	3,7 ± 0,4	3,9 ± 0,4	3,7 ± 0,4	3,9 ± 0,4	4,4 ± 0,4	4,4 ± 0,4
Cu	0,93 ± 0,09	0,87 ± 0,09	0,86 ± 0,09	0,88 ± 0,09	0,85 ± 0,09	0,87 ± 0,09	0,85 ± 0,09	0,89 ± 0,09	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Zn	4,4 ± 0,4	4,7 ± 0,5	4,2 ± 0,4	4,3 ± 0,4	4,2 ± 0,4	4,4 ± 0,4	4,2 ± 0,4	4,3 ± 0,4	5,0 ± 0,5	4,9 ± 0,5
Pb	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,94 ± 0,09	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1

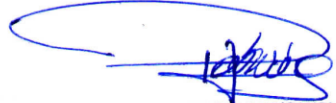
	INFORME DE ENSAYO Determinación de la Composición Química por TXRF	INFORME N°30/23 Página: 2 de 2
---	---	--

Tabla 2: Ensayo de Homogeneidad, muestras N°6 al N°10 por duplicado.

	6 A (µg/ml)	6 B (µg/ml)	7 A (µg/ml)	7 B (µg/ml)	8 A (µg/ml)	8 B (µg/ml)	9 A (µg/ml)	9 B (µg/ml)	10 A (µg/ml)	10 B (µg/ml)
V	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Cr	2,0 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Mn	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,91 ± 0,09	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Fe	4,3 ± 0,4	4,6 ± 0,5	4,7 ± 0,5	4,4 ± 0,4	4,7 ± 0,5	4,7 ± 0,5	4,1 ± 0,4	4,7 ± 0,5	4,5 ± 0,5	4,6 ± 0,5
Ni	3,9 ± 0,4	4,5 ± 0,5	4,5 ± 0,5	4,1 ± 0,4	4,4 ± 0,4	4,4 ± 0,4	3,7 ± 0,4	4,5 ± 0,5	4,2 ± 0,4	4,2 ± 0,4
Cu	0,90 ± 0,09	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,86 ± 0,09	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Zn	4,4 ± 0,4	5,1 ± 0,5	5,0 ± 0,5	4,7 ± 0,5	5,0 ± 0,5	5,0 ± 0,5	4,2 ± 0,4	5,0 ± 0,5	4,8 ± 0,5	4,7 ± 0,5
Pb	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,94 ± 0,09	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1


JESSICA A. GOLDFINGER
 LABORATORIO
 CONTROL FISICO Y QUIMICO

 Realizó / Analista


Ing. FABRICIO PUSITANELLA
 JEFE A/C
 DEPTO. COMBUSTIBLES MOX

 Aprobó / Jefe

Este informe no podrá ser reproducido parcialmente sin la autorización escrita del laboratorio.
 Los resultados consignados se refieren exclusivamente a la muestra identificada.

5.7.2 Datos para la evaluación de la estabilidad

	INFORME DE ENSAYO Determinación de la Composición Química por TXRF	INFORME N°40/23 Página: 1 de 1
---	---	--

GERENCIA COMBUSTIBLES NUCLEARES
DEPARTAMENTO COMBUSTIBLES MOX
LABORATORIO CONTROL FÍSICO Y QUÍMICO
DIRECCIÓN DEL LABORATORIO: Av. Gral. Paz 1499 – (CP1650) Villa Maipú, San Martín - CAC
TE: 6772-7603/7433/7424 e-mail: pusitan@cnea.gov.ar

TIPO DE MUESTRA: Solución de eluido de material de referencia y blanco
CANTIDAD DE MUESTRAS: 5
IDENTIFICACIÓN ORIGINAL DE LAS MUESTRAS: Estabilidad N°0 al N°4
IDENTIFICACIÓN POR EL LABORATORIO: 23119 al 23123, respectivamente
SOLICITANTE: M. Emilia Medina
DIRECCIÓN: INTERLAB, CNEA
FECHA DE RECEPCIÓN: 12/06/23
FECHA DE REALIZACIÓN DEL ENSAYO: 16/06/23 al 23/06/23

MÉTODO DE ANÁLISIS: Fluorescencia de Rayos X, dispersiva en energías por Reflexión Total.
INSTRUCCIÓN DE ENSAYO: IT-CNNQ-79

RESULTADOS:

Ensayo de Estabilidad Final, muestras N°0 al N°4 por duplicado.

	0 A (µg/ml)	0 B (µg/ml)	1 A (µg/ml)	1 B (µg/ml)	2 A (µg/ml)	2 B (µg/ml)	3 A (µg/ml)	3 B (µg/ml)	4 A (µg/ml)	4 B (µg/ml)
V	ND < 0,1	ND < 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Cr	ND < 0,1	ND < 0,1	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Mn	ND < 0,1	ND < 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Fe	ND < 0,1	ND < 0,1	4,2 ± 0,4	4,3 ± 0,4	0,34 ± 0,03	0,33 ± 0,03	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Ni	ND < 0,1	ND < 0,1	3,9 ± 0,4	4,0 ± 0,4	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Cu	ND < 0,1	ND < 0,1	0,89 ± 0,09	0,92 ± 0,09	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Zn	ND < 0,1	ND < 0,1	4,5 ± 0,5	4,4 ± 0,4	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1
Pb	ND < 0,1	ND < 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1	ND < 0,1

Nota: ND: no detectado. Límite de detección: 0,1 µg/ml.

JESSICA A. GOLDFINGER
LABORATORIO
CONTROL FÍSICO Y QUÍMICO


Realizó / Analista


Ing. FABRICIO PUSITANELLA
JEFE A/C
DEPTO. COMBUSTIBLES MOX
Aprobó / Jefe

Este informe no podrá ser reproducido parcialmente sin la autorización escrita del laboratorio.
Los resultados consignados se refieren exclusivamente a la muestra identificada.

5.7.3 Resultados de los participantes

5.7.3.1 Ítem de ensayo N° 1

ELEMENTO	P01		P02		P03		P04		P05		P06	
	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)
Aluminio	104,3	10			88,6	8,9			149,65	2,47		
Boro	1,994	0,2			2,10	0,21			2,131	0,061		
Cadmio	2,31	0,2			2,09	0,21			2,733	0,011		
Calcio	70,56	7,1			95,2	9,5	101,358	9,504	65,539	0,28	128	21
Cobre	23,01	2,3	28	3	21,4	2,1	19,141	0,391	28,832	0,396	25	3
Cromo	49,64	4,9	60	6	49,3	4,9	41,229	0,259	62,293	0,034	56	7
Estaño							14,121	4,170				
Hierro	121,1	12	141	13	115	12	109,716	3,045	97,612	0,279	123	28
Magnesio	71,90	7,2			46,3	4,6			55,778	0,229		
Manganeso	23,43	2,3	29	3	23,8	2,4	20,024	0,223	29,468	0,055	27	3
Molibdeno	46,57	4,7			44,2	4,4			60,818	0,462		
Níquel	94,27	9,4	120	12	93,7	9,4	83,128	1,050	122,71	0,340	112	13
Plomo	24,54	2,5	31	3	24,6	2,5	20,410	0,180	29,415	0,173	29	3
Sodio					92,3	9,2	335,441	39,957				
Vanadio	22,87	2,3	24	2	22,7	2,3	19,838	0,285	28,193	0,229	20	3
Zinc	95,38	9,5	137	14	103	10	95,985	0,640	142,36	0,396	119	14
Zirconio	77,7	7,7			83,3	8,3			120,788	0,128		

Las celdas vacías implica que el participante no ha informado un resultado.

5.7.3.2 Ítem de ensayo N° 2

ELEMENTO	P01		P03		P04		P05		P06	
	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)	Conc (ug/gU)	U (ug/gU)
Aluminio	11.1	2.2	9.8	1.5			65.8	2.61		
Boro	0.12	0.02	<0,25				0.007	0.01		
Cadmio			<0,25				0.0017	0.0001		
Calcio	12.7	3.8	4.8	0.7			4.97	0.06		
Carbono										
Cobalto	2.8	0.6	0.48	0.07			0.77	0.018		
Cromo	0.59	0.1	0.44	0.07			48.87	0.26		
Disproσιο			<0,25				<0,0002			
Europio			<0,25				<0,0002			
Gadolinio	0.04	0.01	<0,25				0.032	0.0002		
Hierro	4.47	0.89	2.6	0.4			5.96	0.15		
Magnesio	3.98	0.8	1.1	0.2			0.998	0.045		
Nitrógeno										
Níquel	0.32	0.06	0.58	0.09			22.53	0.42		
Samario			<0,25				<0,0002			
Silicio										
Torio							<0,062			

Las celdas vacías implica que el participante no ha informado un resultado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] IRAM-ISO/IEC 17043:2014 Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud.
- [2] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- [3] Trace impurity analysis in uranium oxide via hybrid quantification techniques-gravimetrics standard addition and isotope dilution mass spectrometry, *Rogers, K.T. et al*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 318, 685-694 (2018).
- [4] Rare Earth Element Determination in Uranium Ore Concentrates Using Online and Offline Chromatography Coupled to ICP-MS, *Bradley, V.C et al*, Minerals 10(1), 55 (2020).
- [5] Influence of Impurity Particles on the Fracture of UO₂, *Solomon, A.A.*, Journal of the American Ceramic Society, 55, 622-627 (1972).
- [6] The influence of AUC powder characteristics on UO₂ pellets, *Choi C.S. et al*, Journal of Nuclear Materials, 153, 148-155 (1988).
- [7] Correlation between UO₂ powder and pellet quality in PHWR fuel manufacturing, *Glodeanu, F., Spinzi, M. and Balan, V.*, Journal of Nuclear Materials, 153, 156-159 (1988).
- [8] Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Gopalkrishnan, M. et al*, Talanta, 44, 169-176 (1997).
- [9] Reference materials characterized for impurities in uranium matrices: An overview and re-evaluation of the NBL CRM 124 series, *Bürger, S. et al*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 279, 659-673 (2009).
- [10] Effect of additives (Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MgO) on diffusional release of ¹³³Xe from UO₂ fuels, *Kashibe, S., Une, K.*, Journal of Nuclear Materials, 254, 234-242 (1998).
- [11] Effects of additives on uranium dioxide fuel behavior, *Massih, A.R.*, Swedish Radiation Safety Authority, Report Number: 2014:21 ISSN 2000-0456 (2014).
- [12] Comparative chemical and structural analyses of two uranium dioxide fuel pellets, *Spano, T.L. et al*, Journal of Nuclear Materials, 518, 149-161 (2019).

- [13] UO₂ fuel pellet microstructure modification through impurity additions, *Radford, K.C. and Pope, J.M.*, Journal of Nuclear Materials, 116, 305-313 (1983).
- [14] Microstructure effects on fracture strength of UO₂ fuel pellets, *Oguma, M.*, Journal of Nuclear Science and Technology, 19 (12), 1005-1014 (1982).
- [15] Relation between density and porosity in sintered UO₂ pellets, *Ho Na, S., Kim, S.H. and Lee, Y.W.*, Journal of the Korean Nuclear Society, 34, 433-435 (2002).
- [16] The effect of grain size on the swelling and gas release properties of UO₂ during irradiation, *Turnbull, J.A.*, Journal of Nuclear Materials, 50, 62-68 (1974).
- [17] Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TFRX): una gran desconocida, *Fernández-Ruiz, R.*, Análisis Químico, 106 (1), 05-12 (2010).
- [18] Determinación de impurezas en eluidos de uranio por fluorescencia por rayos-x por reflexión total (TXRF), *Vázquez, C. et al* (1999).
- [19] Desarrollo de estrategias para el análisis con alta resolución en profundidad mediante LA-ICP-MS, *Gutiérrez González, A.*, Universidad de Oviedo, 12-17 (2014).
- [20] Determinations of impurities in uranium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) by the matrix matching method, *Oliveira Junior, O.P. and Sarkis, J.E.S.*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 254, 519-526 (2002).
- [21] Exploration of ICP platforms for measuring elemental impurities in uranium ore concentrates, *Manard, B.T. et al*, International Journal of Mass Spectrometry, 455, 116378 (2020).
- [22] Determination of rare earth elements in uranium ores by ICP-MS after total dissolution with NH₄F and matrix separation with TRU resin, *He, H. et al*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 332, 1909-1916 (2023).
- [23] ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, *Nölte, J.*, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-82364-2 (2021).
- [24] Análisis elemental con técnicas basadas en plasma: ICP-OES/MS y LIBS, *Aguirre, M.A., Hidalgo, M. and Canals, A.*, Publicia, ISBN: 978-3841683281 (2017).

